

# Biogéochimie et hydrologie d'une plage battue: la plage du Truc Vert: flux de matière dans les sédiments sableux intertidaux

Céline Charbonnier

### ► To cite this version:

Céline Charbonnier. Biogéochimie et hydrologie d'une plage battue : la plage du Truc Vert : flux de matière dans les sédiments sableux intertidaux. Sciences de la Terre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14916 . tel-00946913

### HAL Id: tel-00946913 https://theses.hal.science/tel-00946913

Submitted on 14 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

### PRÉSENTÉE A

# L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET ENVIRONNEMENT

Par Melle Céline CHARBONNIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Biogéochimie et Ecosystèmes

# Biogéochimie et hydrologie d'une plage battue :

## la plage du Truc Vert

Flux de matière dans les sédiments sableux intertidaux

Directeurs de recherche : P. Anschutz et P. Lecroart

Soutenue le 22 novembre 2013 à Talence (33)

Devant la commission d'examen composée de :

M. MORIN, Pascal M. VAN BEEK, Pieter Mme HOWA Hélène M. ATTEIA Olivier M. ANSCHUTZ Pierre M. LECROART Pascal Directeur de recherche CNRS – IPEV MCF HDR – Université Toulouse III Professeur, Université d'Angers Professeur, ENSEGID Bordeaux Professeur, Université Bordeaux 1 Professeur, Université Bordeaux 1

Rapporteur Rapporteur Présidente/Examinatrice Examinateur Directeur de thèse Directeur de thèse

### Résumé

L'étude biogéochimique des sédiments sableux perméables est un domaine nouveau : le rôle de ces environnements dans les cycles biogéochimiques a longtemps été négligé en raison de leur pauvreté en matière organique et de la complexité des processus transitoires s'y déroulant. Les plages sableuses sont en effet soumises à de nombreux forçages physiques, dont la marée, la houle et la connexion avec l'aquifère continental. Le processus d'advection y est le mode de transport dominant. De grands volumes d'eau de mer chargée en matière organique sont plus ou moins filtrés par les sédiments perméables intertidaux.

Le principal objectif de cette thèse était de caractériser les processus biogéochimiques induits par la recirculation de l'eau de mer et les apports d'eau douce dans la zone intertidale dans le cas d'une plage soumise à de fortes conditions hydrodynamiques : la plage du Truc Vert.

Un suivi saisonnier des propriétés physico-chimiques des eaux porales a montré que les processus de respiration aérobie interviennent en zone intertidale, dans la lentille de recirculation de l'eau de mer. A l'échelle du littoral aquitain, ces processus représentent un apport annuel de 610 tonnes de nitrate et de 4400 tonnes de carbone inorganique dissous pour l'océan côtier, soit l'équivalent des apports de la Leyre, un petit fleuve drainant un bassin versant de 2000 km<sup>2</sup> au sud-est du Bassin d'Arcachon.

La macrofaune benthique est dominée par les Crustacés. Ces individus sont caractéristiques de ces milieux complexes, qu'ils subissent mais ne contrôlent pas : la macrofaune benthique contribue faiblement aux processus de respiration aérobie. Seuls 2% du déficit en oxygène des eaux porales du bas de plage leur est attribué en moyenne : les flux biogéochimiques observés en zone intertidale sont donc majoritairement induits par les processus de respiration aérobie des micro-organismes présents dans le sédiment. Soutenus par l'apport régulier d'oxygène dissous dans le milieu poral à chaque marée, ces processus sont également contrôlés par la température et la variabilité des apports de matière organique.

Le déploiement de sondes autonomes dans le sédiment de la zone intertidale a également permis de préciser la variabilité à court terme des propriétés des eaux porales. L'extension de la lentille intertidale de recirculation de l'eau de mer est ainsi variable en fonction du marnage et les teneurs en oxygène mesurées en un point fixe de la plage varient légèrement en fonction de ce cycle. Ce travail a donc permis de démontrer que les processus de respiration aérobie varient principalement à l'échelle saisonnière. L'impact ponctuel et local des conditions météorologiques et de la houle a également été mis en évidence.

Nous avons démontré l'existence d'un estuaire souterrain sous la plage du Truc Vert. La dynamique de ce système a été explorée grâce à l'installation de piézomètres en haut de plage. L'apport d'eaux douces continentales représente une source supplémentaire de nitrate et de carbone inorganique dissous pour l'océan côtier. L'étude biogéochimique de la nappe phréatique en arrière dune indique l'existence d'un découplage entre le front salin et le front redox au sein de l'estuaire souterrain, ainsi que l'existence d'un intense dégazage de  $CO_2$  au niveau de la dune.

Les travaux réalisés durant cette thèse permettent de mieux comprendre les processus à l'œuvre dans les sédiments sableux des plages exposées et permettront ainsi le développement de modèles numériques complexes liant hydrologie et biogéochimie. Ils entraînent également de nombreuses perspectives à propos du rôle des plages sableuses à l'échelle locale (en cas de pollution par exemple) mais aussi sur les cycles biogéochimiques globaux, notamment en lien avec le réchauffement climatique et l'élévation du niveau marin (rejets de CO<sub>2</sub>, salinisation des aquifères côtiers).

Mots clés : biogéochimie ; sédiments perméables ; plages sableuses ; zone intertidale.

### Abstract

Biogeochemical studies in permeable sandy sediments are recent: the role of these environments in biogeochemical cycles was neglected because of their poverty in organic matter and the complexity of transient processes affecting them. Sandy beaches are subject to various physical forcings like tide, waves and connexion with continental groundwaters. Advection is the leading mode of transport. Huge volumes of organic matter-bearing seawater are potentially filtered by permeable intertial sediments.

The main objective of this study was to characterize biogeochemical processes induced by seawater recirculation and groundwater discharge in the intertidal zone of an exposed beach: the Truc Vert beach.

Seasonal monitoring of pore water properties showed that aerobic respiration processes occurred in the seawater recirculation plume. Extrapolated to the 240 km-long Aquitanian coast, these processes represent each year an annual release of 610 tons of nitrate and 4400 tons of dissolved inorganic carbon, i.e. the equivalent of the Leyre input, a small river draining a catchment area of 2000 km<sup>2</sup> at the southeast part of the Arcachon lagoon.

The benthic macrofauna is dominated by Crustaceans. These organisms have a low impact on biogeochemical cycles: the contribution of benthic macrofauna on oxygen deficits observed in the lower beach pore waters is insignificant (< 2%). Biogeochemical fluxes observed in the intertidal zone are mainly induced by the aerobic respiration of microorganisms living in the sediment. Supported by regular tidal inputs of dissolved oxygen on the pore space, these processes varied seasonnally with temperature and organic matter availability.

The deployment of autonomous probes into the sediment of the intertidal zone allowed us to clarify the short-term variability of pore water properties. Extension of the intertidal saline plume evolved with the tidal amplitude. Oxygen levels measured at a given point of the beach varied slightly with the lunar cycle. This work showed that aerobic respiration processes varied mainly at the seasonal scale. The local impact of weather and swell was also evidenced.

We showed the presence of a subterranean estuary in the Truc Vert beach and its dynamics was explored through the deployment of wells in the upper beach. The input of continental freshwater represents an additional source of nitrate and dissolved inorganic carbon in the coastal ocean. Chemical properties of the fresh groundwater located upstream the beach indicated a decoupling between the salinity gradient and the redox bareer within the subterranean estuary, as well as an intense  $CO_2$  degassing at the dune.

This study allows to better understand the processes occuring in sandy sediments of exposed beaches and will allow to develop complex numerical models linking hydrological and biogeochemical processes. This work also provides many perspectives on the role of sandy beaches, both locally (in case of pollution, for example) and on global biogeochemical cycles, especially in relation to global warming and sea-level rise ( $CO_2$  emissions and seawater intrusion in coastal aquifers).

Keywords : biogeochemistry ; permeable sediments ; sandy beaches ; intertidal zone.

Avant-propos

Cette thèse a bénéficié d'une bourse doctorale du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, et du soutien financier du programme ESTAFET (EC2CO – PNEC, 2012-2013) et du LABEX COTE.

#### Remerciements

Trois ans ont passé...trois années formidables sur la plage du Truc Vert, trois années où rien n'aurait été possible sans l'aide de nombreuses personnes, côté labo et côté famille...

Je tiens tout d'abord à remercier Antoine Grémare et Thierry Corrège, directeurs du laboratoire EPOC, ainsi que Xavier de Montaudouin, responsable de l'équipe ECOBIOC, qui ont toujours eu un mot gentil au long de ces trois ans et m'ont régulièrement encouragée. Merci à l'ensemble de l'équipe ECOBIOC, qui m'a toujours fait bon accueil et qui a participé au financement de plusieurs congrès où j'ai présenté mes résultats.

Je remercie également les membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et pour la discussion lors de la soutenance. J'ai pris énormément de plaisir à discuter avec vous, et vos remarques me seront d'une grande aide lors de la poursuite de ces travaux, notamment concernant la valorisation de certains résultats.

Un merci tout particulier aux personnes qui ont contribué étroitement à ce travail de thèse, jour après jour pendant trois ans, et qui sont devenues au fil du temps bien plus que des collègues : votre amitié est mon plus beau résultat de thèse !

Les mots sont trop faibles pour décrire le rôle de Pierre et Pascal tout au long de ces trois années (et même avant !). Je vous adresse donc un ENORME merci pour votre soutien : vous avez toujours été là quand j'en ai eu besoin, tout en me laissant libre de gérer mon travail à ma guise. Vous avez été des directeurs de thèse absolument géniaux, et j'ai énormément appris à votre contact, scientifiquement et humainement. Que de bons souvenirs passés ensemble... des congrès aux sorties sur le terrain en passant par les (nombreux) pots au labo : je garde un excellent souvenir de tous ces moments de complicité passés ensemble. Un « truc qui serait bien », c'est qu'on partage encore de nombreux instants comme ceux-là, autour d'une (ou deux) bière(s), qu'elles soient des bières de « bonne femme » ou non...

Un très grand merci également à mes deux taupes de compétition : Domi et Stéphane, qui ont été là sur quasiment toutes les missions de terrain. Je vous en ai fait pelleter du sable !! Je vous avais promis de faire le calcul, et bien c'est fait : en trois ans, vous avez remué environ 150 m<sup>3</sup> de sable, essentiellement du sable humide, soit environ 270 tonnes.... Bravo et Merci !!

Domi, merci encore une fois pour ton aide tout au long de ces trois ans, mais également lors de mes stages de M1 et M2. Tu as toujours été là pour me donner un coup de main quand il fallait, que ce soit sur le terrain ou au labo. Ta bonne humeur et ton humour légendaires sont également un bien précieux, et je n'oublierai jamais notre rituel du matin, le fameux café de 9h-9h15, en se racontant nos péripéties mutuelles... J'ai également un souvenir ému de nos soirées charentaises avec le reste de la bande, avec pizzas maison et baignade tardive... Je te souhaite le meilleur pour le futur, pour toi et pour ta charmante petite famille ; où que j'atterrisse dans les mois et années qui viennent, vous serez toujours les bienvenus ! Et viva la vaca libre !!!!

Stéphane, merci pour tout, pour ta bonne humeur et ton aide précieuse sur le terrain, même lors des missions en pleine tempête voire parfois de nuit ! Merci également pour les plaquettes de chocolat (indispensable en mission hivernale) et pour les dégustations de galettes bretonnes...

Un grand merci également à Bruno : tu m'as beaucoup appris pendant ces trois ans, et j'ai pris grand plaisir à travailler avec toi. Merci pour tes conseils et ton soutien, mais aussi pour nos cafés ultra-matinaux au labo et nos déjeuners sur le pouce (ou plutôt sur le bord du bureau). Je garde également un excellent souvenir de nos journées « TP M1 » sur le bassin, avec mes super démonstrations de «luge sur vase », sous le regard ébahi des étudiants... Je te souhaite énormément de bonheur dans ta nouvelle maison, dont le salon est extraordinairement bien peint !

Comment continuer cette partie remerciements sans parler d'Aurélia, ma « Miss Mourette » ? Un grand merci à toi, qui m'a (quasiment) tout appris, et qui a déterminé mon goût pour la biogéochimie. Merci infiniment pour ton amitié ! Je n'oublierai jamais notre super « road trip » le long du Saint Laurent, ni notre super week-end angevin dernièrement... en attendant impatiemment les prochaines aventures !! Que de chemin parcouru depuis la carotte longue de Cassy ... J'ai été particulièrement heureuse de bosser à nouveau avec toi sur les plages dans le cadre du projet ESTAFET : vive les méduses, et particulièrement la méduse à punch !!

Merci également aux autres angevins avec qui j'ai interagi pendant la thèse. Merci à Edouard (un gars louche...télescopique), pour son aide et sa bonne humeur sur le terrain, et surtout ses

blagues de haut niveau (promis, j'ai enlevé le « truc vert » sur mon écran). Merci également à Hélène, pour sa présidence lors de mon jury de thèse, mais aussi pour m'avoir embarquée sur les deux dernières missions PECH, c'était une expérience très enrichissante et j'ai adoré faire ce travail (malgré le mal de mer). Je garde aussi un souvenir particulièrement vivace de l'anniversaire d'Hélène, fêté dans une certaine soirée privée à Brest en parallèle du colloque Isobay, avec une star du 7eme art...

Merci également à Jennifer, angevine d'adoption, qui a fait sa thèse en même temps que moi sur nos petits amis les foraminifères... Après le Master en commun, on a démarré la thèse quasiment en même temps, thèse ponctuée de petits mails et de pauses cafés, pour une soutenance à 3 semaines d'écart... c'est beau !

Je tiens également à remercier Gwen, pour son expertise sur les données carbone : merci pour ton aide lors de l'apprentissage des manips et pour l'interprétation des données obtenues. Un très grand merci pour tes corrections sur le chapitre consacré à ces données.

Un grand merci également à Guy Bachelet et Nicolas Lavesque, qui m'ont fait découvrir le monde merveilleux des « bêbêtes ». Biologiste néophyte, j'ai pris beaucoup de plaisir à apprendre les bases du travail sur la macrofaune benthique : un grand merci donc pour votre aide, votre patience et votre pédagogie.

Je remercie également chaleureusement Bjorn Sundby, pour ses remarques pertinentes et ses précieux conseils, que ce soit en congrès ou lors de ses visites bordelaises. Merci beaucoup pour ton aide lors de la recherche de post-docs.

Merci également à toutes celles et ceux qui ont pris du temps pour m'apprendre de nouvelles manips: Mathieu Canton pour le NOD-POD; Pierre Polsenaere, Nicolas Savoye et Karine Charlier pour l'échantillonnage et la mesure du  $\delta^{13}$ C du DIC.

Merci aux personnes qui m'ont accueilli sur leur paillasse le temps de quelques manips : Cécile Bossy et Lionel Dutruch pour le manganèse et la cuisson de la vaisselle du DOC (avec un épisode épique donc on se souviendra longtemps) ; Line Bourasseau pour les analyses de chlorophylle.

Merci aussi à celles et ceux qui m'ont aidé ponctuellement, que ce soit sur le terrain ou au bureau : Sylvain Capo pour la compréhension des données DGPS ; Hubert Wennekes pour la résolution des problèmes informatiques (notamment mes combats avec l'imprimante poster) ; Sophie Ferreira, Jonathan Deborde et Romain Naturel pour leur aide sur le terrain ; Nicole Skovron et Brigitte Bordes pour leur aide avec la «paperasse»; Alexandra Coynel et Emmanuelle Ducassou pour leur confiance et leur aide pendant le monitorat.

Merci à mes « voisins » du deuxième étage couloir est pour leur bonne humeur quotidienne : Anne-Sophie, Bernard, Sabine, Henri... et bien évidemment, un immense merci aux copains thésards ou post-docs, pour les pauses café-thé-tisane et les fous rires, oh combien nécessaires quand les manips ne fonctionnent pas comme on le voudrait !!

Un grand merci donc aux trois Doudous (aussi appelées « le gang des routières ») : Laurie, la camarade « kryptonienne », pour nos levers de soleil sur le campus et les cafés ultra-matinaux ; Marie-Lisette, avec qui j'ai vécu des moments mémorables dans la vasouille de Germanan (y compris by night!) ; et Aurélie (Miss Lanoux), avec qui je partage le goût des musiques intellectuelles (attention, ça peut faire peur). Merci également à Sardinou le marseillais, Sam (ah, nos fameux mots fléchés post-déjeuner !), Elsa, les deux Marions (T. et R.), Loïc, Elsa, Mélanie W., ... et tous ceux que j'oublie (pardon).

Un grand merci aux différents stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Orianne, la première, qui a mis la barre tellement haute pour les suivants — je te souhaite beaucoup de bonheur pour ton poste à Luc-sur-Mer et te remercie encore pour ta gentillesse et ton enthousiasme ; Loris et Damien, les deux stagiaires ESTAFET, qui goûtent maintenant à leur tour les aventures de la thèse — je suis sûre que vous ferez un super boulot et j'espère pouvoir assister à votre soutenance dans... eh bien, un peu moins de trois ans maintenant ; Marie-Claude ; Victor ; Ludovic ; et les « Marie-Lise Boys » : Florian, Aymeric et Jonathan.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma famille, à qui je dédie ce manuscrit. Un grand merci à Charles, mon conjoint, qui m'a encouragé et supporté durant ces trois années de thèse :

merci pour ton soutien sans faille et merci d'avoir quasiment tout géré à la maison pendant la dernière année de la thèse (t'es un super cuistot !). Merci également d'être prêt à me suivre au bout du monde si nécessaire pour la nouvelle aventure qui s'offre à nous : celle du post-doc...

Un immense merci à mes parents, pour leur soutien inconditionnel depuis le début de mes études, et leur aide tout au long de la thèse (merci Papa pour tout le matériel que je t'ai piqué pour bricoler des trucs pour mes manips, pour l'hébergement lors des missions nocturnes et pour la surveillance des sondes in situ). Votre amour est ma plus grande force.

## Table des matières

| Résumé<br>Abstract<br>Remerciements                        | 3<br>4<br>6 |
|--|-------------|
| CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE                         | 13          |
| A. Contexte scientifique                                   | 15          |
| 1. Les plages sableuses, un écosystème unique              | 15          |
| 2. Introduction à la biogéochimie benthique                | 16          |
| 3. Biogéochimie des sédiments sableux perméables           | 18          |
| B. Problématique générale de la thèse et organisation      | du          |
| mémoire  | 21          |
| 1. Problématique de la thèse                               | 21          |
| 2. Organisation du mémoire                                 | 23          |
| C. Présentation du site d'étude                            | 25          |
|  |             |
| CHAPITRE II : VARIABILITE SAISONNIERE I                    | DES         |
| CARACTERISTIQUES BENTHIQUES DE LA PLAGE                    | DU          |
| TRUC VERT  | 27          |
| A Respiration aérobie et flux d'éléments biogènes associés | 29          |
| Résumé   | 29<br>90    |
| Abstract   | 29<br>30    |
| 1 Introduction   | 30          |
| 2 Materials and methods                                    |             |
| 2.1 Study area   |             |
| 2.2. Sampling  |             |
| 3. Results.  | 34          |
| 3.1. Topography  |             |
| 3.2. Water chemistry                                       | 36          |
| 1. Surface seawater  | 36          |
| 2. Pore waters   | 38          |
| 3.3. Leaching of sands                                     | 41          |
| 4. Discussion  | 43          |
| 4.1. Hydrology of the beach                                | 43          |
| 4.2. The Truc Vert beach as an efficient heterotr          | ophic       |
| environment  | 44          |
| 4.3. Seasonal variability of aerobic respiration           | 40          |
| 4.4. Op-scaling  | 40          |
| 5. Conclusions   | 49          |
| Conclusion   | 49          |
| Colletusion  |             |
| B. Dynamique de la matière organique dissoute              | 51          |
| 1. Introduction  | 51          |
| 2. Matériel et méthodes                                    | 53          |

| A. Forcage de l          | a maré                        | e sur les ten                         | eurs en                               | oxygène                               | e dissous                               | 117         |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|-------------|
| MAREE                    | • •                           |                                       |                                       |                                       |   | 117         |
| PORALES                  | Α                             | L'ECHEL                               | LE                                    | DES                                   | CYCLES                                  | DE          |
| LA VARIA                 | BIL IT                        | E DES                                 | PROP                                  | RIETE                                 | S DES                                   | EATIX       |
| CHAPITRE                 | III : R                       | OLE DES                               | FORC                                  | AGES                                  | EXTERNE                                 | S SUR       |
| 5. Conclus               | ion                           | •••••                                 | •••••                                 |                                       | •••••                                   | 115         |
| 4.4. I                   | remier s                      | ignalement de l                       | urydice r                             | <i>iayiori</i> hor                    | 's zone iberique.                       | 113<br>118  |
| 4.3.                     | diiet d'un                    | e tempete hivei                       | naie                                  | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |   | 112         |
| la biogeochimie des      | eaux por                      | ales                                  | ·····                                 | ••••                                  | •••••                                   |             |
| 4.2.                     | variabilit                    | e spatio-tempoi                       | elle de la                            | macrofau                              | ne benthique et                         | t lien avec |
| Truc Vert                | $V_{oni} = 1 \cdot 1^{\circ}$ | 6 an ati                              |                                       | C-                                    | no horthi                               |             |
| 4.1. (                   | Jaractéris                    | stiques générale                      | es de la m                            | acrotaune                             | benthique de la                         | a plage du  |
| 4. Discussi              | on                            | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | e                                     | ·····                                   |             |
| 3.3.                     | Structure                     | au peuplement                         | •••••                                 | •••••                                 |   | 107         |
| 3.2.                     | Diomasse                      | du normlare - 4                       | •••••                                 | •••••                                 | ••••••                                  | 106         |
| 3.1.                     | Abondanc                      | e                                     |                                       | • • • • • • • • • • • • • • • • • •   | ••••••                                  | 101         |
| 3. Résulta               | ts                            | •••••                                 |                                       |                                       |   | 101         |
| 2.3.                     | Analyse n                     | nulti-variée                          | ••••                                  | •••••                                 | •••••                                   | 101         |
| 2.2.                     | Analyse d                     | le la faune                           |                                       |                                       | •••••                                   | 101         |
| 2.1. ]                   | uchantillo                    | nnage                                 | •••••                                 |                                       |   |             |
| 2. Matérie               | I et méth                     | odes                                  | •••••                                 | •••••                                 |   |             |
| 1. Introdu               |                               |                                       | • • • • • • • • • • • • • • •         | •••••                                 | •••••                                   |             |
| D. $\bigcirc$ aracterisa |                               | ia macroiau                           | he benti                              | inque                                 | •••••                                   |             |
| D. Comostánica           | tion de                       | la magnefarr                          | no ho+1                               | ione                                  |   | 00          |
| o. Con                   | Jusion                        |                                       | •••••                                 | •••••                                 |   |             |
| 4.3. A                   | Aspects qu                    | uantitatiis et fli                    | ix de carb                            | one                                   | •••••                                   | 95<br>02    |
| 4.2.                     | ⊥es origin<br>Aspecta =       | es au DIC par t                       | raçage 180<br>18 de cort              | topique                               | •••••                                   |             |
| 4.1.1                    | Jynamiqu                      | ie du carbone da                      | ans la zon                            | e intertida                           | ule                                     |             |
| 4. Disc                  | ussion                        | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 1                                     |                                       | 1.                                      | 84          |
| 3.3.<br>₄ ⊐:             | rraction ]                    | particulaire                          | •••••                                 | •••••                                 |   | 84          |
| 3.2.                     | Eaux inte                     | erstitielles                          | •••••                                 | •••••                                 |   |             |
| 3.1.                     | Eau de m                      | er de surface                         | •••••                                 | • • • • • • • • • • • • • • • • • •   |   |             |
| 3. Kesu                  | Itats                         | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | • • • • • • • • • • • • • • •         | ••••                                  | • |             |
| 2.2.<br>• • • • 2        | Analyses.                     |                                       | •••••                                 | •••••                                 |   |             |
| 2.1.                     | Echantille                    | onnage                                |                                       | •••••                                 |   |             |
| 2. Maté                  | riel et m                     | ethodes                               | •••••                                 | •••••                                 |   |             |
| 1. Intro                 | duction                       |                                       | • • • • • • • • • • • • • • • • • •   | •••••                                 |   |             |
| C. Dynamique             | du carb                       | oone dans le                          | s sédime                              | ents sab                              | leux intertid                           | aux71       |
| o. Conci                 | usion                         | •••••                                 | •••••                                 | •••••                                 |   |             |
| 4.0.<br>5 Corol          |                               | e la matiere org                      | anique di                             | ssoure                                | • |             |
| 4.2.                     | Variabilit                    | e saisonniere                         |                                       | ·····                                 |   | 60          |
| 4.1.                     | Dynamiqu                      | ie des composés                       | organiqu                              | es dissous                            | en zone interti                         | dale60      |
| 4. Discu                 | ssion                         |                                       | ••••••                                |                                       |   | 60          |
| 3.3.                     | Rapports                      | élémentaires et                       | contribut                             | ion de la f                           | raction organiq                         | ue59        |
| 3.2.                     | Eaux inte                     | rstitielles                           |                                       |                                       |   | 55          |
| 3.1.                     | Eau de m                      | er de surface                         |                                       |                                       |   | 54          |
| 3. Résult                | ats                           |                                       |                                       |                                       |   | 54          |
| 2.2. 4                   | Analyses.                     | -                                     | •••••                                 |                                       |   | 53          |
| 2.1.1                    | Echantille                    | nnage                                 |                                       |                                       |   | 53          |

| Résumé   | 119                                    |
|--|--|
| Abstract   | 120                                    |
| 1. Introduction  | 121                                    |
| 2. Materials and methods   | 123                                    |
| 2.1. Study area  | 123                                    |
| 2.2. Field experiments   |  |
| 3. Results   |  |
| 3.1. Topography  |  |
| 3.2. Probe data  | 126                                    |
| 3.3. Oxygen variations along the cross-shore profile               |  |
| 3.4. Oxygen variations in the lower beach during a spri            | ng-neap tidal                          |
| cycle  |  |
| 3.5. Oxygen variations at the tidal scale                          |  |
| 4. Discussion  | 190                                    |
| 4. Discussion.   | 132                                    |
| 4.1. Oxygen optodes $\cdot$ a tool for in situ oxygen measurements | in an exposed                          |
| A 2 Cross-shore variations : in situ respiration process with      | 1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1. |
| saline nlume   | 132                                    |
| 4.3. Seasonal pattern of respiration process.                      |  |
| 4.4. Influence of tidal amplitude                                  |  |
| 4.5. Influence of tides and waves at short-time scale              | 136                                    |
| 4.6. Local pore water circulation cells                            | 138                                    |
| 4.7. Conclusion : combining biogeochemical processes and phy       | rsical                                 |
| forcing  | 138                                    |
| Acknowledgements   | 139                                    |
| Conclusion   | 140                                    |
|  |  |
| B. Variabilité de la température et de la salinité                 | 141                                    |
| Résumé   | 141                                    |
| Abstract   | 142                                    |
| 1. Introduction  | 143                                    |
| 2. Materials and methods   | 144                                    |
| 2.1. Study site  |  |
| 2.2. Field experiments and samplings                               | 144                                    |
| 3. Results and discussion  | 146                                    |
| 4. Conclusions   | 151                                    |
| Acknowledgements   | 151                                    |
| Conclusion   | 152                                    |
|  |  |
| C. Dynamique de l'estuaire souterrain                              |  |
| 1 Introduction   | 153                                    |
| 2 Matériel et méthodes   | 155                                    |
| 2.1. Echantillonnage   |  |
| 2.2. Analyses  |  |
| 3. Résultats   |  |
| 3.1. Mesures in situ   |  |
| 3.2. Chimie des eaux interstitielles du haut de plage              |  |
| 1. Mesures quotidiennes à basse mer                                |  |
| 2. Profils cross-shore des caractéristiques des eaux               | interstitielles                        |
| pour deux situations de marée contrastées vives-eaux               | et mortes-                             |
| eaux   |  |

| <ol> <li>Mesures « haute fréquence » sur un cycle de marée</li> <li>Chimie des eaux douces continentales en arrière-dune</li> <li>Chimie des eaux interstitielles saumâtres du bas de plage</li> <li>Discussion</li> </ol> | 167<br>169<br>169<br>170 |
|--|--------------------------|
| 4. 1. Velidité des megures   | 170                      |
| 4.1. Valiance des mesures  | 170                      |
| 4.2. Trydrologie   | 171                      |
| 4.4 Chimie des pôles « eau douce »   | 175                      |
| 5 Conclusion   | 177                      |
| 0. Concrusion  |                          |
| CHAPITRE IV: SYNTHESE GENERALE   | $\mathbf{ET}$            |
| PERSPECTIVES   | 179                      |
|  |                          |
| 1. Les apports de ce travail de recherche  | 181                      |
| 2. Les perspectives amenées par ce travail de recherche  |                          |
| 3. Bilan   | 194                      |
| Références bibliographiques  | 195                      |
| ANNEXES  | 217                      |
| Annexe 1 : Les méthodes d'analyse  | 219                      |
| Annexe 2: Détail des données biogéochimiques des eaux de mar   | do surfaco               |
| de la plage du Truc Vert acquises de Février 2011 à  | Novembre                 |
| 2019   | 9/3                      |
| Annava 2: Détail des dennées hiszáschimiques des saux interest   | itiallaa da              |
| Annexe 5 · Detail des données biogéochimiques des éaux intersi   | Norsonahaa               |
| la plage du Truc vert acquises de revrier 2011 à .   | Novembre                 |
|  |                          |
| Annexe 4 · Detail des prelevements de macro-organismes b   | enthiques                |
| effectués sur la plage du Truc Vert pendant l'année 2011   |                          |
| Annexe 5 : Détail des données biogéochimiques des eaux interst   | titielles et             |
| souterraines prélevées lors de la mission ESTAFET 3 (Janvier-Mars 201  | 13)277                   |
| Annexe 6 : Missions, communications et publications scientifiques  | s287                     |

# Chapitre I : Introduction générale

Partie I.A : Contexte scientifique

Partie I.B: Problématique de la thèse et organisation du mémoire

Partie I.C: Présentation du site d'étude

### 1. Les plages sableuses : un écosystème unique

L'accélération de la croissance démographique et le développement économique observés au cours des deux derniers siècles a des répercussions fortes sur les écosystèmes du monde entier, notamment via la destruction des habitats naturels et la surconsommation des ressources. Densément peuplées, les zones côtières sont particulièrement affectées par cette pression anthropique grandissante (Roberts and Hawkins, 1999). De plus, les changements climatiques globaux constituent une menace supplémentaires pour les écosystèmes côtiers, notamment via l'augmentation du niveau marin (Jones et al., 2007; Schlacher et al., 2008).

Les plages sableuses, qui représentent un tiers des littoraux mondiaux (McManus, 2000), sont d'autant plus vulnérables aux perturbations anthropiques qu'elles subissent de nombreuses perturbations naturelles liées à la marée, à la houle ou aux tempêtes.

Paradoxalement, la réponse de ces milieux aux modifications environnementales majeures en cours ou à venir est très mal connue en raison de la complexité des processus transitoires qui s'y déroulent (processus physiques, biologiques, géochimiques). La majorité de la population mondiale vivant à proximité des côtes, la mise en place d'une stratégie de développement durable basée sur une parfaite connaissance des processus agissant dans ces environnements est pourtant nécessaire pour appréhender et gérer ces changements environnementaux (Schlacher et al., 2008 ; Defeo et al., 2009).

Face à ces enjeux, de nombreux travaux scientifiques se sont focalisés sur les zones côtières durant la dernière décennie. Concernant les plages, la majorité des études réalisées a porté sur la dynamique sédimentaire de ces systèmes, les problèmes d'érosion littorale étant majeurs au niveau des côtes sableuses. Les plages battues sont particulièrement concernées par cette menace, car elles sont le lieu d'intenses mouvements de sable principalement induits par les conditions de houle (Wright and Short, 1984). La dynamique des structures morphologiques des plages sableuses, telles les barres, les baïnes, les bermes, etc ..., est ainsi largement documentée dans la littérature (Michel and Howa, 1994; Michel and Howa, 1999; Castelle et al., 2007; Bonneton et al., 2010; Sénéchal et al., 2011; Almar et al., 2012; Tissier et al., 2012).

En revanche, les aspects écologiques sont plus rarement étudiés (James, 2000; Micaleff and Williams, 2002). Toutefois, depuis quelques années, de plus en plus de biologistes côtiers s'intéressent à ces environnements et révèlent leur importance en tant qu'écosystèmes (Schlacher et al., 2006). Une plage sableuse peut en effet abriter des centaines d'espèces d'invertébrés millimétriques non perceptibles à l'œil nu mais essentiels au fonctionnement de l'écosystème côtier (Armonies and Reise, 2000). Les plages sableuses jouent également une fonction écologique unique via la filtration de larges volumes d'eau de mer (McLachlan and Brown, 2006) et via leur rôle de sites de nidification et d'alimentation pour certaines espèces de tortues et d'oiseaux marins menacés d'extinction (Burger, 1991; Rumbold et al., 2001). Cette reconnaissance tardive des plages en tant qu'écosystèmes à part entière provient largement de la forte dynamique qui régit ces milieux et de la prédominance des forçages physiques. Ces caractéristiques ont également limité la réalisation d'études biogéochimiques dans ces environnements, considérés chimiquement inertes durant de nombreuses décennies. Les sédiments côtiers ont pourtant un rôle crucial dans les cycles biogéochimiques globaux des éléments biogènes, notamment le cycle du carbone : la compréhension du fonctionnement biogéochimique des sédiments côtiers, y compris les sables intertidaux des plages, constitue donc un enjeu essentiel.

### 2. Introduction à la biogéochimie benthique

Les sédiments ont un rôle majeur dans les cycles globaux des éléments chimiques, particulièrement en zone côtière. Les processus de respiration et de recyclage de l'azote représentent ainsi plus de 80% de l'activité métabolique totale des sédiments peu profonds (Middelburg and Soetaert, 2004).

Les sédiments sont des zones affectées par d'intenses changements minéralogiques, chimiques et biologiques (Berner, 1980). L'ensemble de ces processus définit le terme de « diagenèse précoce » qui permet un recyclage efficace de la matière organique dans le compartiment benthique (Froelich et al., 1979 ; Berner, 1980). Cette minéralisation des composés organiques s'effectue par des processus bactériens pouvant être aérobies ou anaérobies, et basés sur l'utilisation des oxydants disponibles dans les eaux porales (aussi appelées eaux interstitielles) ou les particules constituant le sédiment. Différents accepteurs d'électrons peuvent ainsi être utilisés pour oxyder la matière organique, et leur utilisation se fait de manière préférentielle en fonction de la quantité d'énergie libre fournie lors des réactions d'oxydo-réduction (Tab.1) (Stumm and Morgan, 1996).

Un modèle conceptuel se traduisant par la succession verticale des réactions redox a ainsi été établi par Froelich et al. (1979) : le premier oxydant utilisé dans les premiers mm ou cm du sédiment est l'oxygène, suivi par la réduction des nitrates, des oxydes de manganèse puis de fer, des sulfates puis enfin du dioxyde de carbone via des processus de méthanogenèse. Les produits de ces réactions peuvent à leur tour être utilisés dans différentes réactions chimiques, dites secondaires, liées ou non à la minéralisation de la matière organique (Tab.1).

Le modèle conceptuel de zonation verticale des réactions diagénétiques est communément admis pour les environnements quasi-stationnaires, constitués de sédiments cohésifs immergés en permanence, telles les vases des plateaux continentaux (Anschutz et al., 2000 ; Chaillou, 2003 ; Jahnke et al., 2005).

Cependant, nombre d'écosystèmes naturels ne correspondent pas à ces critères, avec des sédiments pouvant être affectés par différents évènements perturbateurs, comme la bioturbation (Aller, 1982; Aller, 1994) ou les décharges sédimentaires (Anschutz et al., 2002; Deflandre et al., 2002). Les réactions redox observées ne correspondent alors pas forcément à la séquence verticale décrite précédemment, et des réactions alternatives peuvent avoir lieu, comme par exemple la production de nitrates ou de  $N_2$  via la réduction des oxydes de manganèse par l'ammonium (Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000).

Les sédiments côtiers sont particulièrement affectés par les forçages externes pouvant mener à un état transitoire : la bioturbation de la faune benthique, abondante en zone littorale ; les changements brutaux de température, de luminosité et d'humidité induits par les cycles d'immersion-émersion liés à la marée ; les changements rapides de température et de salinité liés à la météorologie ; ou encore l'action des courants de fond liés aux marées ou aux tempêtes. Tous ces facteurs varient dans le temps et l'espace, tout comme la quantité et la qualité de la matière organique parvenant au sédiment : les sédiments côtiers sont donc généralement caractérisés par une forte hétérogénéité (Jahnke, 1985).

| Réactions | primaires |
|-----------|-----------|
| ittations | prinan vo |

| <b>Oxydation de la Matière Organique (MO) par l'oxygène</b><br>138 O <sub>2</sub> + MO + 18 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\rightarrow$ 124 CO <sub>2</sub> + 16 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 122 H <sub>2</sub> O + | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | Δ <b>Gº (kJ/mol)</b><br>-479                                      |  |
|--|--|---|--|
| <b>Dénitrification</b><br>94.4 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + MO → 52.2 N <sub>2</sub> + 13.6 CO <sub>2</sub> + 84.8 H <sub>2</sub> O + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | + 92.4 HCO <sub>3</sub> -  | -453  |  |
| Oxydation par les oxydes de manganèse<br>236 $MnO_2 + MO + 104 H_2O + 364 CO_2 \rightarrow 236 Mn^{2+} + 470 He$   | $CO_3^- + HPO_4^{-2-} + 8 N_2$   | -349  |  |
| Oxydation par les oxydes de fer<br>424 $\text{FeO}_3 + \text{MO} + 104 \text{ H}_2\text{O} + 740 \text{ CO}_2 \rightarrow 424 \text{ Fe}^{2+} + 846 \text{ HCO}^{-}$   | $D_3^- + HPO_4^{-2-} + 16 \text{ NH}_3$  | -114  |  |
| Oxydation par les sulfates<br>53 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + MO $\rightarrow$ 53 HS <sup>-</sup> + 39 CO <sub>2</sub> + 39 H <sub>2</sub> O + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 67 H                                | $1CO_3^- + 16 \text{ NH}_4^+$  | -77   |  |
| Méthanogenèse<br>MO → 53 CH <sub>4</sub> + 53 CO <sub>2</sub> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 16 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   |  | -30   |  |
| Réactions secondaires  |  |   |  |
| Nitrification<br>$NH_4^+ + 3/2 O_2 \rightarrow NO_2^- + 2 H^+ + H_2O$<br>$NO_2^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_3^-$   | Oxydation des sulfures<br>$H_2S + 2 O_2 + 2 HCO_3 \rightarrow SO_4^{2-} + 2 CO_2 + 2 H_2S + 4 CO_2 + 2 Fe(OH)_3 \rightarrow S + Fe^{2+} + 4 CO_2 + 2 Fe(OH)_3 + 2 Fe(OH)_3 \rightarrow S + Fe^{2+} + 2 Fe(OH)_3 + 2 Fe(OH)_3 \rightarrow S + Fe^{2+} + 2 Fe(OH)_3 + 2 Fe(OH)_3 \rightarrow S + Fe^{2+} + 2 Fe^{$ | + 2 H <sub>2</sub> O<br>+ HCO <sub>3</sub> - + 2 H <sub>2</sub> O |  |

 $NO_2 + 72O_2 \rightarrow NO_3 + 2H^+ + H_2O_2$  $H_2S + 4 CO_2 + MnO_2 \rightarrow S + Mn^{2+} + 2 HCO_3^{-1}$ Oxydation de Mn<sup>2+</sup> Oxydation de Fe2+  $2 \text{ Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ MnO}_2 + 4 \text{ H}^+$  $4 \text{ Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{ H}^+$  $4 \text{ Mn}^{2+} + O_2 + 6 \text{ H}_2 O \rightarrow 4 \text{ MnOOH} + 8 \text{ H}^+$  $5 \text{ Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ Fe}(\text{OH})_3 + 9 \text{ H}^+ + \frac{1}{2} \text{ N}_2$  $5 \text{ Mn}^{2+} + 2 \text{ NO}_3^- + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ MnO}_2 + \text{N}_2 + 8 \text{ H}^+$  $Fe^{2+} + MnOOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + Mn^{2+}$  $10 \text{ Mn}^{2+} + 2 \text{ NO}_{3^{-}} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{ MnOOH} + \text{N}_2 + 18 \text{ H}^+$  $2 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}^+$ Oxydation du méthane Précipitation du fer et des sulfures  $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$  $Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2 H^+$  $CH_4^7 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^{-} + HS^{-} + 2H_2O$  $2 \text{ FeS} + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ 

Anammox NH<sub>4</sub><sup>+</sup> +NO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $\rightarrow$  N<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O + Processus d'adsorption/désorption, de dissolution/précipitation (ex : CaCO<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>)

Tableau 1: Réactions primaires d'oxydation de la matière organique, établies selon Froelich et al. (1979) pour les sédiments marins.  $\Delta G^{\circ}$  représente la quantité d'énergie libre standard libérée pour une mole de carbone organique de type sucrose (CH<sub>2</sub>O) à pH 7. Les équations sont établies suivant la stoechiométrie proposée par Redfield et al. (1963) pour la matière organique marine: 106C:16N:1P. Réactions secondaires de réoxydation des espèces réduites lors de la dégradation de la matière organique (Van Cappellen and Wang, 1996). Repris d'après Hyacinthe et al., 2001, Chaillou (2003), Deborde (2007) et Mouret (2009).

Ces sédiments ont cependant un rôle important dans l'écosystème littoral, notamment via le recyclage des éléments biogènes (N, P) réalisé lors des réactions diagénétiques: ils peuvent soutenir la production biologique ou au contraire initier ou amplifier des phénomènes d'eutrophisation. Ce processus se traduit par un enrichissement des eaux de surface en éléments nutritifs, entraînant une dégradation de la qualité environnementale, avec le développement de blooms d'algues parfois toxiques et le déclin d'autres espèces biologiques (Duarte, 1995; Hemminga, 1998).

Ces dernières années, de nombreuses études se sont donc portées sur le rôle des sédiments en zone côtière, notamment en termes de processus redox et de flux biogéochimiques à l'interface eau-sédiment (Burdige, 2011 et références incluses). Il a ainsi été montré que les littoraux, bien que représentant seulement 10% de la surface de l'océan, enfouissent plus de 80% de la matière organique marine et reçoivent 90% des particules exportées par les fleuves (Gibbs, 1981; Wollast, 1991; Wollast, 1998). Le fonctionnement benthique de divers environnements côtiers a ainsi été étudié, tels que les deltas (Alongi et al., 1999), les lagunes (Anschutz et al., 2007; Deborde, 2007; Delgard, 2013), les marais salants (Kostka and Luther, 1994; Magenheimer et al., 1996; Gribsholt and Kristensen, 2002), les estuaires (Middelburg et al., 1996; Rocha, 1998; Mortimer et al., 1999; Kaldy, 2006; Lillebo et al., 2006), ou encore les mangroves (Otero et al., 2006).

Cependant, de nombreuses inconnues subsistent sur le fonctionnement biogéochimique de certains types de sédiments côtiers, tels les sédiments sableux perméables (Rocha, 2008).

### 3. Biogéochimie des sédiments sableux perméables

Bien que recouvrant la majeure partie du plateau continental et des plages (Emery, 1968; Middelburg and Soetaert, 2004), les sédiments sableux perméables ont longtemps été négligés dans les études biogéochimiques en raison de plusieurs blocages conceptuels levés très récemment. En effet, l'importance biogéochimique d'un sédiment a longtemps été assimilée à la quantité de matière organique qu'il contient. Or, Boudreau et al. (2001) suggèrent que la faible concentration en matière organique observée dans les sédiments perméables serait la conséquence directe de processus d'oxydation efficaces liés aux flux advectifs d'eau existants dans ces environnements, et ouvrent ainsi la voie à l'étude biogéochimique des sédiments sableux.

Une autre raison du retard pris dans l'étude de ces sédiments est liée à la complexité des processus transitoires (physiques, biologiques et géochimiques) affectant ces milieux. Les sédiments côtiers sont ainsi soumis à des forçages externes cycliques (marées, alternance jour/nuit, cycle saisonnier) qui induisent des changements à différentes échelles de temps et d'espace de la nature et de l'intensité des flux biogéochimiques entre le compartiment benthique et la colonne d'eau océanique. Dans les sédiments sableux ces forçages peuvent induire des gradients de charge hydraulique, faisant de l'advection le mode de transport dominant : le concept de zonation verticale des réactions diagénétiques présenté précédemment ne s'applique donc pas (Emerson and Hedges, 2003).

A cette difficulté conceptuelle s'ajoute une difficulté technique dans la mise en œuvre d'outils de mesure sur le terrain, particulièrement dans la zone intertidale des plages exposées, soumises à une très forte hydrodynamique. Les études existantes sur la biogéochimie des sédiments perméables concernent ainsi majoritairement des sables situés en zone subtidale ou sur des platiers intertidaux abrités (De Beer et al., 2005 ; Jahnke et al., 2005 ; Janssen et al., 2005 ; Werner et al., 2006 ; Cook et al., 2007 ; Delgard et al., 2012) ou bien résultent d'expériences ex situ menées en laboratoires (Huettel and Gust, 1992 ; Ziebis et al., 1996 ; D'Andrea et al., 2002 ; Precht et al., 2004 ; Santos et al., 2012 ; Zetsche et al., 2012).

Ces études ont permis de mettre en évidence l'efficacité des processus de minéralisation de la matière organique existant dans les sédiments perméables (Huettel et al., 2003; Jahnke et al., 2005; Rocha, 2008). Les flux biogéochimiques associés doivent donc être pris en compte dans les cycles biogéochimiques globaux (Shum and Sundby, 1996; Rush et al., 2006; Rocha, 2008; Anschutz et al., 2009; Riedel et al., 2011). Les sables intertidaux ont un

rôle particulier dans la dynamique des éléments biogènes en zone côtière (Rusch et al., 2000; De Beer et al., 2005; Grunwald et al., 2010): sous l'action de la marée, les plages sableuses agissent en effet comme des bioréacteurs dans lesquels la matière organique est efficacement minéralisée (Anschutz et al., 2009).

De plus, situés à l'interface continent-océan, ces environnements peuvent être affectés par des transferts d'eau et de composés dissous en provenance du continent. Le mélange entre les eaux douces continentales et les eaux marines s'effectue au niveau d'un estuaire souterrain, où s'observe un gradient de salinité et un front redox (Moore, 1999). Observées dans le monde entier, ces décharges d'eaux souterraines (SGD, pour « Submarine Groundwater Discharge ») ont un rôle important dans le cycle de l'eau et dans les cycles biogéochimiques globaux d'éléments tels que le carbone, l'azote ou le phosphore (Slomp and Van Cappellen, 2004 ; Moore, 2006 ; Swarzenski et al., 2006).

Parmi les littoraux sableux, les plages soumises à l'action de la marée représentent environ 20% des littoraux mondiaux (Masselink and Kroon, 2009) : il est donc essentiel de caractériser et de quantifier les processus et les flux biogéochimiques affectant ces environnements, et en particulier ceux affectés par un intense forçage tidal. Si des résultats prometteurs ont été obtenus récemment à l'aide de modélisations numériques (Robinson et al., 2007 ; Xin et al., 2010 ; Bakhtyar et al., 2012 ; Chassagne et al., 2012 ; Abarca et al., 2013), des données de terrain sont toutefois nécessaires pour mieux comprendre le rôle des zones intertidales des plages sableuses dans les cycles biogéochimiques globaux et leur impact éventuel sur l'écosystème côtier. Ces études participent également au développement des modèles en leur apportant des informations essentielles permettant d'affiner par exemple le choix des paramètres et des conditions aux limites.

# Partie I.B : Problématique générale de la thèse et organisation du mémoire

### 1. Problématique de la thèse

Les plages sableuses soumises au forçage de la marée ont longtemps été considérées comme des « déserts biogéochimiques » du fait de leur apparente pauvreté en matière organique. Toutefois, les sédiments perméables qui les composent filtrent d'importants volumes d'eau de mer (McLachlan et al., 1985) : l'oxygène, la matière organique et les composés redox contenus dans cette eau entrent donc dans le milieu poral lors de la marée montante.

La circulation de ces eaux porales marines dans la zone intertidale est dirigée principalement par les oscillations de la marée, l'intensité de la houle et la topographie de la plage, et détermine les flux de matériel entrant et sortant du sédiment (Robinson et al., 2007; Xin et al., 2010; Chassagne et al., 2012). Ces forçages hydrodynamiques induisent la formation d'une lentille superficielle d'eau interstitielle salée dans la zone intertidale, reposant sur des eaux porales moins denses (Fig.1).



Figure 1: Schéma général de la circulation des eaux porales d'une plage sableuse soumise au forçage de la marée. Les flèches blanches représentent les flux majeurs : (1) décharge d'eau douce continentale, (2) recirculation de l'eau de mer induite par les gradients de densité et (3) recirculation de l'eau de mer induite par l'oscillation tidale, la houle et la topographie de la plage, formant la lentille d'eau salée. Modifié d'après Robinson et al. (2007) et Abarca et al. (2013).

Différents travaux de modélisation montrent l'évolution des flux d'eau entrant ou sortant du sédiment au cours d'un cycle de marée (Chassagne et al., 2012; Abarca et al., 2013) : dès le début de la marée descendante (ou jusant), les vecteurs de vitesse sont orientés vers l'océan et le sédiment commence à se vider de son eau interstitielle. Cette vidange se traduit par des ruissellements d'eau en bas de plage, juste au-dessus de la zone de déferlement des vagues, dont l'intensité et la localisation varient au cours du cycle de marée. Lors de la marée montante (ou flot), les flux d'eau se réorientent en direction du continent et l'eau de mer pénètre dans la partie insaturée en eau du sédiment (Fig.2).



Figure 2 : Evolution des vecteurs de vitesse des flux d'eau dans la zone intertidale de la plage, obtenue par modélisation (Chassagne et al., 2012).

Le principal objectif de cette thèse est de caractériser les processus biogéochimiques induit par la circulation de l'eau de mer dans la zone intertidale d'une plage soumise à un intense forçage tidal. Un site d'étude adéquat a donc été choisi dans ce but : la plage du Truc Vert, soumise à un intense forçage tidal et à de fortes conditions énergétiques.

Une première étude réalisée sur ce site a montré que des processus de respiration aérobie intervenaient au cours du trajet des eaux interstitielles dans la lentille superficielle d'eau salée (Anschutz et al., 2009). Toutefois, ce travail a été réalisé sur une courte période de temps et en hiver : un suivi saisonnier de la chimie des eaux interstitielles de la zone intertidale de la plage du Truc Vert a été mis en place sur deux ans (2011-2012) dans le cadre de cette thèse afin d'explorer la variabilité temporelle de la nature et de l'intensité des processus en jeu. De plus ces processus de minéralisation de la matière organique constituent un maillon important dans les cycles biogéochimiques des éléments biogènes (C, N, P) : les sédiments perméables intertidaux sont-ils une source ou un puits d'éléments biogènes pour l'océan côtier ? Quelle est l'intensité des flux d'éléments dissous entre la zone intertidale et l'océan ?

Pour répondre à ces questions, une vaste gamme de paramètres a été étudiée. Les composés organiques ou inorganiques du carbone, de l'azote et du phosphore ont ainsi été régulièrement mesurés dans les eaux porales de la zone intertidale, le long de profils cross-shore allant du haut de plage vers le bas de plage. Ces résultats ont permis d'obtenir une vue d'ensemble satisfaisante du fonctionnement biogéochimique de la cellule de circulation de l'eau de mer en zone intertidale. Le rôle de différents facteurs sur les propriétés des eaux interstitielles a également été pris en compte. A une échelle de temps saisonnière, l'impact potentiel de la macrofaune benthique sur la chimie des eaux porales a ainsi été abordé grâce à des prélèvements effectués régulièrement tout au long de l'année 2011. A une échelle de temps plus courte, le rôle de la marée comme forçage de la circulation des eaux porales dans le sédiment a également été étudié en détail grâce au déploiement in situ de sondes autonomes mesurant conjointement les paramètres physico-chimiques des eaux (température, salinité, saturation en oxygène) et le signal de marée (charge hydraulique). L'exploitation de ces données in situ a également permis d'étudier l'impact ponctuel et local des conditions météorologiques sur les propriétés des eaux porales.

Enfin, le suivi saisonnier réalisé a montré que la plage du Truc Vert, bien que peu impactée par des décharges d'eau douce continentale, présente toutefois des eaux légèrement dessalées en bas de plage, à la limite de la lentille intertidale de circulation de l'eau de mer. Si ces eaux souterraines continentales n'influent pas directement sur les processus internes de la lentille superficielle de circulation de l'eau de mer, elles peuvent cependant représenter une source supplémentaire d'éléments biogènes pour l'océan côtier (Slomp and Van Cappellen, 2004). Une mission de terrain dédiée à cette problématique a ainsi eu lieu au début de l'année 2013 et a permis de caractériser la dynamique hydrologique et biogéochimique de l'estuaire souterrain de la plage du Truc Vert. L'ensemble de ces travaux de thèse a été financé par les projets MOBISEA et ESTAFET en réponse aux appels d'offre INSU-EC2CO-PNEC et DRIL respectivement (PI P. Lecroart) et par une bourse de thèse financée par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche.

### 2. Organisation du mémoire

Ce **premier chapitre introductif** présente une brève description des acquis en biogéochimie benthique, la problématique et l'intérêt de l'étude des sédiments sableux perméables. Il est important de prendre en compte le fait que l'étude biogéochimique de ces environnements a longtemps été négligée en raison de différents blocages conceptuels levés récemment. La compréhension des processus biogéochimiques dans les sédiments intertidaux des plages sableuses exposées a longtemps souffert de l'absence de données de terrain. L'objectif de cette thèse est de combler ce manque et de caractériser les processus et les flux biogéochimiques associés à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments perméables intertidaux d'une plage sableuse soumise à un hydrodynamisme intense avec pour site atelier la plage du Truc Vert.

La suite du mémoire s'organise en deux chapitres.

Le <u>chapitre II</u> concerne la variabilité saisonnière des caractéristiques chimiques des eaux interstitielles des sédiments intertidaux de la plage du Truc Vert. Il est divisé en plusieurs parties : la partie (II-A) se base sur l'évolution saisonnière des concentrations en éléments biogènes (C, O, N, P) des eaux porales lors d'un suivi réalisé entre Février 2011 et Novembre 2012. Ces résultats ont permis de mettre en évidence l'existence de processus aérobies de dégradation de la matière organique dans la zone intertidale et de quantifier les flux d'éléments biogènes associés à ces processus de respiration.

La partie (II-B) présente les concentrations en éléments organiques dissous (carbone, azote, phosphore) mesurées dans les eaux de surface et les eaux porales au cours du suivi saisonnier. Les données obtenues, bien qu'assez hétérogènes, montrent toutefois l'existence d'un gradient de concentration entre le haut de plage et le bas de plage et suggèrent une origine essentiellement marine de la matière organique minéralisée dans les sédiments intertidaux de la plage du Truc Vert.

La partie (II-C) aborde plus particulièrement l'étude du cycle du carbone dans la zone intertidale de la plage du Truc Vert, avec des mesures saisonnières d'alcalinité totale, de carbone organique dissous et de  $\delta^{13}$ C du carbone inorganique dissous. Les concentrations de ce dernier ainsi que la pression partielle en CO<sub>2</sub> ont également été calculées à partir des données obtenues et des mesures in situ de pH, température et salinité. Ce jeu de données a permis de mettre en évidence l'enrichissement en CO<sub>2</sub> des eaux interstitielles au cours de leur transit dans le sédiment intertidal et donc de nous interroger sur le rôle des plages sableuses dans le cycle global du carbone.

La dernière partie (II-D) présente les caractéristiques et l'évolution saisonnière de la macrofaune benthique présente sur le site du Truc Vert. En effet, des macro-organismes sont présents sur notre site d'étude bien qu'en faible abondance. Leur potentiel impact sur la chimie des eaux interstitielles, notamment sur la teneur en oxygène, a été estimé à partir de leur biomasse.

Le <u>chapitre III</u> présente les variations à l'échelle des cycles de marée des propriétés des eaux porales de la plage du Truc Vert.

La partie (III-A) de ce chapitre détaille, sur la base des données de sondes autonomes déployées in situ en zone intertidale, l'évolution des teneurs en oxygène des eaux interstitielles en lien avec le déplacement de la lentille intertidale d'eaux porales marines en réponse au forçage tidal s'exerçant à l'échelle journalière (marée haute/marée basse) et lunaire (vives-eaux/morteseaux).

La partie (III-B) explore les variations de température et de salinité observées sur les enregistrements de ces sondes en lien avec la météorologie du site d'étude. Des gradients locaux de densité ont ainsi été mis en évidence dans les eaux interstitielles, générant probablement des sous-cellules de circulation de l'eau de mer dans le sédiment intertidal.

La dernière partie (III-C) traite d'un aspect complémentaire à la recirculation de l'eau de mer dans la zone intertidale : la décharge d'eaux douces continentales, également source d'éléments biogènes pour l'océan côtier. Un échantillonnage spécial a ainsi été mis en œuvre pour étudier l'estuaire souterrain présent sur la plage du Truc Vert, et plus particulièrement sa dynamique en fonction des cycles de marée. Le continuum nappe superficielle continentale-gradient de salinité-eau de mer a été exploré, mettant en évidence le découplage du front redox et du gradient de salinité dans l'estuaire souterrain.

Enfin, ce manuscrit conclut sur le <u>bilan</u> des principaux résultats obtenus durant cette thèse, notamment en termes de flux d'éléments biogènes entre la zone intertidale de la plage et l'océan côtier, et sur les perspectives découlant de ce travail de thèse.

## Partie I.C : Présentation du site d'étude

Le littoral aquitain est une côte sableuse longue d'environ 240 km, comprise entre l'embouchure de la Gironde et celle de l'Adour et seulement interrompue par les passes du Bassin d'Arcachon, système complexe de chenaux et de bancs de sable (Cayocca, 2001). Bordé par de hautes dunes d'origine éolienne, le littoral aquitain est majoritairement constitué de plages sableuses à double barre soumises à de fortes conditions hydrodynamiques (Castelle et al., 2007).

Située à environ 10 km au nord de la pointe sableuse du Cap Ferret (Fig.3), la plage du Truc Vert est représentative de ces plages battues et est préservée des perturbations anthropiques en raison de conditions d'accès limitées.



Figure 3 : Localisation et photographie de la plage du Truc Vert.

Le sédiment constituant la zone intertidale de la plage du Truc Vert est composé de sables siliceux moyens à grossiers, avec une granulométrie moyenne allant de  $300 \text{ à } 400 \text{ } \mu\text{m}$  (Pedreros et al., 1996).

La marée, de type semi-diurne, est caractérisée par un régime meso à macrotidal, avec un marnage moyen de 3,2 m pouvant atteindre les 5 m pendant les marées de vives-eaux. La houle, en provenance majoritairement de l'ouest ou du nord-ouest, est caractérisée par une fréquence moyenne de 8 s et une amplitude moyenne de 1,5 m pouvant atteindre des valeurs supérieures à 10 m pendant les tempêtes hivernales (Butel et al., 2002). Cette houle est très énergétique et induit l'existence d'une dérive littorale importante, orientée vers le sud et déplaçant environ 700 000 m<sup>3</sup> de sédiment par an à l'échelle de la plage (Michel and Howa, 1994).

La plage du Truc Vert est également caractérisée par la présence d'un système de barre-baïne plus ou moins développé en fonction des conditions hydrodynamiques

(Michel and Howa, 1999; Castelle et al., 2007; Fig.4). Les barres sableuses internes, présentes en domaine intertidal, peuvent ainsi migrer de manière

périodique vers le sud à différentes vitesses selon les conditions météorologiques (Lafon et al., 2004).

Outre les phénomènes de migration des barres internes, la topographie générale de la plage peut également évoluer de manière rapide en zone intertidale, avec des processus d'accrétion massives d'érosion ou (Bernie et el., 2009; Sénéchal et al., 2011). Le développement des barres internes, voire parfois d'une berme en milieu ou en haut de plage, est observé après des périodes météorologiques calmes, de plus faible énergie. Le profil de plage devient en revanche linéaire après des périodes de tempête ou de fortes houles (De Melo Apoluceno et al., 2002 ; Lafon et al., 2004; Castelle et al., 2007; Sénéchal et al., 2011).

La plage du Truc Vert, et plus particulièrement sa zone intertidale,



Figure 4 : Photographie aérienne du système barre-baïne de la plage du Truc Vert (crédits photo site internet du laboratoire EPOC).

est donc un système très dynamique, affecté par d'importants mouvements d'eau et de sable à chaque marée. Avant cette étude, aucun travail n'a porté sur les processus biogéochimiques existant dans un tel environnement. La bonne connaissance des processus morphodynamiques affectant la plage du Truc Vert, acquise grâce aux travaux de l'équipe METHYS du laboratoire EPOC, ainsi que l'apparente faiblesse des apports d'eaux douces continentales sur cette plage (Anschutz et al., 2009), font de ce site une plage de choix pour étudier les processus biogéochimiques associés à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments perméables intertidaux.

# Chapitre II : Variabilité saisonnière des caractéristiques benthiques de la plage du Truc Vert

Partie II.A : Respiration aérobie et flux d'éléments biogènes associés

Partie II.B: Dynamique des composés organiques dissous (DOC, DON, DOP)

Partie II.C : Dynamique du carbone (DOC, DIC,  $\delta^{13}$ C-DIC)

Partie II.D : Caractérisation de la macrofaune benthique

# Partie II.A : Respiration aérobie et flux d'éléments biogènes associés

Cette partie fait l'objet d'une publication : Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. Charbonnier C., Anschutz P., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2013. Marine Chemistry 155, 10-21. doi : 10.1016/j.marchem.2013.05.003.

### Résumé

Les plages dominées par l'action de la marée et de la houle sont constituées de sédiments sableux de grain moyen à grossier et pauvres en matière organique. Dans ces sédiments, la disponibilité de la matière organique est le facteur contrôlant les processus benthiques de respiration hétérotrophe. Les travaux présentés dans cet article montrent qu'une consommation d'oxygène, associée à un recyclage de nutriments, a lieu dans les sédiments sableux intertidaux et que l'intensité de ce processus suit une dynamique saisonnière. De plus, une quantité importante d'eau de mer est échangée entre la zone intertidale de la plage et l'océan à chaque marée. Pendant le flot, l'eau de mer entre dans le sable, apportant de l'oxygène dissous et de la matière organique dans le milieu poral. Les eaux percolant du sédiment à marée basse sont en revanche appauvries en oxygène et enrichies en nitrates. Afin de quantifier l'importance de ces processus de respiration, les eaux interstitielles du sédiment de la plage du Truc Vert (Aquitaine, France) ont été prélevées à basse mer le long de transects cross-shore, toutes les deux semaines pendant une durée de 20 mois. La température, la salinité et la saturation en oxygène ont été mesurées in situ et des prélèvements ont été réalisés pour la détermination des concentrations en nutriments. Le suivi saisonnier montre la présence de processus de respiration aérobie dans le sédiment. La matière organique présente dans l'eau de mer de surface, qui entre dans le sédiment pendant la marée montante, est ainsi piégée suffisamment longtemps dans le sable pour être minéralisée, induisant un recyclage efficace des nutriments. L'intensité de  $\cos$ processus de respiration varie saisonnièrement. Les déficits maximaux en oxygène interviennent au printemps, quand la matière organique d'origine phytoplanctonique est abondante, et en été, où des processus de dénitrification semblent également avoir lieu. Les concentrations en nitrates de l'eau de mer percolant en bas de plage après avoir circulé dans le sédiment intertidal peuvent atteindre des valeurs supérieures à 40 µmol/L (µM). D'après nos estimations, les 240 km de plage du littoral aquitain recyclent chaque année 3500 tonnes de carbone et apportent ainsi 600 tonnes d'azote, sous forme de nitrates, pour la zone côtière. Le phosphore étant efficacement adsorbé sur les particules, le rapport N/P des éléments biogènes recyclés et repartant vers l'océan côtier est nettement supérieur au rapport de Redfield.

### Abstract

Wave and tide dominated beaches are composed of medium to coarse sandy sediments depleted in organic matter. In these sediments, the availability of organic matter limits benthic heterotrophic respiration processes. This study shows that oxygen consumption linked with nutrient recycling occurs in sands and that the intensity of this process follows a seasonal pattern. Furthermore, substantial seawater exchange occurs through intertidal sandy sediments during each tide. During floods, seawater penetrates sandy sediments, filling the pore spaces with dissolved oxygen and marine organic matter. Water expelled from the sediment during ebb is depleted in oxygen and enriched in nitrate. In order to quantify the extent of respiration processes, we collected pore waters at low tide on tidal cross-shore transects on the Truc Vert beach (France) every two weeks over 20 months. Temperature, salinity and oxygen saturation were recorded in situ and nutrient concentrations were determined from collected samples. The seasonal monitoring showed that aerobic respiration occurred in sands. Organic matter supplied by the seawater entering the pore spaces during floods was trapped long enough to be mineralized. An efficient recycling of nutrients was thus found to occur in tidal sandy beaches. The intensity of the respiration processes varied seasonally. The strongest oxygen depletions occurred in spring, when planktonic organic matter was abundant as well as in summer, during which time we observed occasional denitrification. Nitrate concentration of recycled seeping seawater reached values up to 40 µM. According to our calculations, the 240-km-long Aquitanian beach recycles 3500 tons of carbon and releases 600 tons of N-nitrate to the adjacent coastal zone each year. Since phosphorus is readily adsorbed on particles, the NP ratio of recycled nutrients released to the seawater was much higher than the Redfield ratio.

Keywords: biogeochemistry; coastal zone; high-energy intertidal zone; seawater recirculation; permeable sediment.

### 1. Introduction

Sediments have a major effect on the function of coastal ecosystems. Respiration and N regeneration in sediments account for > 80% of total shelf ecosystem activity in shallow sediments and about 10% at the shelf break (Middelburg and Soetaert, 2004). Sandy sediments are dominant on continental shelves and act as filter beds that remove particles from the water column. At depths shallower than 50 m, tide and waves promote water circulation near the bottom and thus seawater filtration through permeable sediments at the seafloor. Both the benthic and pelagic biogeochemical cycles are affected by this filtration process.

Sand traps organic matter and enhances its mineralization (Riedl and Macmahan, 1969; Riedl and Machan, 1972; Mclachlan et al., 1985; Maclachlan and Turner, 1994; Huettel el al., 1996). Boudreau et al. (2001) suggested that the low organic matter content of permeable sediments reflects the efficiency of oxidation processes linked to the advective flow of seawater. Consequently, biogeochemical fluxes from sandy sediments should not be neglected (Shum and Sundby, 1996; Rusch et al., 2006; Rocha, 2008; Anschutz et al., 2009; Riedel et al., 2011).

The intertidal zone is located on the upper part of the continental shelf, at the interface between continental waters and the ocean. Intertidal sandy beaches are commonly found in association with coastal dunes and occur along approximately 20% of the world's coasts (Masselink and Kroon, 2009). Generally, wave-dominated and high-energy tidal beaches consist of medium to coarse sand sediments. The role of these sediments in biogeochemical cycles has, until recently, been considered unimportant because they are usually characterised by very low content in organic matter and associated reactive compounds (Boudreau et al., 2001; Rocha, 2008).

Most recent studies on sandy beaches have focused on submarine groundwater discharges (SGDs) and the interactions between seawater and coastal aquifers within permeable sediment in so-called subterranean estuaries (Moore, 1999; Charette et al., 2005; Charette and Sholkovitz, 2006; Burnett et al., 2006; Robinson et al., 2007; Xin et al., 2010; De Sieyes et al., 2011). As a widespread phenomenon, SGDs play a significant role in the water cycle and in the global geochemical cycles of some elements, such as carbon, nitrogen and phosphorus (Slomp and Van Cappellen, 2004; Moore, 2006; Swarzenski et al., 2006).

Nevertheless, recent studies focusing on processes in the tidal zone have shown that sands also act as biogeochemical reactors as a result of enhanced filtering of seawater due to tidal pumping at each cycle (Anschutz et al., 2009). Seawater brings dissolved oxygen and marine organic matter as it enters the sand during floods. It mixes with the underlying pore waters and some of these pore waters are flushed to the ocean during ebb (Bakhtyar et al., 2012; Chassagne et al., 2012). The residence time of water in the pore space of intertidal beaches can be several tidal cycles, during which organic matter can be degraded by respiration processes (Anschutz et al., 2009).

Previous field studies have been carried out over limited time periods and mostly in winter (Anschutz et al., 2009). Here, we present the results of a two-year monitoring program of pore water and seeping water composition on a highenergy tidal beach to determine the evolution and intensity of heterotrophic processes. The sampling rate was selected to enable us to best quantify the organic carbon respiration and subsequent nutrient release from this high-energy environment.

### 2. Materials and methods

#### 2.1. Study area

The Aquitanian coast (SW France) is a 240-km-long straight sandy coastline between the Gironde and the Adour estuaries and is bordered by high aeolian dunes. This coast comprises double bar beaches subjected to high-energy conditions (Castelle et al., 2007). The Truc Vert beach is located a few kilometres north of the Cap Ferret sand spit (Fig. 5a). It is representative of the Aquitaine coast and preserved from human disturbance because of difficult access. Sediment consists of medium quartz sand with mean grain size ranging from 300-400 µm (Pedreros et al., 1996). The tide is a meso-macro type with an average tidal range of 3.2 m, extending up to 5 m during spring tides, and mean wave amplitude of 1.5 m that can reach up to 10 m during winter storms. A ridge and runnel system develops more or less in relation with meteorological conditions (Michel and Howa, 1999; Castelle et al., 2007). The intertidal zone extends across an 80–200-m-long cross-shore beach depending on topographical variations. At the upper beach and at low tide, the sand is only saturated with water below more than 1 m depth. This indicates that a significant volume of pore water is flushed towards the seashore during ebb. The lower beach surface sediment is wet at low tide and water seeps out of the sediment. The seepage zone generally corresponds to a 10–50 m band of the lower beach.



Figure 5: a) Map of the south-western part of France and location of the study area; b) View of the Truc Vert beach at low tide and location of the pore waters sampling (T0-T6) on February 8<sup>th</sup>, 2011.

### 2.2. Sampling

Seawater and pore water chemistry was monitored from February 2011 to November 2012. Sampling was conducted at low tide at noon every two weeks during spring tides. The use of permanently installed piezometric wells to collect pore water samples was ruled out because of the high-energy conditions. Attempts made to collect water by this means were a failure, because the piezometers were broken or buried in the sand, sometimes after just one tidal cycle. Therefore, only pore waters at the top of the water-saturated zone were sampled in the intertidal zone of the beach.

For that, holes were dug every 10 m along a cross-shore transect from the lowtide swash zone to the high-tide watermark (Fig. 5b). Thirty-seven profiles were obtained during the 22 months of monitoring. Parallel cross-shore profiles were also carried out three times in 2012 to assess spatial patchiness. For that purpose, a grid of six profiles separated by 10 m allowed us to collect pore water samples in 40 to 50 holes.

Sampling holes were deep enough to reach the top of the water-saturated zone of the sediment. The saturated zone was reached with one shovelful in the lower beach, whereas we had to dig holes more than 1.5 m deep in the upper beach. The first water that filled the bottom of the hole was removed with a polypropylene beaker. Due to the high permeability of sand, the hole refilled immediately and the measurements were performed on this water.

Temperature, salinity and dissolved oxygen saturation were directly recorded in the waters of the excavated holes within one minute using WTW probes. The probes were calibrated before and after each field campaign using an oxygen-free solution and an aerated solution (100% saturation) for the oxygen saturation, and with an IAPSO seawater and deionized water for the salinity. Oxygen and salinity probes were compensated automatically for in situ temperature. The salinity influence on oxygen saturation was recalculated for each measurement.

Contamination of  $O_2$ -depleted pore waters by atmospheric oxygen due to reequilibration could not, therefore, be excluded. Nevertheless, the measurement was done in the holes immediately after having reached the water table. The water depth in the holes was between 10 and 15 cm. The oxygen sensor was placed at the bottom of the puddle, so that contact with the atmosphere was avoided. After several minutes of immersion of the probe in the water no significant evolution of  $O_2$  saturation was observed. In summer 2011, we detected anoxic waters (0%  $O_2$  saturation). This observation indicates that atmospheric oxygen contamination was negligible and that the measurements were fast enough to be representative of in-situ saturation within the uncertainty of the instrument. The digging operation, in-situ measurements and samplings took from 5 to 20 minutes per hole. At selected periods, autonomous Aanderaa optodes and NKE data loggers were buried directly into the sediment (data not shown). The in-situ variations of oxygen concentration of the water table were always lower than 5% at low tide, when the beach was left exposed, and serve to validate our sampling procedure.

Waters were sampled using a 50-mL syringe and filtered through a 0.45  $\mu$ m cellulose acetate syringe-membrane. One subsample was acidified with a 1% equivalent volume of concentrated HNO<sub>3</sub> for later analysis of dissolved inorganic phosphorus (DIP); another subsample was kept frozen until later analyses of other dissolved nutrients. To determine the chlorophyll-a concentrations, 1 L of

surface seawater was filtered through GF/F filters, which were stored in the dark at -80 °C until analysis.

Cross-shore topography and sampling location were obtained for each sampling date with a kinematic GPS Trimble 5700, with a centimetre to decimetre accuracy in the X, Y, Z, planes. The positions of piezometric levels at low tide were also recorded for each hole.

The instantaneous porosity corresponds to the relative volume of the interstitial environment, in which water and air could be exchanged during a tidal cycle. We measured it in autumn 2012 and winter 2013. A known volume (152 cm<sup>3</sup>) of undisturbed sand was collected with a beaker at low tide at different depths in the walls of the dug holes. The sand was placed in a graduated test tube and 100 cm<sup>3</sup> of water was added. The difference between the initial volume of sediment plus water (252 cm<sup>3</sup>) and the final measured volume was the volume of interstitial air, considered as the exchangeable volume that defines the instantaneous porosity.

Several samples of the solid fraction from the holes of the cross-shore transect were sampled in October 2012 in order to measure particulate phosphorus concentrations. For that purpose, 1 g of crushed bulk sediment was leached with a 1N HCl solution to extract phosphorus sorbed on particles and adsorbed or coprecipitated with iron oxides and calcium carbonates. These reactive particles only represent a minor fraction in comparison with sandy quartz. They are concentrated in the fine fraction. Hence, pore waters were filtered and fine particles (<100  $\mu$ m) were thus collected on filters. HCl leaching was performed on these filters and also on shell debris picked up on the beach in order to obtain the phosphorus concentration extracted with 1N HCl on the fine fraction and the biogenic carbonate endmember. A sub-sample of crushed sand was used to measure the inorganic carbon content. All the analytical methods are summarized in the Table 2.

### 3. Results

### 3.1. Topography

The cross-shore topography changed according to the swell, tidal regime and meteorology. At a given position, we sometimes observed accretion or erosion of more than 1 m height of sand between two successive measurements (Fig. 6). This highly dynamic system is characteristic of the meso-macro tidal high-energy Aquitanian double-bar beach system (Berni et al., 2009; Senechal et al., 2011). A berm and an inner bar build up during periods of lower energy. Longshore migration of the ridge and runnel system also explains the evolution of the profile (De Melo Apoluceno et al., 2002; Lafon et al., 2004). The beach profile became linear with a smooth slope after storms and high waves. From February 2011 to November 2012, 37 cross-shore profiles were carried out, taking water samples at the surface of the water table at a distance of 30–190 m from the dune.

| Studied element   | Reference                        | Method  | Standard deviation | Detection<br>limit          |
|---|----------------------------------|---|--------------------|-----------------------------|
| Dissolved<br>nitrate<br>$(\Sigma NO_3^{-} = NO_3^{-} + NO_2^{-})$ | Anderson<br>(1979)               | Colorimetric by FIA                             | <10%               | 0.5 μΜ                      |
| Dissolved silica  | Strickland and<br>Parsons (1972) | Colorimetric                                    | <15%               | 1 µM                        |
| Dissolved<br>inorganic<br>phosphate                               | Murphy and<br>Riley (1962)       | Colorimetric                                    | <5%                | 0.05 μΜ                     |
| Ammonia   | Koroleff (1976)                  | Colorimetric                                    | <5%                | 1 μΜ                        |
| Chlorophyll-a   | Strickland and<br>Parsons (1972) | Fluorescence after<br>90% acetone<br>extraction | 15%                | 0.1 µg/L                    |
| HCl extracted phosphorus  | Deborde et al.<br>(2007)         | Colorimetric after<br>HCl extraction            | 15%                | 0.1 μmol/g                  |
| HCl extracted iron  | Deborde et al.<br>(2007)         | Colorimetric after<br>HCl extraction            | 15%                | 1 μmol/g                    |
| Particulate<br>inorganic carbon                                   |                                  | Volumetric after 6N<br>HCl attack               | 10%                | 1 wt %<br>CaCO <sub>3</sub> |

Tab. 2: Summary of the analytical methods.



Figure 6: Evolution of the topography (cross-shore sections) of the Truc Vert beach in 2011. Each line corresponds to a given measuring day and represents an averaged profile of several cross-shore profiles realised on a 500-m longshore beach portion centred on the pore water sampling site. Fourteen or fifteen days separate each line. The two bold lines identify an example of contrasting successive situations: September 14<sup>th</sup> (solid line) and September 28<sup>th</sup> (dotted line).
The top of the water-saturated zone of the sediment was very close to the airsand interface of even surfaces in the lower beach. The water table was deeper (>1 m depth) in the upper beach. The diversity of the beach topographic profiles (Fig. 6) explains why the cross-shore profiles of pore water sampling were not always located exactly at the same place.

The instantaneous porosity of the sand represents the maximal volume of pore waters that can be flushed to the coastal ocean during low tide. We measured an instantaneous porosity of 40% in dry sand located more than 40 cm above the water table. The instantaneous porosity was about 10% in wet sand directly above the water table and it was intermediate in humid sediment located 20–40 cm above the water table (Fig. 7). This volume is filled with seawater during flood tide when the seawater mixes with the underlying pore waters. Hence, at every tide, seawater is exchanged between the intertidal sediment and the coastal ocean.



Figure 7: a) Instantaneous porosity measured at different distances above the top of the water table in November 2012 and January 2013; b) Depth of the water table vs. position on the beach relative to the dune. Each point corresponds to a given sampling day in 2011 and 2012. The grey areas represent a 46 m2 surface area, which corresponds to the averaged measured under-saturated sand wedge at low spring tide.

#### 3.2. Water chemistry

#### 3.2.1. Surface seawater

Surface seawater salinity was close to 35 and oxygen saturation close to 100% throughout the year. Nitrate, ammonia and dissolved silica concentrations were almost always less than 8  $\mu$ M and DIP concentrations were below 0.6  $\mu$ M. Only temperature displayed a seasonal trend with values ranging from 8.0–13.9 °C in winter, to 11.3–18.9 °C in spring, 18.4–21.9 °C in summer and 14.1–20.1 °C in autumn. Chlorophyll-a concentrations ranged from 0.4–16.0  $\mu$ g/L with maximum values in spring and autumn (Table 3).

| Date     | Т⁰С  | S    | <b>O</b> <sub>2</sub> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> | DIP  | $\mathrm{NH_4}^+$ | Chl.a  |
|----------|------|------|-----------------------|------------------------------|---------------------------------|------|-------------------|--------|
|          |      |      | (%)                   | (µM)                         | (μM)                            | (µM) | (µM)              | (μg/L) |
| 02/08/11 | 11.2 | 35.1 | 101                   | 3.8                          | 3.1                             | 0.1  | 0.5               | 0.9    |
| 02/22/11 | 11.6 | 34.9 | 92                    | 3.3                          | 3.2                             | 0.2  | 0.2               | 5.0    |
| 03/08/11 | 11.1 | 35.2 | 102                   | 0.8                          | 2.0                             | 0.2  | 1.8               | 0.9    |
| 03/22/11 | 11.8 | 34.2 | 98                    | 4.3                          | 5.9                             | 0.2  | 1.3               | 0.4    |
| 04/05/11 | 16.3 | 34.2 | 99                    | 3.8                          | 4.9                             | 0.2  | 1.4               | 2.0    |
| 04/19/11 | 15.2 | 34.7 | 97                    | 3.5                          | 4.7                             | 0.1  | 2.8               | 2.4    |
| 05/05/11 | 16.7 | 35.4 | 94                    | 1.4                          | 1.3                             | 0.1  | 2.2               | 1.8    |
| 05/19/11 | 14.1 | 35.5 | 92                    | 0.8                          | 0.2                             | 0.1  | 0.5               | 8.1    |
| 06/06/11 | 18.9 | 35.4 | 98                    | 0.7                          | 1.7                             | 0.2  | 0.4               | 3.3    |
| 06/17/11 | 19.3 | 35.3 | 96                    | 0.7                          | 2.1                             | 0.0  | 5.9               | 0.9    |
| 07/01/11 | 18.4 | 35.6 | 95                    | 1.4                          | 2.6                             | 0.2  | 1.0               | 3.0    |
| 07/17/11 | 18.6 | 35.2 | 95                    | 2.4                          | 2.5                             | 0.2  | 0.3               | 3.4    |
| 08/01/11 | 21.0 | 35.3 | 94                    | 2.3                          | 3.2                             | 0.0  | 1.1               | 1.6    |
| 08/31/11 | 21.1 | 35.4 | 98                    | 0.4                          | 0.0                             | 0.0  | 0.0               | 0.6    |
| 09/13/11 | 21.9 | 35.3 | 107                   | 0.5                          | 1.1                             | 0.0  | 0.6               | 4.0    |
| 09/27/11 | 20.1 | 35.6 | 107                   | 0.0                          | 1.0                             | 0.0  | 0.5               | 6.6    |
| 10/13/11 | 18.4 | 35.5 | 101                   | 0.8                          | 0.7                             | 0.1  | 0.6               | 16.0   |
| 10/27/11 | 16.1 | 35.7 | 107                   | 0.2                          | 0.2                             | 0.0  | 0.6               | 10.0   |
| 11/10/11 | 16.0 | 35.6 | 103                   | 1.9                          | 5.0                             | 0.6  | 1.1               | 5.2    |
| 11/24/11 | 14.1 | 35.3 | 99                    | 3.0                          | 0.6                             | 0.3  | 1.1               | 4.9    |
| 12/13/11 | 13.9 | 35.4 | 102                   | 2.7                          | 1.6                             | 0.2  | 0.7               | 5.9    |
| 01/13/12 | 9.8  | 34.9 | 98                    | 7.8                          | 8.0                             | 0.4  | 0.1               | 4.5    |
| 01/24/12 | 11.8 | 34.9 | 99                    | 7.8                          | 5.9                             | 0.2  | 0.4               | 4.7    |
| 02/09/12 | 8.0  | 34.9 | 97                    | 2.6                          | 2.7                             | 0.3  | 0.7               | 12.7   |
| 03/08/12 | 10.1 | 35.0 | 100                   | 4.2                          | 1.9                             | 0.0  | 1.3               | 1.9    |
| 04/04/12 | 11.3 | 35.1 | 95                    | 4.4                          | 1.7                             | 0.0  | 1.7               | 1.5    |
| 05/09/12 | 17.8 | 33.8 | 99                    | 4.2                          | 3.0                             | 0.1  | 3.3               | 0.8    |
| 05/22/12 | 14.3 | 35.1 | 99                    | 1.6                          | 2.1                             | 0.0  | 1.1               | 4.4    |
| 06/21/12 | 20.4 | 35.0 | 103                   | 2.1                          | 3.0                             | 0.1  | 4.0               | 1.6    |
| 07/23/12 | 20.1 | 35.2 | 87                    | 1.2                          | 1.9                             | 0.1  | 2.3               | 0.8    |
| 08/02/12 | 21.0 | 34.8 | 89                    | 0.9                          | 1.2                             | 0.1  | 1.1               | 0.9    |
| 08/31/12 | 19.3 | 34.8 | 98                    | 5.2                          | 9.7                             | 0.3  | 4.0               | 1.0    |
| 09/17/12 | 19.9 | 35.4 | 97                    | 1.3                          | 3.2                             | 0.1  | 4.8               | 0.8    |
| 10/02/12 | 18.4 | 35.4 | 97                    | 1.5                          | 2.7                             | 0.1  | 1.5               | 0.8    |
| 10/30/12 | 15.2 | 35.1 | 100                   | 3.7                          | 4.2                             | 0.2  | 2.9               | -      |
| 11/14/12 | 14.6 | 35.4 | 97                    | 1.6                          | 2.6                             | 0.1  | 0.1               | -      |
| 11/29/12 | 12.1 | 35.1 | 94                    | 3.6                          | 6.3                             | 0.4  | 0.8               | -      |

Tab. 3: Temperature, salinity, concentrations of dissolved  $O_2$ , nitrate, silicic acid, DIP, ammonia and chlorophyll a, in surface seawater of the Truc Vert beach from February 2011 to November 2012.

#### 3.2.2. Pore waters

Irrespective of the season, pore waters collected at the surface of the beach water table had a salinity close to that of seawater, with 80% of samples having a salinity between 34 and 36 (Fig. 8). Nevertheless, several samples had salinities as low as 30. These samples were located in the lower beach. They probably corresponded to a mixture between seawater and continental fresh groundwater input (Robinson et al. 2007). Only 3 out of the 340 samples during this study had a salinity below 30, with the lowest value being 11. The latter was collected in April 2012 in the upper beach at 160 cm depth, one of the deepest hole we did. We probably reached the upstream part of the seawater wedge on that day.



Figure 8: Nitrate concentration vs. salinity in pore water (black circles) and surface seawater (white diamonds).

Temperature in pore waters varied throughout the year with values ranging from 4.4-15.2 °C in winter, to 11.4-22.9 °C in spring, 18.3-22.4 °C in summer and 12.5-21.5°C in autumn. Ammonium concentrations showed no particular trend along the cross-shore profile, with low values (<10 µM) everywhere on the beach (Fig.9). Dissolved O<sub>2</sub>, nitrate, silica and inorganic phosphorus showed variations along the cross-shore profile and throughout the year.

In the upper beach, between 30 and 70 m from the base of the dunes, pore waters characteristics were close to those of seawater. With one exception, dissolved oxygen saturations were always between 100% and 80%, nitrate and dissolved silica concentrations less than 10  $\mu$ M and DIP concentrations less than 0.6  $\mu$ M (Fig. 9).



cross-shore position (m)

Figure 9: Concentrations of dissolved  $O_2$ , nitrate, dissolved silica, DIP, ammonia and salinity in pore waters of the Truc Vert beach in 2011 (a) and 2012 (b). The position 0 m corresponds to the base of the dune.



cross-shore position (m)

Figure 9 (suite).

In the lower beach, pore waters were generally depleted in oxygen and enriched in nitrate and dissolved silica. Pore water concentrations along the cross-shore profile varied throughout the year: the minimum values observed for oxygen saturation ranged from 22% (which corresponds to 56  $\mu$ M at the in situ salinity and temperature) to 86% (218  $\mu$ M) in winter (average value of 57%, or 148  $\mu$ M), from 3% (8  $\mu$ M) to 50% (124  $\mu$ M) in spring (average value of 31%, or 73  $\mu$ M), from 0% (0  $\mu$ M) to 58% (127  $\mu$ M) in summer (average value of 21%, or 50  $\mu$ M) and from 9% (20  $\mu$ M) to 72% (170  $\mu$ M) in autumn (average value of 46%, or 102  $\mu$ M). Nitrate enrichment also varied seasonally and nitrate concentrations of the most oxygen-depleted pore waters ranged from 12.1–29.2  $\mu$ M in winter (average value of 19  $\mu$ M), 20.0–40.0  $\mu$ M in spring (average value of 28  $\mu$ M), 1.7–33.1  $\mu$ M in summer (average value of 16.6  $\mu$ M) and 6.2–50.0  $\mu$ M in autumn (average value of 23.3  $\mu$ M) (Fig. 9).

Throughout the year, dissolved silica also showed enrichment along the crossshore profile with average values in the lower beach of about 9.3  $\mu$ M in winter, 8.0  $\mu$ M in spring, 11.3  $\mu$ M in summer and 15.2  $\mu$ M in autumn. Similar spring values were reported by Anschutz et al. (2009), which studied biogeochemistry of the Truc Vert beach between January and March 2007. DIP concentrations were almost always lower than 0.6  $\mu$ M with no particular trend along the cross-shore profile (Figs 4 and 5). Only one profile (August 1<sup>st</sup>, 2011) showed DIP concentrations higher than 1  $\mu$ M in the upper beach. The same samples also showed the highest ammonium concentrations (up to 27  $\mu$ M).

Samples collected on the six parallel profiles at different seasons showed limited longshore patchiness within the 60-m-long grid (Fig. 10); cross-shore variations were much higher than longshore variations. As observed with the seasonal monitoring, pore water oxygen depletion in the lower beach was associated with nitrate enrichment. In November 2012, the local impact of some slightly brackish waters (S = 31), possibly related to a local change in topography, was observed in the lower beach with nitrate concentrations up to 20  $\mu$ M, higher than nitrates concentrations of other pore waters at the same cross-shore distance (from 10-15 $\mu$ M). In April 2012, the formation of a ridge at the lower beach limited the seeping of old and oxygen-depleted pore waters. Waters seeping from the ridge accumulated in the runnel formed behind the ridge. Therefore, the runnel was fed with water coming from the seaside, and not from the upper beach. We thus observed high oxygen and low nitrate concentrations in these waters, similar to seawater. This observation illustrated the influence of topographic variations on the pore water chemistry at the metre scale, which overlapped with the general influence observed at the cross-shore scale (~100 m).

#### 3.3. Leaching of sand

HCl-leaching of the sand yielded phosphorus concentrations of about 0.5 µmol/g. With one exception, this value was nearly invariant (±0.1 µmol/g) with the location of samples along the beach profile and the carbonate content, which ranged from 0.8% to 3.7%. An HCl leach of the fine particles gave phosphorus concentrations ranging from 0.9 to 5.4 µmol/g. These were correlated with the extract iron concentration that ranged from 9.4 to 62.5 µmol/g (Fig. 11). Shell debris had a low iron (< 4 µmol/g) but variable phosphorus content (0.5–6.5 µmol/g); the highest value being found in oyster shell debris



Figure 10: Salinity (top), oxygen saturation (middle, in %) and nitrate concentration (bottom, in  $\mu$ M) in pore water along a 60-m-long grid in April (left), June (middle) and November (right) 2012. The upper beach is on the right, the lower beach on the left. The 3D relief corresponds to the geometry (longitude X, latitude Y, altitude Z) of the top of the water table. Red circles correspond to sampling location.



Figure 11: a) Phosphorus and iron from the 1N HCl extraction of crushed sand (black crosses), fine particles collected by filtering pore waters (white diamonds) and shell debris picked up on the beach (black triangles); b) HCl-extracted phosphorus and carbonate content on crushed sand (black crosses) and shell debris (black triangles).

### 4. Discussion

#### 4.1. Hydrology of the beach

Our sampling is located in the upper saline plume formed by the hydraulic turnover of seawater driven by the tide and swash (Fig. 12). With the exception of a few samples, we observe that changes in oxygen and nutrient concentrations are not related to salinity changes. Therefore, pore water composition cannot be explained by conservative or non-conservative mixing of seawater and fresh groundwater end-members. This suggests that recirculation of seawater due to tidal pumping is the major driver of biogeochemical reactions at our study site. For example, we observe that pore waters that have exactly the same salinity as seawater display a range of nitrate concentrations (0 to 35  $\mu$ M), whereas seawater nitrate concentrations ranged from 0 to 5  $\mu$ M (Fig. 8). Therefore, differences in chemical composition between surface seawater and pore waters are most likely to be the result of biogeochemical processes occurring in the sands.



Figure 12: Conceptual diagram of subterranean estuary, including major nearshore flow processes: (1) freshwater discharge, (2) density-driven recirculation and (3) seawater recirculation induced by wave set-up, tide and wave-bed form interactions (modified from Robinson et al., 2007).

The ability of beach sands to filter large volumes of seawater was demonstrated by McLachlan et al. (1985). The influence of topography on the pore water circulation and thus, on the transport of redox compounds, is well documented at the centimetre scale (Huettel et al., 1996; Huettel et al., 1998; Cook et al., 2007; Cardenas et al., 2008; Rocha, 2008) but less so at the plurimetric scale of exposed beaches (Chassagne et al., 2012). Swell and tidal intensity influence advective flow of water and fluxes of material entering or leaving the sediments (Robinson et al., 2007; Xin et al., 2010; Chassagne et al., 2012). These processes explain the variability of pore water chemistries observed at the Truc Vert beach during any given season. Results of studies that focused on the influence of tidal forcing on coastal pore water flow in sandy beaches (e.g., Nielsen, 1990; Turner, 1993; Li et al., 1997; Ataie-Ashtiani et al., 1999; Boufadel, 2000; Wilson and Gardner, 2006; de Drézigué et al., 2009; Chassagne et al., 2012) indicate that, when the tide begins to fall, the upper part of the beach system begins to empty. The velocity vectors along the seepage zone are parallel to the beach slope and directed towards the seashore. They are directed out of the sediment just below the swash zone level. The flow vectors reach their maximum value during the falling tide, as much as 0.50 m h<sup>-1</sup> at the Truc Vert beach (Chassagne et al., 2012). During the rising tide, velocity vectors become oriented towards the top of the beach and seawater penetrates into the unsaturated part of the sediment. In fact, observations in the field show that the swash, which has not been modelled in the studies cited above, plays a major role in rapidly filling the unsaturated sand during flood. In summary, pictures of the field of velocity vectors during a tidal cycle indicate that the pore waters we sampled at low tide at the top of the water table originate from the last high tide in the upper beach. Pore waters that seep out on the lower beach are older because they originate from water that percolated through the sand from the upper beach to the lower beach. This pathway requires at least one tidal cycle or more, depending on the slope. This might explain why pore waters sampled in the upper beach have properties close to those of surface seawater and the seeping waters on the lower beach are significantly modified.

The volume of water that is exchanged at each tidal cycle corresponds to the volume of the pore environment that is replaced with air at low tide and becomes saturated with water at high tide. Our field observations, based on beach topography and the depth of the water table at low spring tides, show that the average volume of under-saturated sand in the intertidal beach corresponds approximately to a 46 m<sup>3</sup> wedges by meter of longshore distance. Considering that the instantaneous porosity depends on the elevation above the water table, we calculated that 11.4 m<sup>3</sup> of water can be exchanged at each spring tide (Fig. 7). The wedge of sand that is alternately filled and under-saturated with water extends landward below the sand dune beyond the upper beach. This part of the oscillating groundwater table could not be sampled directly. The position of the water table can be detected with geophysical tools, such as electrical resistivity profiling (e.g., Swarzenski and Izbicki, 2009). Our team plans to deploy similar instrumentation in the near future (Canton et al., 2010). Nevertheless, modeling of the Truc Vert beach water circulation has allowed to assess the whole volume of sediment affected by the tidally oscillating water table (Chassagne et al., 2012). The part that extends below the dune increased twofold the volume that we measured in the tidal beach (Fig. 7b), making a total volume of water exchanged during spring tides of 22.8 m<sup>3</sup>. This is a maximum value because the mean tides have an amplitude corresponding to 2/3 of the mean spring tides, implying that the averaged water exchange is  $15.2 \text{ m}^3$  per tidal cycle. This value is the volume of sediment that can be filled with water during high tide (or by air during low tide), but it is not the total volume of water that can be filtered through the beach, because water and air exchanges at the time scale of individual waves are not considered.

# 4.2. The Truc Vert beach as an efficient heterotrophic environment

Recycling of organic matter and nutrient mineralization in exposed sandy beaches has been recognised in recent studies (Avery et al., 2008; Rauch and Denis, 2008; Rauch et al., 2008, Rocha, 2008; Dugan et al., 2011). Anschutz et al. (2009) showed that oxygen consumption occurred in the very high-energy sandy beach of the Truc Vert, where they measured in winter a 20% depletion of the oxygen saturation relative to the inflowing surface waters. The present study gives a more complete view of the seasonal evolution of organic matter recycling. To our knowledge, this is the first time that results of a long-term monitoring have been presented for a high-energy tidal beach where permeable sandy sediments are permanently moving.

Pore waters collected in the lower beach were always depleted in oxygen relative to seawater. Pore waters even became anoxic during summer. Oxygen depletion, coupled with an increase in nitrate concentrations (Figs 9 and 10) downslope on the cross-shore profile, reflects the occurrence of aerobic respiration processes in sandy sediments of the Truc Vert beach during the tidally-induced recirculation of seawater. Organic matter mineralization should convert organic nitrogen and phosphorus into dissolved inorganic forms. Pore water accumulated nitrate, but DIP concentrations showed low values. DIP decreased slightly between the upper beach and the lower beach (Fig. 9), most likely as it was adsorbed onto sand grain surfaces and onto fine particles and/or shell debris (Fig. 11). HCl-leachable iron represented up to 5  $\mu$ mol.g<sup>-1</sup> of the bulk sand, and up to 60  $\mu$ mol.g<sup>-1</sup> of the fine fraction, probably present in the form of iron oxides or clay coatings. Fe and Mn (hydr)oxides can precipitate in subterranean estuaries, when anoxic fresh continental groundwater mixes with seawater, forming an "iron curtain" that traps dissolved elements such as P, Th and Ba (Charette and Sholkovitz, 2002; Charette et al., 2005; Spiteri et al., 2006). Hence, the Fe phase detected here probably trapped a large part of the DIP.

In the lower beach, concentrations of dissolved silica were higher than in the surface seawater, but were identical to the surface seawater in the upper beach. Dissolved silica originated from two main processes: the dissolution of biogenic silica and quartz, of which the sand is composed. When we consider only the second process, we can estimate the residence time of pore waters in the sand from the enrichment in dissolved silica and the kinetics of quartz dissolution. Quartz dissolution kinetics data (Dove, 1994; Anschutz et al., 2009) indicate that this process can modify significantly the dissolved silica concentration within a few days, because seawater and pore waters of the Truc Vert beach remain far below saturation with respect to quartz (115 µM and 155 µM of dissolved silica at 10°C and 20°C, respectively). A flow-through experiment conducted with Truc Vert beach sediment and local surface water at 20 °C showed that the concentration of dissolved silica increased linearly by 1.4 µM d<sup>-1</sup> from the starting concentration found in seawater (2.9±2.1 µM; Table 3). Therefore, the increase in dissolved silica that we observed downslope on the cross-shore profiles is consistent with the aging of pore waters as they percolate from the upper beach to the lower beach. However, we cannot assess the contribution of biogenic silica dissolution (e.g., from diatom frustules), which has a higher solubility than quartz, as a source of the silicic acid found in the pore water.

#### 4.3. Seasonal variability of aerobic respiration

Spatial patchiness indicates that lateral changes in measured cross-shore profiles are much lower than seasonal changes. Therefore, the evolution with time of profiles actually is due to seasonal variations of biogeochemical processes along the studied beach. Seasonal data obtained between February 2011 and November 2012 show a temporal variability in the intensity of aerobic respiration processes observed in sandy sediments of the Truc Vert beach. Oxygen depletion and associated nitrate enrichment observed in pore waters of the lower beach were much stronger in summer than in winter (Fig. 9). In spring and autumn, respiration processes were moderate and average dissolved oxygen and nitrate concentrations were intermediate to those observed in winter and summer. In summer 2011, the intensity of respiration processes reached a maximum; oxygen saturation in pore waters of the lower beach fell to 0% for several weeks (Fig. 8). For some of these dysoxic or anoxic pore waters, nitrate concentrations were very low, suggesting that nitrate was consumed by denitrification processes (Fig. 13).



Figure 13: Consumed oxygen and produced nitrate in pore waters at salinity close to 35, from February 2011 to November 2012. Each point corresponds to a pore water sampling point along the cross-shore transect of the Truc Vert beach. Circled data correspond to dysoxic or anoxic pore waters with low nitrate concentrations. Values of consumed oxygen and produced nitrate are obtained by differences between surface seawater concentrations and pore water concentrations. The straight line has a slope 138/16 corresponding to the aerobic respiration of Redfield-type organic matter.

This seasonal variability of organic matter mineralization pathways seems to be linked to the variability of organic matter available in the studied environment. Oxygen depletion was elevated during spring, when phytoplanktonic blooms occurred, as inferred from the high chlorophyll-a concentration in surface seawater (Fig. 14). During that period, the sandy sediment of the studied beach probably acted as a filter that retained and concentrated marine particulate organic matter, including phytoplankton cells, as observed in other permeable sediment environments (Mclachlan et al., 1985; Huettel et al., 1996; Huettel and Rusch, 2000; Ehrenhauss et al., 2004). During the summer, concentrations of chlorophyll-a in surface seawater were low, although significant oxygen consumption occurred, suggesting that the source of the organic matter mineralized in the sands was not dominated by phytoplankton. One alternative source of organic matter in summer could be microphytobenthos. This kind of benthic production has not been studied on the Truc Vert beach, but it can represent a significant source of organic carbon for temperate tidal beaches (Spilmont et al., 2005). High temperature in summer probably enhanced the mineralization of organic matter that remained refractory in cooler periods of the year.



Figure 14:  $O_2$  minimum (%) in pore waters and chlorophyll-a ( $\mu g/L$ ) in surface seawater from February 2011 to October 2012, in the Truc Vert beach.

On the 1<sup>st</sup> of August 2011, we observed an accumulation of marine organic debris washed up on the Truc Vert beach, including thousands of small dead mussels. The pore water profile obtained on this date showed largest concentrations of ammonia and DIP in the upper beach. Previous studies have reported relationships between pore water nutrient concentration and the amount of organic material advected on intertidal beaches. This includes the accumulation of phaeocystis foam on an English Channel beach (Rauch et al, 2008), kelp macroalgae from the Santa Barbara channel (Dugan et al., 2011), sea grasses and, in some systems, carrion (Colombani and Chelazzi, 2003). This strong input of organic matter and the elevated temperatures in August could explain the intensity of respiration processes in pore waters during summer, leading to anoxia.

The Truc Vert beach is a very dynamic system, in which marine organic matter can be efficiently mineralized by respiration and denitrification processes, the intensity of which varies seasonally. Although significant seasonality can be observed from our data set, some variability of dissolved oxygen and nitrate concentrations is observed within a single season. This is especially true in spring and autumn, when oxygen saturations in the lower beach ranged from 3% to 72%. This variability reflects the very dynamic nature of the system, particularly in terms of beach morphology. The tides influence the volume of water entering or leaving the sediment and sand migration along the beach. Waves also impact circulation of pore waters and sand and thus, the biogeochemical processes. The impact of the wave regime was not investigated in this study, but wave height and frequency probably influence the rate of pore water renewal. The latter could be assessed by high temporal resolution  $O_2$  measurements, which only could be performed in-situ.

# 4.4. Up-scaling

Our data set allows us to estimate the amount of organic carbon that is mineralized on the Truc Vert beach and the mean flux of nitrate to the ocean. The mean deficit in dissolved oxygen of the seeping waters is 149.8  $\mu$ M, as deduced from the difference between dissolved oxygen concentration recalculated at 100% saturation and that calculated in the lower beach pore waters using insitu temperature and salinity. Assuming that oxygen consumption is due to aerobic mineralization of Redfield-type organic matter, the amount of oxidised organic carbon would be 115.1  $\mu$ M (106/138) and the related production of nitrate would be 17.4  $\mu$ M (16/138). The latter is added to nitrate initially present in seawater that enters the porous sediment (3  $\mu$ M; Table 3) to give a mean concentration of 20.4  $\mu$ M. This is very close to the mean nitrate concentration  $(21.6 \ \mu\text{M})$  measured in the seeping waters with a salinity of 35. As indicated above, we estimated the average volume of recirculating seawater in sand at 15.2 m<sup>3</sup> per tidal cycle for each longshore metre of beach. Given that the Aquitanian beach is 240-km-long, about 2.5 km<sup>3</sup> of seawater is filtered in the sand each year by tidal pump. Therefore, the 240-km-long Aquitanian beach recycles 290.10<sup>6</sup> moles (3500 tons) of carbon and releases 44.10<sup>6</sup> moles (609 tons) of N-nitrate each year to the adjacent coastal zone. Even if these fluxes should be viewed as upper limits, the nitrate flux is similar to that of the watershed that feeds the Arcachon lagoon located on the same coast (Canton et al., 2012; Fig. 15). Fresh groundwater constitutes an additional source of nitrate for the coastal ocean. Only a few samples of brackish pore waters were sampled during our monitoring. They reveal that the fresh groundwater end member has a nitrate concentration of about 60  $\mu$ M (Fig.8), but our data set is not suitable to estimate the flux of nutrient from this end-member.



Figure 15: Estimated fluxes of N-nitrate (in 10<sup>6</sup> mol/year) from Garonne River, Leyre River and recycling in tidal beach along the 240-km-long Aquitanian coast (SW France).

### 5. Conclusions

The Truc Vert beach is an ideal place to observe the effects of seawater recirculation in sands on benthic biogeochemical processes, because little or no fresh continental groundwater mixes with seawater in the intertidal zone. Our seasonal monitoring of surface seawater and pore water chemistry reveals active organic matter mineralization processes in intertidal sandy sediments. The nature and intensity of these processes vary seasonally with strong oxygen consumption in spring, during phytoplankton blooms and in summer. In summer, respiration can be intense enough that pore waters of the lower beach become dysoxic or anoxic for several weeks. Some results suggest that denitrification occurs in such environments, which is unexpected given that the Truc Vert beach is considered as an extreme example of a ventilated coastal soft sediment. Moreover, the Truc Vert beach is bathed with mesotrophic coastal waters. Therefore, dysoxic or anoxic conditions in surface pore waters of lower tidal beaches in summer is probably the rule in all coastal zones, even if the waters are not eutrophic. Intertidal sandy sediments might be the site of intense organic matter mineralization processes and nutrient recycling. Some intra-seasonal variability is observed, particularly during spring and autumn, which show transitional situations between the two very contrasting pore water oxygenation regimes of winter and summer. Short-term variability is due to the strong hydrodynamic characteristics of the system, which affect pore water circulation in the sands, particularly through abrupt topographic changes. Additional field studies are needed to understand this variability and improve the coupled physical-biogeochemical models.

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge several colleagues and students who helped us in the study site and in the laboratory during the 2-years monitoring (Bruno Deflandre, Gwenael Abril, Sophie Ferreira, Romain Naturel, Sylvain Capo, Sylvain Rigaud, Orianne Jolly, Loris Deirmendjian). We thank Alfonso Mucci and three anonymous reviewers for their valuable comments on the manuscript. The French National Programs EC2CO-MOBISEA and ESTAFET (CNRS-INSU) funded this study.

# Conclusion

La recirculation de l'eau de mer dans les sédiments intertidaux des plages induit la formation d'une lentille superficielle d'eaux porales salées. Au cours de leur circulation dans le sédiment entre le haut de plage et le bas de plage, ces eaux interstitielles marines sont affectées par des processus de respiration aérobie de la matière organique. Les eaux porales du bas de plage sont ainsi appauvries en oxygène et enrichies en nutriments (nitrates et silice dissoute).

Cette évolution de la composition chimique des eaux interstitielles de la zone intertidale varie saisonnièrement, avec une intensité maximale des processus de dégradation de la matière organique au printemps et en été. Cela correspond notamment aux périodes de blooms phytoplanctoniques, qui représentent des sources importantes de matière organique pouvant pénétrer dans le sédiment. Les processus de respiration aérobie sont alors maximaux et des eaux porales anoxiques peuvent être observées en bas de plage. Des phénomènes de dénitrification semblent alors intervenir dans le milieu poral.

Les plages sableuses intertidales constituent donc d'efficaces bioréacteurs dans lesquels la matière organique est minéralisée et les nutriments recyclés. Le rôle de ces environnements sur les cycles géochimiques côtiers d'autres éléments reste à explorer. En effet, très peu d'études concernent la dynamique des composés organiques dissous (carbonés, azotés ou phosphorés) dans les zones côtières. Cette lacune est d'autant plus importante pour les sédiments côtiers perméables, dont la biogéochimie a longtemps été négligée. Ces éléments constitutifs de la matière organique dissoute représentent pourtant un maillon clé entre la matière particulaire et les composés inorganiques, dont les sels nutritifs. L'étude de leur dynamique au sein des sédiments sableux intertidaux de la plage du Truc Vert a donc été réalisée et les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante (II.B).

De même, les plages sableuses étant le lieu d'une intense minéralisation de la matière organique, leur rôle dans le cycle du carbone doit également être étudié. En effet, les processus de respiration aérobie produisent du carbone inorganique, sous forme de  $CO_2$  notamment : il convient donc de déterminer et de quantifier les flux de carbone liés à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments sableux intertidaux. Ce travail a été réalisé sur le site du Truc Vert et est présenté dans la partie II.C.

# Partie II. B : Dynamique de la matière organique dissoute

# 1. Introduction

La matière organique dissoute (DOM) est un mélange complexe de composés organiques dissous carbonés (DOC), azotés (DON) ou phosphorés (DOP), de natures et de structures variées, pouvant être labiles ou réfractaires, et dont 80% sont des molécules indéterminées (Hansell and Carlson, 2002). Ces substances sont des composés intermédiaires dans les réactions d'oxydo-réduction liant les pôles organique et inorganique des éléments biogènes (Copin-Montégut and Avril, 1993), et ont donc un rôle majeur dans le cycle rapide de ces éléments. En milieu marin, DOC, DON et DOP sont ainsi simultanément consommés et produits par les organismes vivants, et notamment les micro-organismes (bactéries, phytoplancton, zooplancton). Dans cette boucle microbienne, ou « microbial loop », DON et DOP sont produits par les processus extracellulaires des micro-organismes : exsudation active et/ou diffusion passive des métabolites du phytoplancton, excrétions zooplanctoniques (dont dissolution des pelotes fécales), rejets bactériens exo-enzymatiques et déchets de la lyse virale (Hansell and Carlson, 2002 ; Fig.16).



Figure 16 : Principaux processus de production et de consommation du DON et du DOP dans la boucle microbienne en milieu marin ; les processus abiotiques sont représentés par des flèches bleues, les processus biotiques par des flèches vertes. DIN et DIP correspondent à la fraction inorganique de l'azote ( $NO_3^- + NO_2^- + NH_4^+$ ) et du phosphore.

La consommation du DON et du DOP dans la boucle microbienne a lieu via des processus d'assimilation autotrophe ou hétérotrophe pouvant être directs (utilisation du composé organique) ou indirects (décomposition préalable en ammonium pour l'azote par exemple). Les processus abiotiques ont également un rôle sur la dynamique du DON et du DOP en milieu aquatique, via les apports allochtones (dépôts atmosphériques, apports des fleuves et des eaux souterraines en zone côtière) et la dégradation des composés organiques par photolyse ou par hydrolyse chimique (Hansell and Carlson, 2002 ; Fig.16).

De par leur interaction avec les micro-organismes, les composés dissous de la matière organique ont donc un rôle important en milieu marin côtier, où ils peuvent représenter un apport d'éléments biogènes non négligeable pour les producteurs primaires (Engeland et al., 2010). De plus, ces substances peuvent complexer les métaux traces, modifiant leur biodisponibilité et leur toxicité, ou encore modifier les propriétés de surface des minéraux, changeant ainsi les propriétés optiques de l'eau de mer (Hansell and Carlson, 2002). Malgré cela, les composés organiques dissous sont très peu étudiés : quelques études de cas existent mais les données sont rares à l'échelle globale et les cycles du DOC, du DON et du DOP sont encore mal compris. Le déficit en données de terrain est particulièrement important pour les zones côtières, où la dynamique de la DOM est pourtant forte (Cauwet et al., 2002). Peu documentés, les cycles du DOC, du DON et du DOP ont pourtant un rôle essentiel dans les environnements marins côtiers, soumis à de fortes productivités biologiques pouvant être limitées par l'azote ou le phosphore. Le manque d'études sur le DON et le DOP vient tout d'abord de difficultés analytiques : les premières méthodes, basées sur une oxydation des composés organiques par le persulfate, furent en effet mises au point dans les années 70 (Koroleff, 1977). De plus, la fiabilité des différentes méthodes existantes fut incertaine jusqu'au début des années 2000 (Sharp et al., 2004). La deuxième raison expliquant la rareté des études sur le DON et le DOP en zone côtière est un blocage conceptuel, ces composés étant longtemps considérés comme non réactifs (Bronk et al., 2007). Des études récentes ont cependant montré que, selon leur composition, DON et DOP peuvent être directement assimilés par certaines espèces de micro-organismes (Bronk, 2002) et constituent ainsi une source supplémentaire d'azote et de phosphore pour les producteurs primaires. Cet apport est particulièrement important dans les environnements oligotrophes, où DON et DOP représentent l'essentiel des éléments biogènes disponibles (Engeland et al., 2010). Les composés organiques d'origine terrestre, apportés via les fleuves ou les décharges d'eaux souterraines, peuvent également être significatifs dans de tels environnements pauvres en nutriments, même si une grande majorité de ce matériel est réfractaire (Kroeger et al., 2006; Bowen et al., 2007; Kim et al., 2013).

Concernant les sédiments sableux intertidaux, les rares études existantes indiquent que ces sédiments sont souvent des sources de composés organiques dissous (DOC, DON) pour l'océan côtier (Santos et al., 2009 ; Avery et al., 2012 ; Kim et al., 2013). Toutefois, ces flux sont souvent associés à des décharges d'eaux souterraines continentales, et beaucoup d'inconnues subsistent quant à la contribution de la recirculation de l'eau de mer dans les sédiments perméables intertidaux, le comportement des composés en présence d'un gradient de salinité ou encore la variabilité temporelle et spatiale des processus à l'échelle de la plage. Pour explorer ces problématiques, nous avons régulièrement mesuré le DOC, le DON et le DOP dans l'eau de mer de surface et les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert, une plage sableuse exposée soumise à d'intenses flux

advectifs lors de chaque marée. Cette étude a ainsi permis de quantifier les concentrations de la DOM dans les eaux porales et de caractériser la grande variabilité des teneurs en DOC, DON et DON à l'échelle spatiale mais aussi temporelle, soulignant la complexité des processus à l'œuvre dans le cycle des composés organiques dissous en zone côtière.

# 2. Matériels et méthodes

#### 2.1. Echantillonnage

Sur la plage du Truc Vert, entre Février 2011 et Novembre 2012, des échantillons de l'eau de mer et des eaux interstitielles ont été prélevés et conditionnés pour la mesure ultérieure des concentrations en carbone organique dissous (DOC), azote organique dissous (DON) et phosphore organique dissous (DOP).

Les échantillons pour la détermination du DOC sont prélevés à l'aide d'une seringue en verre préalablement rincée 7 ou 8 fois à l'eau ultra-pure et séchée à l'étuve. Environ 30 mL sont ensuite filtrés avec un filtre GFF de 25 mm de diamètre brûlé à 500°C et fixé sur un dispositif métallique. Les échantillons sont ensuite stockés dans des fioles en verre préalablement nettoyées avec un détergent (RBS) et brûlées à 500°C, puis acidifiés avec 50  $\mu$ L d'HCl 12 N.

Les échantillons pour les mesures de DON et DOP sont prélevés avec une seringue en plastique, filtrés à  $0,45 \,\mu\text{m}$  et stockés dans des fioles en verre.

#### 2.2. Analyses

La mesure du DOC est réalisée selon le principe de l'oxydation thermique avec un analyseur Shimadzu TOC 5000, avec une erreur inférieure à 2% (Sharp, 1993 ; Cauwet, 1994). Les échantillons, après avoir été bullés avec de l'air pour éliminer toute trace de carbonates et bicarbonates, sont injectés dans l'appareil, acidifiés avec du  $H_3PO_4$  et introduits dans un tube chauffé à 680°C qui contient un catalyseur. Le DOC est alors oxydé en CO<sub>2</sub>, ce dernier étant analysé par détection infrarouge.

Le DON et le DOP sont mesurés simultanément selon la méthode de l'oxydation au persulfate (Valderrama, 1981), qui est une méthode robuste et reconnue (Sharp et al., 2004). Chaque composé organique est oxydé jusqu'à son plus fort degré d'oxydation, i.e. en nitrates pour les composés azotés et en phosphates pour les composés phosphorés. L'oxydation par le persulfate se fait en milieu basique pour le DON et en milieu acide pour le DOP : le pH de la solution d'attaque doit donc évoluer au cours de la réaction. Pour cela, de la soude est ajoutée au mélange réactif : elle permet l'obtention d'un pH basique au début de la réaction. Puis le pH diminue via la formation d'acide sulfurique à partir du persulfate en fin de réaction. Au final, les concentrations d'azote et de phosphore total dissous (TDN et TDP) peuvent être obtenues par les méthodes classiques de mesure des nitrates et des phosphates. Les concentrations en DON et DOP sont calculées par différence entre les valeurs de TDN et TDP et les valeurs, obtenues par ailleurs, d'azote inorganique dissous (nitrates, nitrites, ammonium) et de phosphore inorganique dissous (phosphates).

#### 3. Résultats

#### 3.1. Eau de mer de surface

L'eau de mer de surface montre des valeurs de salinité proches de 35, avec un minimum de 33,8 le 09/05/12. Les saturations en oxygène sont assez constantes tout au long de l'année, avec des valeurs proches de 100 %. Un minimum est toutefois observé pendant l'été 2012, avec des saturations autour de 90 %. La température montre un signal saisonnier marqué, avec des valeurs comprises entre 8,0 et 13,9°C en hiver, 11,3 et 18,9°C au printemps, 18,4 à 21,9°C en été et 14,1 et 20,1°C en automne.

Les concentrations en nitrate et en DIP sont faibles tout au long de l'année, avec des concentrations moyennes respectives de 2,5  $\mu$ M et 0,1  $\mu$ M. Les teneurs en chlorophylle-a sont comprises entre 0,4 et 16  $\mu$ g/L, avec des valeurs maximales au printemps et en automne. Les concentrations en DOC sont souvent proches de 250  $\mu$ M, avec des valeurs maximales pouvant atteindre 600  $\mu$ M au printemps et en été. Les concentrations en DOP sont généralement faibles, inférieures à 1  $\mu$ M, excepté en Janvier et Mai 2012 où elles ont atteint respectivement 2  $\mu$ M et 7,1  $\mu$ M. Les concentrations en DON sont plus variables, avec des valeurs comprises entre 5 et 50  $\mu$ M autour d'une valeur moyenne de 20  $\mu$ M (Fig.17). Une tendance saisonnière est toutefois observable, car la concentration moyenne en DON est de 12,9  $\mu$ M en hiver, 19,8  $\mu$ M au printemps, 19,5  $\mu$ M en été et 26,8  $\mu$ M en automne (Tab.4).



Figure 17 : Température et salinité (A), concentration en chlorophylle a et saturation en oxygène dissous (B), concentrations en DIN, en DON et en DOC (C), concentrations en DOP et en DIP (D) dans les eaux de mer de surface de la plage du Truc Vert, de Février 2011 à Novembre 2012.

#### 3.2. Eaux interstitielles

La majorité des eaux interstitielles a une salinité proche de celle de l'eau de mer de surface, avec 80% des valeurs comprises entre 34 et 36 (Fig.18). Quelques échantillons du bas de plage présentent parfois des valeurs plus faibles, autour de 30, résultant probablement d'un mélange entre l'eau de mer et des eaux souterraines continentales (Robinson et al., 2007). Les valeurs minimales de salinité dans les eaux porales sont de 25,6 en bas de plage (19/04/11) et 11,8 en haut de plage (04/04/12) (Fig.18).

Les eaux interstitielles du haut de plage montrent souvent des caractéristiques similaires à celles de l'eau de mer de surface, avec des saturations en oxygène dissous proches de 100 % et des concentrations faibles en nitrates et DIP, respectivement inférieures à 10  $\mu$ M et 0,6  $\mu$ M. Au cours de leur trajet vers le bas de plage, les eaux interstitielles s'appauvrissent en oxygène (valeurs de saturation en oxygène dissous comprises entre 0 et 86% en bas de plage) et s'enrichissent en nitrates (valeurs souvent supérieures à 10  $\mu$ M, et pouvant atteindre des valeurs maximales de 50  $\mu$ M). L'intensité de cette tendance cross-shore de la chimie des eaux interstitielles varie saisonnièrement, avec des déficits en oxygène maximaux au printemps et en été (Fig.18; Tab.4, Charbonnier et al., 2013, cf. chapitre II.A).

L'évolution des composés organiques dissous ne montre pas de tendance spatiale ou saisonnière aussi marquée. Les concentrations en DOC sont ainsi souvent comprises entre 150 et 250  $\mu$ M, quelle que soit la localisation et la date des prélèvements. Néanmoins, 21 profils sur les 37 réalisés montrent une diminution des concentrations en DOC entre le haut de plage, où de fortes valeurs (supérieures à 300  $\mu$ M) sont observées, et le bas de plage, où les concentrations sont du même ordre de grandeur que celle de l'eau de mer (soit environ 250  $\mu$ M). De mai à août 2012, des valeurs particulièrement élevées sont observées sur tout le profil de plage, avec des concentrations en DOC dépassant les 600  $\mu$ M (Fig.18).

Les concentrations en DOP sont généralement faibles sur tout le profil de plage, avec des valeurs comprises entre 0 et 1  $\mu$ M, excepté quelques valeurs plus fortes (5 à 20  $\mu$ M) observées ponctuellement au printemps ou en été (22/03/11; 19/04/11; 31/08/11; 13/09/11; 04/04/12; 17/09/12) (Fig.18).

Les concentrations en DON sont beaucoup plus variables, et sont comprises entre 0 et 80  $\mu$ M. Toutefois, la majorité des valeurs est proche de 20-30  $\mu$ M et les concentrations supérieures correspondent à des pics localisés, pouvant être observés à n'importe quel niveau du profil de plage (Fig.18). Ces valeurs exceptionnelles ne semblent liées à aucun autre paramètre et ne sont ainsi pas associées à des valeurs remarquables de concentrations en nitrates ou en oxygène. L'évolution des concentrations en DON le long du profil de plage ne semble pas non plus corrélée à celle des concentrations en DOC, même si des pics de concentrations sont parfois observés simultanément pour les différents paramètres (le 19/04/11 en haut de plage par exemple).

Pour le DOC et le DON, une tendance saisonnière des concentrations des eaux porales est observable si l'on s'affranchit de la localisation spatiale des échantillons le long du profil de plage. Ainsi, les teneurs moyennes dans les eaux interstitielles sont minimales en hiver : 124 à 180  $\mu$ M pour le DOC et 17 à 18  $\mu$ M pour le DON (Tab.4). Les valeurs maximales correspondent à des saisons différentes selon l'élément considéré : les concentrations moyennes les plus fortes sont observées au printemps pour le DOC (293 à 332  $\mu$ M) et en automne pour le DON (31 à 44  $\mu$ M) (Tab.4).



Distance au pied de dune (m)

Figure 18 : Salinité, saturation en oxygène dissous, concentrations en DOC, en DON, en DOP, en nitrates et en DIP mesurées dans les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert, depuis le haut de plage (à gauche) jusqu'au bas de plage (à droite). La position 0 m correspond au pied de dune.



Distance au pied de dune (m)

Figure 18 (suite).



Distance au pied de dune (m)

Figure 18 (suite).



Figure 18 (suite et fin).

# 3.3. Rapports élémentaires et contribution de la fraction organique

A partir des données de DOC, DON et DOP, il est possible de calculer les rapports élémentaires C/N et N/P de la matière organique dissoute, révélateurs de l'origine de cette matière organique et des processus l'affectant (Hansell and Carlson, 2002). De même, en comparant les concentrations en DON et DOP avec les teneurs en azote inorganique dissous et en phosphore inorganique dissous, il est possible de quantifier la contribution de la fraction organique aux concentrations dissoutes totales.

Pour les eaux de mer de surface, les rapports élémentaires sont en moyenne de 19,8 pour le C/N et de 67 pour le N/P, et la fraction organique représente ~ 80% des éléments azotés et phosphorés dissous (Tab.4). Ces valeurs évoluent saisonnièrement : ainsi, le rapport C/N est minimal en automne, avec une valeur moyenne de 8,2, et maximal en été, avec une valeur moyenne de 27,4. De même, le rapport N/P est minimal en hiver (44,3 en moyenne) et maximal en automne (166,7 en moyenne). Les variations de la contribution de la fraction organique sont moins importantes mais tout de même visibles, avec une valeur moyenne minimal en hiver (73 et 74% pour l'azote et le phosphore respectivement) et maximal en été (supérieure à 80% pour les deux éléments) (Tab.4).

Pour les eaux interstitielles, une distinction est faite entre les eaux d'origine marine (salinité supérieure à 34,5) et les eaux issues d'un mélange entre l'eau de mer et les eaux douces continentales (salinité inférieure à 34,5). Les moyennes du rapport C/N et N/P présentées dans le tableau 4 correspondent à la moyenne des valeurs de DOC/DON ou DON/DOP obtenues pour chaque échantillon d'une saison donnée, pour l'ensemble des prélèvements réalisés en zone intertidale. Ces rapports, bien que variables le long du profil de plage, ne montrent aucune tendance spatiale. Pour les eaux interstitielles marines, les rapports C/N moyens sont proches de 15, avec une valeur minimale de 6,7 en automne et une valeur maximale de 22,1 au printemps. Les rapports N/P, obtenus sont plus variables, avec une valeur moyenne de 93,1 comprise entre un minimum hivernal de 41,5 et un maximum automnal de 218,1. La contribution de la fraction organique est d'environ 60% pour les deux éléments (azote et phosphore) (Tab.4).

Pour les eaux interstitielles de salinité inférieure à 34,5, les rapports C/N sont généralement plus élevés, avec une moyenne globale de 24,2 et saisonnière comprise entre 9,7 en hiver et 40,4 au printemps. Les rapports N/P sont en revanche plus modérés et moins hétérogènes, avec une valeur moyenne de 57,5, un minimum de 44,5 au printemps et un maximum de 94,3 en automne (Tab.4). La contribution de la fraction organique est en moyenne de 46% pour l'azote dissous, avec un minimum au printemps (valeur moyenne de 42%) et un maximum en automne (valeur moyenne de 59%). Pour le phosphore dissous, la fraction organique atteint une valeur moyenne de 67%, avec un minimum en automne (valeur moyenne de 47%) et un maximum en été (valeur moyenne de 77%) (Tab.4).

|                             |     |           | DOC<br>(IIM)             | DON<br>(IIM) | DOP<br>(IIM)         | DOC/DON | DON/DOP | %DON | %DOP |
|-----------------------------|-----|-----------|--------------------------|--------------|----------------------|---------|---------|------|------|
|                             |     | Hiver     | $\frac{(\mu WI)}{179,7}$ | 12,9         | <u>(µ1¥1)</u><br>0,6 | 16,8    | 44,3    | 73   | 74   |
| Eau                         | de  | Printemps | 372,4                    | 19,8         | 1,5                  | 21,6    | 59,0    | 79   | 80   |
| mer de<br>surface           | de  | Eté       | 297,4                    | 19,5         | 0,4                  | 27,4    | 53,0    | 80   | 86   |
|                             | ce  | Automne   | 211,0                    | 26,8         | 0,2                  | 8,2     | 166,7   | 89   | 82   |
|                             |     | Total     | 259,4                    | 18,6         | 0,6                  | 19,8    | 67,0    | 79   | 80   |
|                             |     | Hiver     | 179,7                    | 18,0         | 1,1                  | 15,6    | 41,5    | 58   | 65   |
| Eaux                        |     | Printemps | 292,5                    | 19,0         | 0,8                  | 22,1    | 67,6    | 61   | 62   |
| poral                       | es  | Eté       | 278,5                    | 28,0         | 1,0                  | 15,3    | 97,8    | 65   | 61   |
| S > 3                       | 4,5 | Automne   | 165,2                    | 30,7         | 0,3                  | 6,7     | 218,1   | 68   | 45   |
|                             |     | Total     | 234,8                    | 24,0         | 0,9                  | 15,2    | 93,1    | 63   | 60   |
|                             |     | Hiver     | 123,6                    | 17,0         | 0,4                  | 9,7     | 70,3    | 46   | 57   |
| Eaux<br>porales<br>S < 34,5 |     | Printemps | 332,4                    | 16,3         | 0,9                  | 40,4    | 44,5    | 42   | 72   |
|                             | es  | Eté       | 198,1                    | 20,6         | 0,5                  | 11,4    | 68,0    | 49   | 77   |
|                             | 4,5 | Automne   | 163,4                    | 44,0         | 0,5                  | 4,2     | 94,3    | 59   | 47   |
|                             |     | Total     | 239,1                    | 19,4         | 0,6                  | 24,2    | 57,5    | 46   | 67   |

Tableau 4: Valeurs moyennes des concentrations en DOC, en DON, en DOP, des rapports élémentaires C/N et N/P et de la contribution de la fraction organique aux teneurs totales en azote dissous et en phosphore dissous, pour l'eau de mer de surface et les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert.

### 4. Discussion

# 4.1. Dynamique des composés organiques dissous en zone intertidale

Les concentrations en DOC, DON et DOP observées dans l'eau de mer de surface et les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert sont dans la gamme des valeurs classiquement observées en milieu marin côtier (Tab.5).

En revanche, contrairement aux composés inorganiques (voir Partie II.A.), les composants de la DOM ne montrent pas de tendance spatiale claire le long du profil de plage. La majorité des valeurs sont en effet du même ordre de grandeur que les concentrations observées dans l'eau de mer de surface, avec toutefois la présence de quelques pics de concentrations localisés (Fig.18). Pour le DOC, ces pics de concentrations sont souvent situés en haut de plage et correspondent à des concentrations comprises entre 400 et 1000  $\mu$ M, soit des valeurs nettement

supérieures à celles de l'eau de mer de surface. Les concentrations en DOC sur le reste du profil de plage, et notamment dans les eaux de ruissellement du bas de plage, sont en revanche proches de la valeur de l'eau de mer de surface : la plage du Truc Vert n'est donc pas une source de DOC pour l'océan côtier, contrairement à ce qui a été observé sur d'autres plages sableuses dans le monde (Santos et al., 2009 ; Avery et al., 2012 ; Kim et al., 2012).

| Référence                             | Type d'environnement                | DOC<br>(µM)       | DON<br>(µM)      | DOP<br>(µM)     |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Hansell and Carlson, 2002             | Eaux océaniques de surface          | 60 - 90           | 3,5 - 7,5        | 0, 1 - 0, 4     |
|                                       | Eaux océaniques de fond             | 35 - 45           | 1,5 - 3,0        | 0,02 - 0,2      |
| Burdige, 2002                         | Eaux porales sédiment vaseux        | 0 - 2000          | 0 - 120          | -               |
| Bowen et al., 2007                    | Eaux porales estuaire<br>souterrain | -                 | 3 - 140          | -               |
| Canton, 2009                          | Eaux de rivière                     | -                 | 10 - 100         | 0, 1 - 0, 5     |
| Santos et al., 2009                   | Eaux porales estuaire<br>souterrain | 0 - 2500          | 0 - 100          | -               |
| Kim et al., 2012                      | Eau de mer de surface               | 9 - 153           | 1 - 13           | -               |
|                                       | Eaux porales estuaire<br>souterrain | 80 - 1700         | 12 - 69          | -               |
| Kim et al., 2013                      | Eau de mer de surface               | 50 - 70           | 10 - 30          | -               |
|                                       | Eaux porales estuaire<br>souterrain | 20 - 80           | 9 - 115          | -               |
| Cette étude                           | Eau de mer de surface               | 260               | 18,6             | 0,6             |
|                                       |                                     | (80 - 600)        | (5 - 50)         | (0 - 8)         |
|                                       | Eaux porales sédiments sableux      | 237<br>(50 - 900) | 21,7<br>(5 - 80) | 0,7<br>(0 - 20) |
| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |                                     |                   |                  |                 |

Tableau 5 : Gamme des concentrations en DOC, DON et DOP observées dans différents environnements aquatiques.

Deux hypothèses peuvent expliquer cet enrichissement local en DOC des eaux porales du haut de plage. La première est une prédominance des processus de production de DOC sur les processus de consommation, les deux pouvant intervenir simultanément dans les environnements hétérotrophes. En effet, les bactéries produisent du DOC de par leur activité exoenzymatique mais peuvent également le consommer lors de leur activité de respiration. En entrant dans le sédiment en haut de plage, l'eau de mer apporte dans le milieu interstitiel du DOC mais aussi du carbone organique particulaire (COP), majoritairement constitué de cellules phytoplanctoniques labiles. Il y aurait donc consommation préférentielle de ce COP par les bactéries, et la production de DOC surpasserait alors sa consommation, d'où l'augmentation des concentrations. Plus en bas de plage, la majorité du COP labile étant consommée, les processus de consommation du DOC deviennent importants et les concentrations des eaux porales diminuent jusqu'aux valeurs observées dans l'eau de mer (environ 200  $\mu$ M), « bruit de fond » correspondant à une fraction plus réfractaire du DOC.

Une deuxième explication peut être la proximité avec la nappe phréatique continentale en haut de plage : même si les valeurs de salinité des eaux porales sont proches de 35, ces eaux sont à proximité de la zone de gradient de salinité entre eaux marines et eaux douces souterraines (voir Partie III.C). Or, il a été récemment montré que les estuaires souterrains sont des lieux de production de DOC (Santos et al., 2009; Kim et al., 2012). Il est donc possible que l'enrichissement en DOC des eaux porales du haut de plage provienne de la dilution partielle d'eaux souterraines saumâtres riches en DOC par l'eau de mer fraîchement entrée dans le sédiment. Toutefois, les valeurs de salinité et de concentrations des autres éléments chimiques n'enregistrent pas ce mélange entre les eaux interstitielles du haut de plage et les eaux continentales : la première hypothèse semble donc la plus crédible.

Les pics ponctuels observés pour le DON et le DOP ne montrent aucune répartition préférentielle le long du profil de plage, et peuvent être observés aussi bien en haut de plage que dans la zone de ruissellement en bas de plage (Fig.18). En dehors de ces valeurs exceptionnelles, les concentrations en DON et DOP sont du même ordre de grandeur que celles de l'eau de mer, et sont assez constantes le long du profil de plage, ce qui semble caractériser une DOM de nature plutôt réfractaire. Cela ne signifie pas que DON et DOP ne sont pas produits lors des processus de respiration aérobie intervenant dans les eaux porales (voir Partie II.A) mais ils ne s'accumulent pas dans le milieu interstitiel, soit parce qu'ils sont efficacement consommés soit parce qu'ils sont lessivés par le transport advectif.

Ainsi, même si des variations notables sont observées le long du profil de plage, les concentrations en DOC, DON et DOP des eaux interstitielles s'échappant du sédiment lors du jusant sont en moyenne proches de celles de l'eau de mer de surface (Fig.19). La plage du Truc Vert n'est donc ni une source ni un puits de DOM pour l'océan côtier.



Figure 19 : Moyenne des concentrations en DOC, en DON et en DOP pour l'eau de mer de surface, les eaux interstitielles du haut de plage et celles du bas de plage, pour la totalité des 37 profils réalisés et pour des salinités supérieures à 34,5.

Ce constat doit cependant être nuancé; en effet, les termes « DON » et « DOP » correspondent à des mélanges complexes de composés de natures et de structures très variées, aussi bien labiles (ex : urée) que réfractaires. Cette forte diversité de composition des substances organiques explique probablement en grande partie l'hétérogénéité spatiale observée, masquant peut-être les tendances existant pour certaines classes de composés. Le nombre important de sources possibles de DOC, DON et DOP en milieu intertidal peut aussi expliquer la forte variabilité observée (Kim et al., 2012) : en effet, ces composés organiques peuvent être apportés dans le sédiment par l'eau de mer, les eaux douces souterraines, les eaux de pluie, les dépôts atmosphériques, ou bien être produits ou consommés in

situ par les organismes présents à la surface ou dans le sédiment (bactéries, microphytobenthos, méiofaune et macrofaune). De plus, les composés organiques dissous représentant une fraction importante de l'azote et du phosphore dissous total (supérieure à 50% ; Tab.4), une modification de la labilité de seulement une petite partie de ces composés peut avoir des répercussions non négligeables pour les organismes vivants (Engeland et al., 2010).

#### 4.2. Variabilité saisonnière

A l'échelle annuelle, la plage du Truc Vert ne constitue ni une source ni un puits de composés organiques dissous pour l'océan côtier : les concentrations des eaux porales s'échappant du sédiment à basse mer sont proches de celles de l'eau de mer de surface (Fig.19). Cependant, les gammes de concentrations observées varient saisonnièrement, aussi bien dans l'eau de mer de surface que dans les eaux porales, avec des concentrations en DOC maximales au printemps et des concentrations en DON maximales en automne (Tab.4). Dans les eaux de surface, les blooms phytoplanctoniques s'accompagnent en effet généralement d'une augmentation des concentrations en DOC et DON, issus de l'exsudation des cellules phytoplanctoniques et de leur dégradation dans la colonne d'eau (Ribas-Ribas et al., 2011). En hiver, les valeurs de DOC et de DON dans les eaux de surface sont minimales en raison d'une productivité primaire plus faible : la production des composés organiques dissous diminue et leur consommation par les processus de respiration devient alors majoritaire (Ribas-Ribas et al., 2011). Toutefois, un découplage existe entre le DOC, maximal au printemps et en été, et le DON, maximal en automne. En effet, la dynamique saisonnière du DON en zone côtière dépend des changements des communautés planctoniques et des disponibilités en DIN. Ainsi, dans des environnements où les teneurs en nutriments sont faibles, le DON peut être utilisé directement par certains microorganismes autotrophes pour leur croissance et les composés organiques azotés et phosphorés (DON et DOP) sont généralement minéralisés de façon préférentielle et ne s'accumulent donc pas ou peu dans la colonne d'eau (Engeland et al., 2010; Ribas-Ribas et al., 2011).

La variabilité saisonnière des teneurs en DOC, DON et DOP observée dans les eaux de surface se retrouve logiquement dans les eaux interstitielles de la zone intertidale (Fig.20), puisque ces eaux porales proviennent majoritairement de la pénétration de l'eau de mer dans le sable à marée haute. Malgré la forte variabilité des concentrations le long du profil de plage (Fig.18), un schéma de fonctionnement semble toutefois se dessiner entre le haut de plage et le bas de plage. En effet, pour chaque saison, les concentrations moyennes observées en haut de plage sont supérieures à celles de l'eau de mer de surface et des eaux porales du bas de plage. La production de DOM serait donc majoritaire comparée aux processus de respiration de la DOM en haut de plage, puis la consommation des composés organiques deviendrait prédominante lors de la circulation des eaux interstitielles vers le bas de plage (Fig.20). Au final, les eaux porales s'échappant du sédiment à marée basse ont des concentrations en DOC, DON et DOP proches des valeurs de l'eau de mer de surface. Cependant, même si ces eaux interstitielles ne sont ni un puits ni une source de DOM à l'échelle annuelle (Fig.19), certaines nuances se distinguent à l'échelle saisonnière.



Figure 20 : Bilan saisonnier des concentrations moyennes en DOC, DON et DOP dans l'eau de mer de surface et les eaux interstitielles du haut et du bas de plage (salinité supérieure à 34,5), dans la cellule de circulation de l'eau de mer de la zone intertidale de la plage du Truc Vert.

Les différences de concentrations ( $\Delta C$ ) entre l'eau de mer de surface et les eaux porales s'échappant du sédiment en bas de plage ne sont en effet pas toujours négligeables. Ainsi, le DOC est efficacement consommé dans le sédiment intertidal en automne ( $\Delta C = 76 \mu M$ ), et la plage du Truc Vert représente alors un puits de DOC pour la zone côtière. Pour le DON, les différences de concentrations sont positives au printemps et en automne ( $\Delta C$  respectives de 4  $\mu M$  et 6,9  $\mu M$ ; la plage représente alors un puits de DON) et négatives en hiver et en été ( $\Delta C$ respectives de -7,2 µM et -5,2 µM ; la plage est alors une source de DON pour l'océan côtier). D'une manière générale, le DON entrant dans le sable ou produit en haut de plage est consommé par les processus de respiration intervenant lors de la circulation des eaux porales dans le sédiment. En hiver, ces processus sont moins intenses et une part importante du DON n'est pas minéralisée et parvient à l'océan côtier. En été, les processus de respiration sont en revanche très intenses, ce qui se traduit par une minéralisation efficace du DON; toutefois, à cette période de l'année, il est fréquent d'observer le développement de microphytobenthos en bas de plage, source locale potentielle de DON dans les eaux porales superficielles. Quels que soient les environnements étudiés, la variabilité saisonnière du DON est un paramètre encore peu compris ; en effet, les amplitudes de variation des concentrations sont généralement faibles, comme dans le cas de la plage du Truc Vert, et il est donc hasardeux d'interpréter ces différences en termes de flux. Cependant, les données de flux disponibles à ce jour mettent en évidence le rôle de source de DON des sédiments, avec toutefois des valeurs de flux annuels assez variables mais généralement très faibles, représentant quelques % des flux annuels de DIN (Hansell and Carlson, 2002).

#### 4.3. Origine de la DOM

Dans les sédiments côtiers intertidaux, les composés organiques dissous peuvent provenir d'apports allochtones océaniques ou continentaux ou être produits in situ (Hansell and Carlson, 2002 ; Fig.16). Dans les zones de gradient de salinité, un mélange conservatif est souvent observé entre les eaux douces et les eaux marines pour le DOC et le DON (Kim et al., 2013). Cela n'est pas le cas pour la plage du Truc Vert, où une large gamme de concentrations est observée pour les eaux interstitielles ayant une salinité comprise entre 30 et 34 (Fig.21).



Figure 21 : Concentrations en DOC, DON et DOP des eaux porales de salinité inférieure à 34,5 de la plage du Truc Vert.

Cependant les données sont peu nombreuses pour des salinités inférieures à 30 et l'impact des eaux douces souterraines est donc difficilement quantifiable. Toutefois, les concentrations mesurées dans les eaux porales de salinité inférieure à 34,5 sont similaires à celles des eaux porales à salinité 35, en termes de valeurs mais aussi de variations saisonnières. Les valeurs de C/N déduites des concentrations en DOC et en DON sont en revanche légèrement plus élevées dans ces eaux porales à plus faible salinité (Tab.4). En effet, la matière organique dissoute d'origine continentale présente des rapports C/N élevés, entre 20 et 80 (Hansell and Carlson, 2002). Une faible proportion d'eau douce continentale se mélangeant aux eaux porales marines peut donc ne pas induire une augmentation significative des concentrations mais potentiellement une hausse du rapport C/N. Dans les sédiments intertidaux de la plage du Truc Vert, les eaux interstitielles montrent des valeurs de C/N très variables, quelle que soit la salinité des eaux porales et quelle que soit la saison. De plus, les rapports élémentaires de la matière organique dissoute sont généralement nettement supérieurs aux valeurs classiquement observées dans la littérature, à savoir C:N:P = 106:16:1 pour la matière organique marine d'origine planctonique (Redfield et al., 1963), C:N:P = 300:22:1 pour la DOM des eaux océaniques de surface et C:N:P = 422:25:1 pour la DOM des eaux océaniques de fond, plus appauvrie en DON en raison des processus de dégradation de la matière organique dans la colonne d'eau (Hansell and Carlson, 2002 ; Fig.22).



Figure 22 : Rapports C/N et N/P déduits des concentrations en DOC, DON et DOP des eaux porales de la plage du Truc Vert.

Les valeurs du rapport C/N sont en moyenne autour de 20-25, aussi bien dans les eaux saumâtres que dans les eaux de salinité 35. Ces valeurs élevées ne correspondent donc vraisemblablement pas à des apports de DOM continentale; de plus, la dynamique des autres paramètres mesurés dans les eaux porales, et notamment le  $\delta^{13}$ C du DIC (voir Partie II.C), indique plutôt des apports de matière organique marine. Les fortes valeurs de C/N observées seraient donc dues aux processus de respiration intervenant dans le sédiment et à la minéralisation préférentielle des composés organiques dissous riches en azote et en phosphore (Hansell and Carlson, 2002; Ribas-Ribas et al., 2011). Les valeurs de N/P sont particulièrement élevées, probablement en lien avec la dynamique particulière du phosphore dans le sédiment de la plage du Truc Vert: les concentrations en DIP dans les eaux porales sont en effet très faibles (<  $0.6 \mu$ M), le phosphore étant vraisemblablement adsorbé sur les débris coquilliers et les particules détritiques fines présents dans le sable (voir Partie II.A). Les composés organiques riches en phosphore sont donc probablement très efficacement reminéralisés en réponse à cette carence des eaux porales en phosphore, ce qui explique les concentrations faibles en DOP.

Les valeurs des rapports élémentaires sont très hétérogènes spatialement et temporellement, et aucune tendance ne se dégage à l'échelle saisonnière ou le long du profil de plage. Tout comme les valeurs de concentrations, elles n'évoluent pas non plus en fonction des teneurs en oxygène, en nitrates et en phosphates des eaux porales (Fig.23) : les cycles des composés organiques et inorganiques semblent donc déconnectés. En effet, les formes inorganiques (DIN et DIP) sont des produits finaux des réactions de respiration tandis que DON et DOP sont des composés intermédiaires (Hansell and Carlson, 2002).



Figure 23 : Variations des rapports élémentaires C/N et N/P en fonction des quantités d'oxygène consommé et variations du DON et du DOP en fonction des concentrations en nitrates et en DIP pour la totalité des eaux porales saumâtres (losanges blancs) et marines (losanges gris) échantillonnées sur la plage du Truc Vert.

# 5. Conclusion

Les composés organiques dissous, qu'ils soient carbonés (DOC), azotés (DON) ou phosphorés (DOP) sont des substances intermédiaires entre la matière organique particulaire et les composés inorganiques dissous (DIC, DIN, DIP). Une fraction des composés organiques dissous est simultanément consommée et produite par les micro-organismes (bactéries, phytoplancton et zooplancton). Ainsi, même si une large fraction de ces composés est faiblement réactive, leur dynamique dans le milieu marin est complexe et encore mal comprise (Hansell and Carlson, 2002). Cela est d'autant plus vrai en domaine côtier, où les apports par les fleuves ou les décharges d'eau souterraine constituent des sources supplémentaires de matière organique dissoute. Ainsi, dans les sédiments perméables intertidaux, les flux de DOC ou de DON sont souvent associés aux apports par les eaux douces souterraines (Santos et al., 2009 ; Kim et al., 2013) et peu de données existent sur l'action de la recirculation de l'eau de mer sur les cycles côtiers du DOC, du DON et du DOP.

Les mesures réalisées dans les eaux porales de la plage du Truc Vert indiquent une forte hétérogénéité des concentrations le long du profil de plage, avec toutefois des valeurs moyennes qui suivent la variabilité saisonnière des eaux de mer de surface. Un enrichissement en DOC, DON et DOP est observé à l'échelle annuelle et saisonnière en haut de plage, avec des concentrations supérieures à celles de l'eau de mer de surface. Le haut de plage correspond en effet à la zone de recharge de la cellule de circulation de l'eau de mer dans le sable intertidal: de larges quantités d'eau de mer riche en matière organique dissoute mais aussi particulaire pénètre dans le sédiment. L'activité exoenzymatique des bactéries hétérotrophes et la respiration de la matière organique particulaire entraîne une production de composés organiques dissous, supérieure aux processus de consommation, d'où l'augmentation des concentrations en haut de plage. Puis ces composés dissous sont à leur tour dégradés dans le sédiment lors de la circulation des eaux porales vers le bas de plage, où les concentrations en DOC et DOP sont proches des valeurs de l'eau de mer de surface : la plage n'est donc ni un puits ni une source de DOC et DOP pour l'océan côtier. La dynamique du DON est en revanche plus variable et les concentrations des eaux porales du bas de plage, bien que similaires à l'eau de mer de surface à l'échelle annuelle, peuvent montrer un enrichissement ou un appauvrissement de faible amplitude selon les saisons. La dynamique des composés organiques dissous dans les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert est donc dirigée par la composition de l'eau de mer de surface, variable saisonnièrement, et par les processus in situ de production et de consommation liés à la minéralisation de la matière organique. L'impact des eaux douces continentales semble limité, puisque les concentrations observées dans les eaux interstitielles saumâtres ne montrent pas de tendance avec les variations de salinité. Cependant, très peu d'échantillons ont une salinité inférieure à 30 et l'impact des eaux continentales est donc difficilement estimable et a pu être sous-estimé. En effet, les rapports élémentaires C/N et N/P de la DOM des eaux interstitielles sont élevés, ce qui suggère des apports de DOM continentale ; toutefois, ces fortes valeurs peuvent également être expliquées par un recyclage préférentiel des composés organiques dissous riches en azote et en phosphore, éléments souvent limitants dans les environnements marins côtiers. Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires pour mieux comprendre la dynamique des composés organiques dissous dans les sédiments sableux intertidaux. Des mesures de DOC, DON et DOP seront prochainement

réalisées sur des échantillons d'eaux porales prélevées en haut de plage dans le gradient de salinité de l'estuaire souterrain : des valeurs de concentrations seront ainsi disponibles pour des eaux interstitielles ayant une faible salinité (0 à 30). Cela permettra de déterminer si les eaux douces sont une source potentiellement importante de composés organiques dissous pour la zone intertidale, et quelle est la dynamique qui régit ces composés dans le gradient de salinité.

A plus long terme, des analyses plus spécifiques pourront également être réalisées afin de distinguer les principaux composés de la matière organique dissoute et notamment les fractions réactives, plutôt labiles, et les fractions inertes, plutôt réfractaires. En effet, DOC, DON et DOP sont des paramètres très généraux, englobant une large gamme de composés aux caractéristiques très variables : des indicateurs plus appropriés devront donc être utilisés à l'avenir pour détailler les processus affectant la DOM mis en évidence lors de ce travail de thèse. Le DOC montre notamment une dynamique intéressante, aussi bien spatialement que saisonnièrement. Les différents composés du carbone ont donc été étudiés sur la plage du Truc Vert, et notamment la fraction inorganique, qui fait l'objet de la partie suivante.

# PARTIE II. C: Dynamique du carbone dans les sédiments sableux intertidaux

# 1. Introduction

Le carbone est un élément abondant à la surface de la Terre, présent dans toutes les enveloppes externes de la planète : atmosphère, hydrosphère, lithosphère et biosphère. Des échanges existent entre ces différents réservoirs, via des processus physico-chimiques et/ou biologiques, et la dynamique de ces flux constitue le cycle global du carbone. Au cours des derniers siècles, l'équilibre naturel entre les différents réservoirs a été modifié par les activités anthropiques, émettrices de  $CO_2$  : la concentration atmosphérique de ce gaz est ainsi passée de 280 ppm en 1800 à 370 ppm en 2000 (GIEC 2007), puis a atteint 400 ppm en mai 2013. L'augmentation des concentrations en gaz à effet de serre ( $CO_2$  mais aussi  $CH_4$ ,  $N_2O$ , gaz fluorés...) dans l'atmosphère s'accompagne d'un « changement global » se traduisant notamment par un réchauffement de l'atmosphère et des eaux océaniques de surface (GIEC, 2001).

Face à cet enjeu climatique, il devient crucial d'améliorer les connaissances sur le cycle global du carbone et de quantifier les flux existants entre les différents réservoirs de carbone sur Terre, et notamment les apports à l'atmosphère. A l'Holocène, le flux naturel de carbone échangé entre l'atmosphère et la biosphère terrestre représente 120 GtC.an<sup>-1</sup>, tandis que les échanges océan-atmosphère constituent un flux de 90 GtC.an<sup>-1</sup>. A cet équilibre naturel dirigé par les processus de photosynthèse, respiration, dégradation et transfert gazeux, est venu s'ajouter un flux d'origine anthropique de 7,2  $\pm$  0,3 GtC.an<sup>-1</sup>, issu essentiellement de la combustion des matières fossiles (Fig.24). Une partie de ce carbone excédentaire est capté par les océans ou la biosphère terrestre, le reste est accumulé dans l'atmosphère, d'où l'augmentation des teneurs en CO<sub>2</sub> atmosphérique.

Si l'océan ouvert tend à absorber une partie de cet excès de carbone anthropique en agissant comme un puits de  $CO_2$  (Fig.23), le rôle des milieux aquatiques continentaux et des zones côtières est beaucoup moins connu. A partir de mesures de concentrations en carbone et de débits liquides à l'entrée des estuaires, Meybeck (1993) a estimé qu'environ 0,9 GtC sont transportées chaque année entre le continent et l'océan par les fleuves, 2/3 de ce carbone provenant de l'atmosphère (via le carbone organique des sols et le carbone inorganique issu de l'altération des roches silicatées et carbonatés) et 1/3 directement de la lithosphère (altération des carbonates). Mais les rivières, les fleuves et les zones marines côtières ne sont pas des zones de transport passif à l'interface continent/océan : les processus de sédimentation et de dégazage, ainsi que l'activité biologique, peuvent modifier de manière significative les flux de carbone dans ces environnements. Les études récentes sur les émissions de CO2 dans les eaux côtières (Borges et al., 2006; Bouillon et al., 2008; Koné and Borges, 2008; Gypens et al., 2009; Borges and Abril, 2011) et continentales (Cole et al., 2007; Butman and Raymond, 2011; Bouillon et al., 2012) tendent à combler cette incertitude sur les flux de carbone entre continent et océan et de plus en plus de données sont acquises dans des environnements très divers (estuaires, marais, lagunes, mangroves, fjords, récifs coralliens, etc.).

Les zones côtières présentent en effet des métabolismes variables, dépendant de l'écophysiologie des organismes et des paramètres physico-chimiques du milieu.
Ainsi, certains environnements littoraux dominés par l'hétérotrophie, tels les estuaires ou le compartiment aquatique des marais salants et des mangroves, peuvent agir comme des sources de carbone pour l'atmosphère, tandis que les plateaux continentaux sont généralement considérés comme des puits de carbone (Chen et Borges, 2009 ; Laruelle et al., 2010).



Figure 24 : Synthèse des connaissances actuelles sur le cycle global du carbone, d'après Polsenaere, 2011. Les flux naturels (Holocène) sont représentés par des flèches épaisses et les flux anthropiques par des flèches fines. Le signe « + » représente un flux source de  $CO_2$  pour l'atmosphère et le signe « - » un puits de  $CO_2$ . L'ensemble des chiffres correspond aux valeurs obtenues pour la période 2004-2005 par le GIEC 2007.

La diversité des métabolismes et des flux de carbone peut être particulièrement importante dans les domaines intertidaux, affectés par des changements brutaux de température, salinité, luminosité ou hydrodynamique (marée, houle, turbulence). De ce fait, très peu d'études existent concernant les flux de carbone affectant les zones intertidales des lagunes ou des plages, qui sont pourtant les lieux d'une forte activité biogéochimique (Deborde, 2007 ; Mouret, 2009).

Les récents travaux de Polsenaere et al. (2012) sur les flux de carbone affectant la lagune d'Arcachon indiquent que les lagunes peuvent être alternativement une source ou un puits de CO<sub>2</sub> en fonction de la marée et de l'ensoleillement. Les rares études existantes sur le cycle du carbone des sédiments sableux intertidaux caractérisent ces environnements comme des sources de carbone pour l'océan côtier, que ce soit sous forme organique (Avery et al., 2012) ou inorganique (Dorsett et al., 2011). Néanmoins, de nombreuses inconnues subsistent concernant les flux de carbone dans ces milieux sableux intertidaux, et notamment au niveau des plages soumises à un très fort hydrodynamisme, où les processus d'advection sont intenses. L'origine, la quantité et la variabilité des flux de carbone affectant les eaux interstitielles des plages sobleuses sont ainsi mal définies.

Dans ce contexte, le but de notre étude est de caractériser la nature et la quantité de carbone présent dans les sédiments de la plage du Truc Vert, environnement où les processus de respiration sont dominants (Partie I.A.). La variabilité spatiale et temporelle de ces paramètres est explorée via des prélèvements d'eaux porales effectués tout au long du profil de plage à différents moments de l'année.

De plus, l'utilisation des isotopes stables du carbone inorganique dissous ( $\delta^{13}$ C du DIC), nous a permis de déterminer l'origine du DIC présent dans les eaux interstitielles et d'identifier les différents processus biogéochimiques contrôlant les flux de carbone entre les sédiments intertidaux perméables et l'océan côtier.

# 2. Matériels et méthodes

# 2.1. Echantillonnage

Lors de l'échantillonnage de l'eau de mer et des eaux interstitielles de la plage du Truc Vert réalisé entre Février 2011 et Novembre 2012 (décrit précédemment dans la partie II.A. 2.2), des échantillons ont été prélevés et conditionnés pour la mesure de l'alcalinité totale (AT), de la concentration en carbone organique dissous (DOC) et du  $\delta^{13}$ C du DIC.

La température, la salinité, la saturation en oxygène et le pH ont été mesurés in situ à l'aide de sondes portables WTW. Au vu de la variabilité de la salinité dans les échantillons (essentiellement entre 30 et 35, avec deux valeurs inférieures à 30 seulement), l'échelle NBS a été choisie et le pH-mètre a été calibré chaque jour avec des tampons de valeurs 4,01 et 7,00 (Frankignoulle et al., 1996).

Les échantillons prélevés pour la détermination de l'AT ont été obtenus par filtration d'environ 120 mL d'eau à travers des filtres seringues de 0,45 µm.

Les échantillons pour la détermination du DOC ont été prélevés à l'aide d'une seringue en verre préalablement rincée 7 ou 8 fois à l'eau ultra-pure et séchée à l'étuve. Environ 30 mL sont ensuite filtrés avec un filtre GFF de 25 mm de diamètre brûlé à 500°C et fixé sur un dispositif métallique. Les échantillons sont ensuite stockés dans des fioles en verre préalablement nettoyées avec un détergent (RBS) et brûlées à 500°C, puis acidifiés avec 50 µL d'HCl 12 N.

De plus, environ 500 mL d'eaux interstitielles du haut de plage ont été prélevées en hiver (13/01/12) et en été (23/07/12) afin de tester la labilité du DOC de l'eau de mer entrant dans le sédiment via des incubations réalisées au laboratoire. Les eaux ainsi prélevées, non filtrées, sont stockées au frais et à l'obscurité dans des récipients en verre non hermétiques et des prélèvements réguliers sont effectués pour mesurer l'évolution de la concentration en DOC.

Pour la mesure du  $\delta^{13}$ C du DIC, des flacons en verre de 100 mL sont remplis à ras bord d'eau non filtrée puis sertis avec un septum et une capsule métallique. Le remplissage des flacons se fait à l'aide d'un préleveur spécialement conçu afin de limiter les échanges entre l'atmosphère et l'échantillon. Les échantillons sont ensuite empoisonnés par une injection de 0,3 mL de HgCl<sub>2</sub>.

Enfin, le 30 octobre 2012, des échantillons solides ont également été prélevés dans les différents trous et à différentes profondeurs pour la détermination des concentrations en carbone organique particulaire (COP).

## 2.2. Analyses

L'AT est mesurée par titration automatisée avec une solution HCl 0,1 N sur des volumes d'environ 50 mL et est calculée selon la méthode de linéarisation de Gran (1952). La précision de cette mesure est estimée à  $\pm 2 \mu$ mol.kg<sup>-1</sup>. A partir de ces valeurs d'AT et des mesures de pH, salinité et température effectuées sur le terrain, les concentrations en DIC et les pressions partielles en CO<sub>2</sub> sont calculées à l'aide des constantes de dissociation du système carbonate de Mehrbach et al. (1973), des borates de Lyman (1975) et le coefficient de solubilité du CO<sub>2</sub> donné par Weiss (1974). La précision de ces calculs est d'environ  $\pm 5 \mu$ mol.kg<sup>-1</sup> pour le DIC et  $\pm 5$  ppm pour la pCO<sub>2</sub>. Pour l'eau de mer, la majorité de l'erreur dans le calcul de la pCO<sub>2</sub> est liée à la valeur absolue du pH (Frankignoulle and Borges, 2001).

La mesure du DOC est réalisée selon le principe de l'oxydation thermique avec un analyseur Shimadzu TOC 5000, avec une erreur inférieure à 2% (Sharp, 1993 ; Cauwet, 1994). Les échantillons, après avoir été acidifiés et bullés pour éliminer toute trace de carbonates et bicarbonates, sont injectés dans un tube chauffé à 680°C qui contient un catalyseur. Le DOC est alors oxydé en  $CO_2$ , ce dernier étant analysé par détection infrarouge.

Les mesures du  $\delta^{13}$ C du DIC sont réalisées selon la méthode de Gillikin et Bouillon (2007). Tout d'abord, un volume d'hélium (représentant environ 30% du volume total) est injecté dans les flacons remplis d'échantillon, créant ainsi un volume de tête, ou « headspace ». Les échantillons sont ensuite acidifiés avec 0,3 mL d'acide phosphorique 85% et agités : toutes les espèces de DIC sont alors converties en CO<sub>2</sub>. Après un temps d'équilibration entre la phase gazeuse et la phase aqueuse (au minimum 1h30), les échantillons sont analysés sur un spectromètre de masse (EA-IRMS). Un demi mL d'échantillon de gaz provenant du headspace est injecté manuellement à travers un septum placé en amont de la colonne chromatographique (Polsenaere and Abril, 2012).

Les valeurs brutes du  $\delta^{13}$ C obtenues sont calibrées grâce à un étalon interne, constitué de 45 mg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dissous sous flux d'hélium dans 3 mL d'acide phosphorique 85%, et dont le rapport isotopique a été déterminé à -4,5 ± 0,2 ‰. Le  $\delta^{13}$ C du DIC est alors calculé à partir de ces données corrigées en utilisant l'équation de Miyajima et al. (1995), qui définit le fractionnement entre la phase liquide et la phase gazeuse de l'échantillon. La précision des valeurs obtenues est d'environ ± 0,1 ‰.

Le COP est mesuré par combustion sur un analyseur LECO CS 125 selon la méthode décrite par Etcheber et al. (1999). Environ 100 mg de sable sec broyé, décarbonaté à l'HCl 2N et mélangé à des accélérateurs de combustion, sont chauffés à  $850^{\circ}$ C: le COP est alors converti en CO<sub>2</sub> mesuré par détection infrarouge. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 8%.

## 3. Résultats

#### 3.1. Eau de mer de surface

L'eau de mer de surface montre des valeurs de salinité proches de 35, avec un minimum de 33,8 le 09/05/12. Les saturations en oxygène sont assez constantes tout au long de l'année, avec des valeurs proches de 100 %. Un minimum est toutefois observé pendant l'été 2012, avec des saturations autour de 90 % (Fig.25).



Figure 25 : Température, salinité, saturation en oxygène dissous, alcalinité totale (AT), concentrations en DIC et en DOC, pression partielle en  $CO_2$  et  $d^{13}C$  du DIC dans l'eau de mer de surface de la plage du Truc Vert entre Février 2011 et Novembre 2012.

La température montre un signal saisonnier marqué, avec des valeurs comprises entre 8,0 et 13,9°C en hiver, 11,3 et 18,9°C au printemps, 18,4 à 21,9°C en été et 14,1 et 20,1°C en automne. Les concentrations en chlorophylle-a montrent des valeurs comprises entre 0,4 et 16 µg/L, avec des valeurs maximales au printemps et en automne. Les teneurs d'alcalinité totale sont comprises entre 2,10 et 2,48 meq/kg, avec des valeurs minimales, proches de 2, en hiver, de novembre 2011 à mars 2012. La concentration en DIC calculée à partir de ces valeurs d'AT suit la même tendance, avec des valeurs comprises entre 1,9 et 2,3 mM, les valeurs minimales étant atteintes en automne et en hiver. La pCO<sub>2</sub> moyenne est de 395 ppm, avec des valeurs maximales pouvant atteindre les 500 ppm en été. Les valeurs minimales sont observées à la fin de l'automne ou en hiver, avec des pCO<sub>2</sub> parfois inférieures à 350 ppm.

Le  $\delta^{13}$ C du DIC moyen est autour de 0,4 ‰, avec des valeurs allant de -0,87 à 1,04 ‰. Le DOC montre des concentrations proches de 250 µM, avec des maxima au printemps et en été pouvant atteindre 600 µM (Fig.25).

## 3.2. Eaux interstitielles

La majorité des eaux interstitielles a une salinité proche de celle de l'eau de mer de surface, avec 80% des valeurs comprises entre 34 et 36 (Fig.26). Quelques échantillons du bas de plage présentent parfois des valeurs plus faibles, autour de 30, résultant probablement d'un mélange entre l'eau de mer et des eaux souterraines continentales (Robinson et al., 2007). Les valeurs minimales de salinité dans les eaux interstitielles sont de 25,6 en bas de plage (19/04/11) et 11,8 en haut de plage (04/04/12).

Les eaux interstitielles du haut de plage montrent souvent des caractéristiques similaires à celles de l'eau de mer de surface, avec des saturations en oxygène dissous proches de 100 %, des concentrations en DIC inférieures à 2,2 mM, des pCO<sub>2</sub> proches de 400 ppm et des valeurs de  $\delta^{13}$ C du DIC entre 0 et 1 ‰ (Fig.26). Les concentrations en DOC dans les eaux porales du haut de plage sont en revanche souvent supérieures à celles de l'eau de mer de surface, avec des concentrations allant de 200 à 800 µM. L'évolution temporelle des ces valeurs suit toutefois la tendance observée dans l'eau de mer, avec des valeurs maximales au printemps (Fig.26).

En bas de plage, les eaux interstitielles sont généralement appauvries en oxygène et enrichies en DIC, avec des valeurs maximales de pCO<sub>2</sub> et une diminution du  $\delta^{13}$ C du DIC (Fig.26). Cette différence de composition chimique entre les eaux porales du haut de plage et du bas de plage varie temporellement, et est plus marquée au printemps et en été. Ainsi, les minima de saturation en oxygène dissous observés en bas de plage sont compris entre 22 % et 86 % en hiver (valeur moyenne : 57%) ; 3 % et 50 % au printemps (valeur moyenne : 31 %) ; 0 % et 58 % en été (valeur moyenne : 21 %) et 9 % et 72 % en automne (valeur moyenne : 46 %). Les maxima observés pour les concentrations en DIC sont respectivement compris entre 1,955 et 2,511 mM en hiver (valeur moyenne : 2,176 mM) ; 2,206 et 2,547 mM au printemps (valeur moyenne : 2,362 mM) ; 2,189 et 2,600 mM en été (valeur moyenne : 2,369 mM) et 2,021 et 2,349 mM en automne (valeur moyenne : 2,184 mM) (Fig.26).



#### Distance au pied de dune (m)

Figure 26 : Salinité, saturation en oxygène dissous, concentrations en DOC et en DIC, pression partielle en  $CO_2$  et  $\delta^{13}C$  du DIC mesurés dans les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert, depuis le haut de plage (à gauche) jusqu'au bas de plage (à droite). La position 0 m correspond au pied de dune.



Distance au pied de dune (m)

Figure 26 (suite).



Figure 26 (suite).



Distance au pied de dune (m)

Figure 26 (suite).



Figure 26 (suite et fin).

La même tendance est observée pour les valeurs de  $pCO_2$ , où les maxima observés en bas de plage sont plus importants en été, avec des valeurs allant de 868 à 1522 ppm (valeur moyenne : 1090 ppm), et réduits en hiver, avec des valeurs comprises entre 406 et 960 ppm (valeur moyenne : 590 ppm). Au printemps et en automne, les valeurs moyennes de  $pCO_2$  dans les eaux porales du bas de plage sont respectivement de 937 ppm (valeur minimale 643 ppm ; valeur maximale 1422 ppm) et de 730 ppm (521 à 1010 ppm).

Dans les eaux interstitielles du bas de plage, est souvent observée une diminution du  $\delta^{13}$ C du DIC, qui devient plus négatif. Ainsi les valeurs minimales observées sont comprises entre -2,70 et 0,25 ‰ en hiver (valeur moyenne -0,96 ‰), -3,89 et -0,75 ‰ au printemps (valeur moyenne -1,85 ‰), -3,36 et -0,27 ‰ en été (valeur moyenne -1,53 ‰) et -1,71 et -0,06 ‰ en automne (valeur moyenne -0,83 ‰).

Pour les concentrations en DOC, la tendance le long du profil de plage est souvent antagoniste à celle du DIC : 21 profils sur 37 montrent une diminution des concentrations en DOC entre le haut de plage et le bas de plage (Fig.26). Sur ces 21 profils, 14 montrent une différence supérieure à 100  $\mu$ M entre les concentrations en DOC du haut de plage et celles du bas de plage.

Au printemps, les concentrations observées en haut de plage sont souvent supérieures à celles de l'eau de mer de surface (moyenne annuelle de 250  $\mu$ M et moyenne printanière de 370  $\mu$ M), avec des valeurs proches de 600  $\mu$ M et pouvant ponctuellement dépasser les 800  $\mu$ M (par exemple le 19/04/11; Fig.26). La majorité de ces fortes valeurs sont synchrones avec les maxima de concentration observés dans l'eau de mer de surface.

Les concentrations en DOC diminuent ensuite en allant vers le bas de plage et atteignent des valeurs souvent inférieures à 300  $\mu$ M, excepté de mai à août 2012, où des concentrations de l'ordre de 500  $\mu$ M sont observées tout au long du profil de plage. La diminution des concentrations en DOC a généralement lieu dans la partie haute du profil de plage, les concentrations étant ensuite assez stables autour de 200  $\mu$ M sur le reste du profil. De même, les profils ne montrant aucune tendance cross-shore (automne 2011 et hiver 2012 essentiellement) sont caractérisés par des teneurs en DOC comprises entre 150 et 200  $\mu$ M (Fig.26).

Les profils montrent une évolution conjointe des concentrations en DIC et des valeurs de  $\delta^{13}$ C du DIC en lien avec la teneur en oxygène dissous des eaux interstitielles. Ainsi, les eaux appauvries en oxygène sont généralement caractérisées par de fortes teneurs en DIC et de faibles valeurs de  $\delta^{13}$ C du DIC (Fig.26 et 27).

Cependant, ces deux paramètres montrent également des variations avec la salinité des eaux interstitielles : la plus forte teneur en DIC et le  $\delta^{13}$ C du DIC le plus négatif sont ainsi obtenus pour un échantillon d'eau saumâtre (S = 11,8) prélevé en haut de plage le 04/04/12, avec des valeurs respectives de 2,920 mM et -4,72 ‰ (Fig.26 et 27).

D'autre part, les eaux porales marines (S > 34,5) montrent des valeurs de DIC assez variables pour une même valeur d'oxygène consommé ou AOU (« Apparent Oxygen Utilization »), qui correspond à la différence entre la concentration théorique d'O<sub>2</sub> à saturation et la concentration mesurée. Ainsi, pour une valeur d'AOU de 100  $\mu$ M par exemple, les concentrations en DIC sont comprises entre 1,96 et 2,30 mM. Cette variabilité des valeurs calculées du DIC est liée à la variabilité des valeurs mesurées d'alcalinité totale (Fig.27).



Figure 27 : Alcalinité totale (AT), concentrations en DOC, en DIC et en pCO<sub>2</sub> et  $\delta^{13}C$  du DIC obtenus dans les eaux interstitielles de la plage du Truc Vert, en fonction de la quantité d'oxygène consommé (AOU). Les points gris représentent les eaux interstitielles ayant une salinité supérieure à 34,5; les points blancs celles ayant une salinité inférieure à 34,5.

## 3.3. Fraction particulaire

Les teneurs en COP mesurées dans le sable de la plage du Truc Vert sont comprises entre 0,01 et 0,08 %, à la limite de détection de l'appareil (Tab.6). Aucune tendance spatiale n'est observée, que ce soit le long du profil de plage, depuis la ligne d'eau (bas de plage) jusqu'au haut de plage (dernier échantillon prélevé à une distance de 30 m du pied de dune), ou en fonction de la profondeur du prélèvement (de la surface jusqu'à plus d'un mètre de profondeur pour les échantillons prélevés en haut de plage).

| Distance au pied de dune (m) | Profondeur (cm) | COP (%) |
|------------------------------|-----------------|---------|
| 30                           | 30              | 0,025   |
| 40                           | 30              | 0,056   |
| 50                           | 20              | 0,017   |
|                              | 36              | 0,080   |
|                              | 66              | 0,023   |
|                              | 86              | 0,023   |
|                              | 116             | 0,022   |
| 60                           | 5               | 0,031   |
|                              | 25              | 0,020   |
| 70                           | 5               | 0,025   |
|                              | 20              | 0,024   |
| 80                           | 0,5             | 0,017   |
| 90                           | 6               | 0,022   |
| 100                          | 10              | 0,021   |
| 110                          | 15              | 0,038   |
| 120                          | 20              | 0,023   |
| 130                          | 20              | 0,022   |

Tableau 6 : Concentrations en COP des sédiments prélevés le 30/10/12 sur la plage du Truc Vert.

# 4. Discussion

# 4.1. Dynamique du carbone dans la zone intertidale

Les plages sableuses soumises à un fort hydrodynamisme, sont reconnues depuis peu comme des environnements où la minéralisation de la matière organique et le recyclage des nutriments sont particulièrement efficaces (Avery et al., 2008 ; Rauch et al., 2008 ; Rocha, 2008 ; Anschutz et al., 2009 ; Dugan et al., 2011). Ces milieux ont donc probablement un impact important sur le cycle du carbone en milieu côtier. Ce rôle a encore été peu étudié et peu de données sont disponibles concernant la dynamique du DIC et du DOC dans ces sédiments sableux intertidaux (Dorsett et al., 2011 ; Avery et al., 2012).

Dans la partie II.A., la plage du Truc Vert a été définie comme un environnement hétérotrophe où les processus de respiration se traduisent par un déficit en oxygène des eaux interstitielles du bas de plage.

Ces minima d'oxygène dissous sont associés aux maxima de concentrations en DIC et de pCO<sub>2</sub>, et s'accompagnent généralement d'une diminution du  $\delta^{13}$ C du DIC (Fig.26 et 27). Pour la majorité des profils, l'enrichissement en DIC des eaux

interstitielles s'accompagne d'une diminution des concentrations en DOC entre le haut de plage et le bas de plage (Fig.26 et 28).

Cet antagonisme est rarement observé dans les milieux naturels, où DOC et DIC sont plutôt corrélés positivement car ils proviennent de la même source. Ceci est le cas dans les lacs mondiaux qui sont alimentés en carbone par le milieu terrestre (Sobek et al., 2003) et dans les eaux de mangroves où la source principale est le sol de la forêt tidale (Maher et al., 2013).

Toutefois, la plupart des valeurs de concentrations en DOC dans les eaux porales de la plage du Truc Vert sont proches de la concentration de l'eau de mer de surface : seuls quelques échantillons localisés en haut de plage montrent des valeurs nettement supérieures. Cet enrichissement en DOC des eaux porales du haut de plage est ponctuel et est observé à toutes les saisons de l'année, avec toutefois une fréquence et une intensité plus importantes au printemps et en été. A ces périodes de l'année, la différence entre les teneurs en DOC des eaux porales et celles de l'eau de mer de surface est en moyenne de 50  $\mu$ M (Fig.28), et peut atteindre plusieurs centaines de  $\mu$ M pour une date donnée (Fig.29).



Figure 29 : Enrichissement en DOC observé dans les eaux interstitielles marines (S > 34,5) du haut de plage, comparé aux teneurs de l'eau de mer de surface.

Ce DOC supplémentaire est présent uniquement dans les eaux porales du haut de plage et est ensuite consommé lors du transit des eaux vers le bas de plage (Fig.28). En effet, si le DOC est produit par la lyse cellulaire du phytoplancton et l'activité exoenzymatique des bactéries hétérotrophes, il est également converti en  $CO_2$  lors des processus de respiration bactérienne : il peut donc être simultanément produit et consommé dans les environnements hétérotrophes. Or, en haut de plage, de larges quantités d'eau de mer riche en matière organique et en oxygène entrent dans le sédiment : la conversion du COP en DOC par les processus bactériens est alors supérieure à la consommation du DOC et ce dernier s'accumule dans les eaux porales. Ce DOC est ensuite efficacement minéralisé par les processus de respiration intervenant lors du transit des eaux interstitielles vers le bas de plage, d'où la diminution des concentrations et le retour à une valeur seuil d'environ 200  $\mu$ M, correspondant à un « bruit de fond » de DOC peu labile.



Figure 28 : Moyennes annuelles et saisonnières des concentrations en DIC, en DOC et de la pCO<sub>2</sub> pour l'eau de mer de surface, les eaux interstitielles du haut de plage et celles du bas de plage, pour la totalité des 37 profils réalisés et pour des salinités supérieures à 34,5.

En effet, outre les quantités de matière organique disponibles, la qualité de ce matériel a également son importance sur le métabolisme benthique. Le DOC présent dans l'eau de mer de surface et présent in fine dans le sédiment est ainsi plus ou moins labile selon la saison, comme l'ont montré les incubations réalisées en hiver et en été (Fig. 30).

L'expérience réalisée en hiver montre une concentration en DOC assez faible, autour de 200  $\mu$ M, et constante sur toute la durée de l'incubation, tandis que l'expérience réalisée en été montre une concentration initiale en DOC élevée, proche de 900  $\mu$ M. Dans cet échantillon, la teneur en DOC augmente fortement au début de l'incubation pour atteindre 1600  $\mu$ M au bout de 10 jours, puis diminue fortement jusqu'à une valeur moyenne de 200  $\mu$ M (Fig.30). Cette différence de comportement entre les deux expériences semble indiquer la présence d'un DOC plus abondant et plus labile en été, pouvant alimenter efficacement les processus de respiration existant dans le sédiment.



Figure 30 : Evolution des concentrations en DOC dans des eaux interstitielles prélevées en haut de plage en hiver (13/01/12) et en été (23/07/12) et incubées au laboratoire.

Au final, les eaux porales s'échappant du sédiment à basse mer ont des concentrations en DOC proches de celles de l'eau de mer de surface (Fig.28) et ne constituent donc pas une source de DOC pour l'océan côtier, contrairement à ce qui a été observé par Avery et al. (2012) sur une plage exposée de Caroline du Nord (USA). Dans cette étude, les auteurs montrent que l'eau de mer s'infiltrant dans le sable s'enrichit en DOC au contact du sédiment, le milieu poral favorisant la minéralisation de la matière organique particulaire et donc la conversion du COP en DOC. Pour la plage du Truc Vert, cela est observable ponctuellement en haut de plage et la zone intertidale n'est globalement donc pas une source de DOC pour la zone côtière.

Un export de carbone existe toutefois entre la zone intertidale et l'océan côtier : les processus de respiration aérobie intervenant dans le sédiment induisent un enrichissement en DIC des eaux interstitielles.

Ainsi, la moyenne des enrichissements en DIC observés dans les eaux interstitielles marines (S > 34,5) du bas de plage par rapport à l'eau de mer de surface est de 0,136 mM. A certaines périodes de prélèvement, aucun enrichissement notable n'est observé tandis que la différence des concentrations en DIC peut atteindre 0,300 mM à d'autres périodes. Cet enrichissement en DIC est accompagné d'une augmentation des valeurs de la pCO<sub>2</sub> dans les eaux porales du bas de plage : la différence de pCO<sub>2</sub> entre ces eaux et l'eau de mer de surface est en moyenne de 300 ppm mais peut ponctuellement atteindre les 1000 ppm (Fig.26 et 28).

Dans la partie I.A., la variabilité saisonnière de l'intensité des processus de respiration dans les sédiments de la plage du Truc Vert a été mise en évidence, avec des déficits en oxygène maximaux en printemps et en été. Cette tendance est également observée pour les concentrations en DIC : dans les eaux porales issues de la recirculation de l'eau de mer dans le sédiment (salinité supérieure à 34,5), l'enrichissement en DIC des eaux porales par rapport à l'eau de mer de surface (i.e. le DIC produit lors de la respiration bactérienne) est maximal en été, où il peut atteindre 400  $\mu$ M, et minimal en hiver, avec des valeurs intermédiaires au printemps et en automne (Fig.28 et 31).



Figure 31 : Enrichissement en DIC des eaux interstitielles marines (salinité supérieure à 34,5) ou légèrement dessalées (salinité inférieure à 34,5) par rapport à l'eau de mer de surface pour les différentes saisons.

Cette saisonnalité des processus de respiration est liée à la variabilité des apports en matière organique dans le milieu poral. Au printemps et en début d'été, les fortes consommations d'oxygène observées dans le sédiment sont souvent liées aux blooms phytoplanctoniques (Avery et al., 2008; Bergamino et al., 2011), qui constituent alors une source importante de matière organique disponible pour les bactéries aérobies, que ce soit sous forme particulaire ou dissoute. En effet, ces blooms s'accompagnent généralement d'une augmentation des concentrations en DOC de l'eau de mer de surface, résultat de l'exsudation des cellules phytoplanctoniques et de leur dégradation dans la colonne d'eau (Avery et al., 2012). Sur la plage du Truc Vert, une augmentation des teneurs en DOC est en effet observée dans l'eau de mer de surface lors du printemps, avec des teneurs proches de 600  $\mu$ M (Fig.25), et cette hausse peut se répercuter sur les concentrations des eaux interstitielles, comme cela a été le cas au printemps 2012 (Fig.32).



Figure 32 : Evolution temporelle des concentrations en DOC et en DIC dans l'eau de mer de surface (en gris), dans les eaux interstitielles du haut de plage (vert ou bleu foncé) et dans les eaux interstitielles du bas de plage (vert ou bleu clair).

Concernant le DIC, la même tendance saisonnière est observée dans l'eau de mer de surface et les eaux interstitielles, avec des valeurs minimales en hiver (Fig.32). Ce minimum hivernal correspond probablement à une baisse de l'intensité des processus de respiration en lien avec le refroidissement de l'eau de mer et la diminution des apports en matière organique labile (productivité primaire plus faible). Les concentrations en DIC des eaux interstitielles du haut de plage sont identiques à celles de l'eau de mer de surface, ce qui est logique puisque ces eaux porales correspondent à de l'eau de mer entrée dans le sédiment lors de la marée précédente. Les eaux interstitielles du bas de plage montrent en revanche un enrichissement en DIC tout au long de l'année, avec toutefois une intensité plus importante au printemps et en été (Fig.32).

L'export de carbone depuis la zone intertidale de la plage du Truc Vert vers l'océan côtier se fait donc majoritairement sous forme de DIC, comme c'est le cas pour certaines mangroves (Maher et al., 2013).

Cette source de carbone inorganique induite par le pompage tidal peut se faire sous forme dissoute (DIC), via les eaux percolant en bas de plage à marée basse, mais aussi potentiellement via un dégazage vers l'atmosphère. En effet, les eaux interstitielles affectées par les processus de respiration, enrichies en DIC, montrent souvent des  $pCO_2$  supérieures à la valeur atmosphérique, avec des valeurs pouvant ponctuellement dépasser les 1500 ppm (Fig.28).

Il est donc possible que du  $CO_2$  diffuse de ces eaux vers l'air interstitiel contenu dans le sable à marée basse. Un enrichissement en  $CO_2$  de l'air du sable peut également être induit par le maintien des processus de respiration dans le sable non saturé en eau à marée basse. Cet air interstitiel est ensuite expulsé du sédiment lors de la marée montante suivante, quand le sédiment se remplit d'eau de mer : il y aurait alors un transfert direct de  $CO_2$  entre le sédiment et l'atmosphère. Aucune donnée de terrain ne nous permet toutefois d'étayer cette hypothèse et la mise au point d'un système de mesure des teneurs en  $CO_2$  de l'air interstitiel constitue l'une des perspectives à court terme du travail déjà réalisé sur la plage du Truc Vert.

De plus, une source additionnelle de DIC a été mise en évidence en sus de la production de DIC liée aux processus de respiration intervenant lors de la recirculation de l'eau de mer dans les sédiments perméables intertidaux : les apports d'eaux douces continentales souterraines. En effet, les eaux interstitielles saumâtres présentes au Truc Vert sont caractérisées par des concentrations en DIC supérieures à celle de l'eau de mer de surface et des eaux interstitielles salées environnantes, avec des valeurs pouvant atteindre les 3 mM pour les salinités les plus faibles (Fig.27).

L'enrichissement en DIC de ces eaux interstitielles mélangées aux eaux douces continentales ne montre pas de variations saisonnières, avec un ajout en DIC pouvant atteindre les 400  $\mu$ M quelle que soit la saison (Fig.31). En revanche, sur la totalité des échantillons prélevés le long du profil de plage pour une date donnée, le nombre d'échantillons affectés par un mélange avec les eaux douces continentales est maximal en fin d'hiver et au printemps, lorsque la nappe phréatique en amont de la plage est rechargée par les pluies hivernales (Fig.33).

Au final, deux sources de DIC ont donc été identifiées sur la plage du Truc Vert : la respiration bactérienne intervenant dans le milieu poral et le mélange entre les eaux marines et les eaux douces continentales. Pour distinguer l'origine du DIC des eaux interstitielles, notamment en termes de qualité de la matière organique respirée, des analyses isotopiques ont été réalisées.



Figure 33 : Proportion d'échantillons dessalés par rapport à l'eau de mer (S < 34,5) observés en zone intertidale lors de chaque journée de prélèvement (en % ; barres noires) et salinité minimale observée dans les eaux porales du bas de plage (losanges blancs).

### 4.2. Les origines du DIC par traçage isotopique

Le  $\delta^{13}$ C du DIC est un outil permettant de distinguer les différentes sources de DIC, de manière qualitative mais aussi quantitative (Spiker, 1980, Ogrinc et al., 2003 ; Polsenaere and Abril, 2012). Pour les eaux interstitielles d'origine marine, avec une salinité supérieure à 34,5, la relation linéaire existant entre la quantité d'oxygène consommé et le  $\delta^{13}$ C du DIC traduit un DIC provenant directement de la dégradation de la matière organique marine pénétrant dans le sédiment à pleine mer (Fig.27).

Il est toutefois possible d'affiner l'origine de la matière organique respirée dans le sédiment en calculant la signature isotopique du DIC ainsi ajouté, grâce à la relation suivante :

$$\delta^{13}C \text{ ajout}\acute{e} = \frac{DICpw * \delta^{13}Cpw - DICsw * \delta^{13}Csw}{DICpw - DICsw}$$

où  $\delta^{13}$ C ajouté représente la signature isotopique du DIC ajouté; DICpw et DICsw la concentration en DIC dans les eaux interstitielles (PW) et dans l'eau de mer de surface (SW);  $\delta^{13}$ Cpw et  $\delta^{13}$ Csw la composition isotopique des eaux interstitielles (PW) et de l'eau de mer de surface (SW).

Ce calcul a été réalisé pour toutes les eaux interstitielles caractérisées par un enrichissement en DIC significatif, supérieur à 100  $\mu$ M, qu'elles soient d'origine marine (salinité supérieure à 34,5) ou issues du mélange avec les eaux douces continentales (salinité inférieure à 34,5).



Figure  $34 : \delta^{13}C$  du DIC ajouté dans les eaux porales, pour un enrichissement en DIC significatif (supérieur à 100  $\mu$ M).

Les signatures isotopiques des sources du DIC ajouté diffèrent selon la salinité des eaux (Fig.34) : la majorité des eaux porales, qu'elles soient salées ou saumâtres, indique une source caractérisée par un  $\delta^{13}$ C compris entre -23 et -12 ‰, ce qui correspond à la signature isotopique du plancton marin (Mook, 2000).

Une partie des eaux interstitielles montre une signature isotopique du DIC ajouté moins négative, comprise entre -10 et -5‰, ce qui peut caractériser les plantes en C4, notamment les plantes aquatiques mais aussi les plantes de type désertique, comme les plantes colonisant la dune en arrière-plage.

De plus, quelques échantillons légèrement dessalés, avec une salinité comprise entre 30 et 33, sont caractérisés par un ajout de DIC ayant une signature isotopique plus négative, d'environ -25 ou -30 ‰, ce qui correspond aux plantes terrestres en C3 (Mook, 2000), voire entre -40 et -60 ‰. De telles valeurs très négatives sont généralement observées dans des environnements affectés par des processus d'oxydation du méthane, comme par exemple les sols terrestres. Ces signatures isotopiques inférieures à -25 ‰ suggèrent une origine continentale du DIC ajouté dans ces eaux interstitielles légèrement dessalées issues du mélange avec les eaux douces souterraines.

L'ajout de DIC dans les eaux porales de la zone intertidale peut ainsi avoir deux sources principales :

- la production in situ d'un DIC issu de la dégradation d'une matière organique d'origine marine et phytoplanctonique entrant dans le sédiment avec l'eau de mer à chaque marée

- l'apport latéral d'un DIC issu de la dégradation, en amont de la plage, d'une matière organique d'origine continentale et transporté par les eaux continentales souterraines se mélangeant in fine aux eaux porales salées.

Il est possible de calculer la proportion de DIC issu de la respiration d'une source donnée de matière organique à partir de la relation suivante (Bouillon et al., 2003) :

 $\delta^{13}C$ du DIC = X\_{atm+carb} x  $\delta^{13}C_{atm+carb}$  + X<sub>respi</sub> x  $\delta^{13}C_{respi}$ 

où  $X_{atm+carb}$  et  $\delta^{13}C_{atm+carb}$  sont respectivement la proportion et le rapport isotopique du DIC provenant de l'atmosphère et de la dissolution des carbonates ;  $X_{respi}$  et  $\delta^{13}C_{respi}$  la proportion et le rapport isotopique du DIC issu de la respiration.

En considérant que  $\delta^{13}C_{atm+carb}$  vaut environ 0 ‰, il est possible d'estimer la contribution de la respiration à l'ajout de DIC pour les deux sources principales de matière organique établies précédemment, soit un  $\delta^{13}C_{respi}$  fixé à -18 ‰ (plancton marin) ou à -25 ‰ (plantes terrestres en C3).

Le premier résultat de ce calcul est la confirmation de l'origine du DIC : les processus de respiration de la matière organique expliquent bien une large proportion (40 à 80 % en moyenne) de l'enrichissement en DIC observé dans les eaux porales (Tab.7). De plus, il apparaît que la dégradation d'une matière organique marine est l'hypothèse expliquant le mieux les valeurs de DIC obtenues dans les eaux interstitielles marines, excepté au printemps, où la contribution des deux types de matière organique testés sont similaires. Pour les eaux porales saumâtres, la dégradation d'une matière organique marine explique également mieux les valeurs de DIC observées, même si les valeurs obtenues pour la matière organique terrestre ne sont pas négligeables et peuvent également expliquer la moitié de la hausse du DIC observée (Tab.7).

|                              |              |          | HIVER | PRINTEMPS | ETE  | AUTOMNE |
|------------------------------|--------------|----------|-------|-----------|------|---------|
| Proportion du DIC ajouté     | $\mathbf{S}$ | >        | 79~%  | 62~%      | 64~% | 63~%    |
| issu de la respiration d'une | n d'une 34,5 |          |       |           |      |         |
| matière organique à -18 ‰    | $\mathbf{S}$ | <        | 71~%  | 67 %      | 43~% | 51~%    |
|                              | 34,          | <b>5</b> |       |           |      |         |
| Proportion du DIC ajouté     | $\mathbf{S}$ | >        | 57~%  | 45~%      | 46~% | 45 %    |
| issu de la respiration d'une | 34,          | <b>5</b> |       |           |      |         |
| matière organique à - $25\%$ | $\mathbf{S}$ | <        | 44 %  | 60 %      | 52~% | 45~%    |
|                              | 34,          | <b>5</b> |       |           |      |         |

Tableau 7 : Proportion du DIC ajouté issu des processus de respiration, pour une matière organique marine et une matière organique continentale, dans les eaux porales marines (S > 34,5) et les eaux porales saumâtres (S < 34,5) de la zone intertidale.

Ces chiffres, s'ils permettent d'estimer la contribution des processus de respiration à l'enrichissement en DIC des eaux porales, ne permettent toutefois pas de mettre en évidence la prédominance d'une source de matière organique pour les eaux saumâtres. Ces dernières sont en effet simultanément affectées par des apports de DIC continental et des processus in situ de respiration de la matière organique marine : leur signature isotopique est donc probablement le résultat d'un mélange entre ces deux influences.

Il est possible de calculer la valeur théorique du  $\delta^{13}$ C du DIC d'une eau issue du mélange entre l'eau de mer et les eaux douces souterraines grâce à l'équation suivante (Bouillon et al., 2003) :

$$\delta^{13}C \text{ théorique} = \frac{\text{Sal}^{*}(\text{DIC}_{\text{fw}}^{*}\delta^{13}\text{C}_{\text{fw}}^{-}\text{DIC}_{\text{sw}}^{*}\delta^{13}\text{C}_{\text{sw}}) + \text{Sal}_{\text{fw}}^{*}\text{DIC}_{\text{sw}}^{*}\delta^{13}\text{C}_{\text{sw}}^{-}\text{Sal}_{\text{sw}}^{*}\text{DIC}_{\text{fw}}^{-}\delta^{13}\text{C}_{\text{fw}}}{\text{Sal}^{*}(\text{DIC}_{\text{fw}}^{-}\text{DIC}_{\text{sw}}) + (\text{Sal}_{\text{fw}}^{*}\text{DIC}_{\text{sw}}^{-}\text{Sal}_{\text{sw}}^{*}\text{DIC}_{\text{fw}})}$$

où  $\delta^{13}$ C représente la signature isotopique du DIC, Sal est la salinité et DIC la concentration en DIC ; ce qui est indexé par « sw » correspond au pôle marin (eau de mer de surface) et par « fw » au pôle eau douce, assimilé aux eaux douces échantillonnées en pied de dune.

Pour la plage du Truc Vert, le pôle « eau de mer » a été défini par la moyenne annuelle des valeurs de DIC (2,07 mM) et de  $\delta^{13}$ C (0,38 ‰) et une salinité de 35. Le pôle « eau douce » a été établi à partir de données obtenues en mars 2013 lors d'une étude sur les flux d'eau douce souterraine en pied de dune (Partie III.C). Ces eaux souterraines sont caractérisées par des valeurs moyennes de 0,6 pour la salinité, 3,3 mM pour les concentrations en DIC et -12 ‰ pour les valeurs du  $\delta^{13}$ C.

La majorité des valeurs mesurées dans les eaux porales saumâtres de la plage du Truc Vert sont proches de la droite de mélange théorique entre ces deux masses d'eau (Fig.35).



Figure 35: Droite de mélange théorique entre l'eau de mer et les eaux douces souterraines (ligne noire) et valeurs de  $\delta^{13}C$  du DIC mesurées dans les eaux porales saumâtres de la plage du Truc Vert (cercles blancs).

De nombreux échantillons montrent toutefois des valeurs du  $\delta^{13}$ C du DIC plus négatives que celles prédites théoriquement par l'équation de mélange : d'autres processus interviennent donc dans les eaux porales saumâtres, notamment la respiration de la matière organique, qui induit un allègement du rapport isotopique.

Les échantillons ayant une salinité inférieure à 30 montrent en revanche un rapport isotopique mesuré plus élevé que les valeurs théoriques de mélange (Fig.35). Cet écart entre les mesures et les valeurs calculées peut indiquer l'existence d'autres processus que le mélange conservatif et la respiration de la matière organique. Il peut aussi provenir de la non prise en compte de la variabilité temporelle des caractéristiques chimiques des eaux douces souterraines, celles établies dans nos calculs provenant d'une unique mission de terrain réalisée en fin d'hiver. L'étude de la variabilité saisonnière des eaux continentales souterraines, en termes de flux d'eau et de composition chimique, est donc nécessaire pour estimer correctement la contribution de ces eaux sur la dynamique du carbone au niveau des plages sableuses. Ce travail est actuellement en cours sur la plage du Truc Vert et les premières données obtenues sont présentées dans la Partie III.C.

## 4.3. Aspects quantitatifs et flux de carbone

La minéralisation de la matière organique marine intervenant lors de la circulation de l'eau de mer dans les sédiments intertidaux de la plage du Truc Vert induit un flux de DIC vers l'océan côtier.

Connaissant le volume d'eau échangé à chaque marée entre le sédiment et l'océan côtier (estimé à 15,2 m<sup>3</sup> par mètre longshore dans la Partie II.A) et l'enrichissement moyen en DIC de ces eaux interstitielles marines retournant à l'océan lors de la basse mer (0,136 mM), il est possible d'estimer le flux de DIC parvenant à l'océan depuis la zone intertidale de la plage : 1500 moles de carbone par mètre longshore et par an. Si l'on extrapole cette valeur à l'ensemble du littoral sableux aquitain, soit une distance longshore de 240 km, le flux de DIC apporté par les plages à l'océan côtier est estimé à 360 Mmol/an, soit environ 4400 tC/an. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'estimation de la quantité de carbone minéralisé chaque année dans les sédiments intertidaux des plages sableuses aquitaines, obtenue à partir des valeurs de déficit en oxygène des eaux interstitielles du bas de plage (environ 3500 tC/an ; Partie II.A).

Cette valeur est cependant très faible comparée au dégazage de  $CO_2$  par les fleuves et estuaires tel que la Gironde, cette dernière représentant un rejet de plusieurs centaines de tonnes de carbone par jour (Frankignoulle et al., 1998). La valeur calculée pour la plage du Truc Vert correspond toutefois à environ la moitié du flux de DIC apporté au Bassin d'Arcachon par les rivières, et estimé à 10500 tC/an (Polsenaere, 2011).

Pour une zone intertidale d'une largeur moyenne de 150 m, le flux de DIC issu de la recirculation de l'eau de mer dans les plages sableuses aquitaines est ainsi estimé à 120 gC.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>, ou 27,4 mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. Cette valeur est dans la gamme des flux benthiques de DIC communément obtenus en milieu marin côtier peu profond (Forja et al., 2004) (Tab.8).

Cette valeur correspond à la production de DIC associée à la respiration de la matière organique marine lors de la circulation de l'eau de mer dans le sédiment intertidal : il s'agit donc d'une estimation minimale des apports de DIC à l'océan

côtier, les apports supplémentaires liés au mélange avec les eaux souterraines continentales n'étant pas pris en compte.

En effet, toutes salinités confondues, l'enrichissement en DIC des eaux porales du bas de plage est en moyenne de 0,212 mM. Le flux annuel de DIC parvenant à l'océan côtier depuis la zone intertidale est alors estimé à 6800 tC/an pour la côte aquitaine, soit 190 gC.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>. La part du flux de DIC associé aux apports d'eaux continentales représenterait donc environ un tiers du flux total de DIC exporté vers la zone côtière.

| Site d'étude Références               |                             | Flux de DIC                              |  |
|---------------------------------------|-----------------------------|--|--|
|                                       |                             | (mmol.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) |  |
| Eastern Passage (Nouvelle Ecosse)     | Hargrave and Philips (1981) | 28.6 - 95.7                              |  |
| Cobequid Bay (Nouvelle Ecosse)        | Andersen and Hargrave       | 6.7 - 183.1                              |  |
|                                       | (1984)                      |  |  |
| Cape Lookout Bight (Caroline du Nord) | Martens and Klump (1984)    | 31.0 - 162.7                             |  |
| San Francisco Bay (Californie)        | Hammond et al. (1985)       | 17.0 - 28.0                              |  |
| Norsminde Fjord (Danemark)            | Andersen and Kristensen     | 30.2 - 62.9                              |  |
|                                       | (1988)                      |  |  |
| Tomales Bay (Californie)              | Dollar et al. (1991)        | 14.4 - 26.0                              |  |
| Ao Nam Bor mangrove (Thaïlande)       | Kristensen et al. (1991)    | 69.9 - 86.1                              |  |
| Nord de la Mer Adriatique             | Giordani et al. (1992)      | 12.2 - 25.2                              |  |
| Lagon de Nouvelle-Calédonie           | Boucher et al. (1994)       | 23.0 - 124.1                             |  |
| Ao Nam Bor mangrove (Thaïlande)       | Kristensen et al. (1994)    | 23.0 - 34.0                              |  |
| Albufera of Majorca (Méditerranée)    | Lopez et al. (1995)         | 63.4 - 732.0                             |  |
| Port de Boston (Massachusetts)        | Giblin et al. (1997)        | 10.0 - 185.0                             |  |
| Port Phillip Bay (Australie)          | Berelson et al. (1998)      | 23.0 - 103.0                             |  |
| Baie de Cadix (Espagne)               | Forja and Gomez-Parra       | 154.6 - 224.5                            |  |
|                                       | (1998)                      | <b>×</b> 4 0 0                           |  |
| Young Sound (Groenland)               | Rysgaard et al. (1998)      | 5.4 - 9.6                                |  |
| Plum Island Sound – River Park        | Hopkinson et al. (1999)     | 3.0 - 520.0                              |  |
| Golfe de Trieste (Italie)             | Cermeli et al (2001)        | 5.0 - 10.1                               |  |
| Péninsule ibérique                    | For $ia et al. (2004)$      | 135.0 - 447.0                            |  |
| Moreton Bay mangrove (Australie)      | Maher et al. $(2013)$       | 183.3 - 341.7                            |  |
| Plage du Truc Vert                    | Cette étude                 | 27,4                                     |  |

Tableau 8: Flux benthiques de DIC observés dans les sédiments marins en domaine côtier peu profond. Modifié d'après Forja et al., 2004.

# 5. Conclusion

Les environnements côtiers constituent une interface entre les différents réservoirs du cycle global du carbone, et leur rôle dans ce cycle est pourtant encore peu étudié. Parmi ces milieux, les plages sableuses exposées, comme la plage du Truc Vert, sont affectées par d'intenses échanges d'eau de mer avec l'océan côtier à chaque marée. Cette forte advection est à l'origine d'une minéralisation efficace de la matière organique dans le milieu poral intertidal, via des processus de respiration aérobie. Ces processus se traduisent par un déficit en oxygène et un enrichissement en nutriments et en DIC des eaux interstitielles au cours de leur trajet entre le haut de plage et le bas de plage. Le DIC produit dans le sédiment est exporté par les eaux porales s'échappant du sédiment lors du jusant et représente un flux net de DIC pour l'océan côtier.

Une deuxième source de DIC a été identifiée : le mélange des eaux porales marines avec les eaux douces continentales riches en DIC. Cet impact est maximal en fin d'hiver et au printemps, lorsque les nappes souterraines sont rechargées par les pluies hivernales.

L'utilisation des isotopes stables du carbone ( $\delta^{13}$ C du DIC) a permis de préciser l'origine du DIC ajouté dans les eaux interstitielles. La majorité des échantillons, qu'ils soient marins ou saumâtres, montre ainsi une signature isotopique caractéristique d'un DIC issu de la respiration de la matière organique marine phytoplanctonique, avec des valeurs de  $\delta^{13}$ C du DIC ajouté proches de -20 ‰. Une partie des eaux saumâtres montre toutefois des signatures isotopiques du DIC ajouté plus négatives, suggérant la présence d'un DIC produit en amont de la plage, via la dégradation de matière organique continentale (plantes en C3) ou de l'oxydation du méthane dans les sols.

Le flux de DIC lié à la minéralisation de la matière organique marine est estimé à 4400 tC/an pour la côte aquitaine (soit une moyenne de 27,4 mmol.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>). L'enrichissement en DIC des eaux porales marines est plus fort au printemps et en été, quand les processus de respiration sont les plus intenses. En effet, à cette époque de l'année, la matière organique entrant dans le sédiment avec l'eau de mer lors du flot est plus abondante et plus labile : pénétrant dans le milieu poral majoritairement sous forme particulaire, cette matière organique est rapidement convertie en DOC puis en DIC lors des processus de respiration. Une part importante du flux de DIC parvenant à l'océan côtier provient ainsi de la dégradation de la matière organique dans la lentille de circulation de l'eau de mer dans le sédiment intertidal.

Le flux de DIC associé aux apports d'eaux souterraines continentales n'est cependant pas négligeable et peut représenter, en première approximation, un tiers du flux total de DIC parvenant à l'océan côtier. La quantification précise de ce flux nécessite toutefois une caractérisation précise, spatialement et temporellement, des flux d'eau douce parvenant au sédiment. Cette étude est actuellement en cours et permettra de mieux caractériser le lien entre les sources continentale et océanique de carbone en zone côtière.

Une autre perspective de ce travail est la détermination de possibles flux de  $CO_2$ entre le sédiment et l'atmosphère, l'air interstitiel pouvant être le lieu d'une accumulation de  $CO_2$  durant la basse mer.

La circulation des eaux interstitielles dans les sédiments sableux de la zone intertidale de la plage du Truc Vert induit une minéralisation efficace de la matière organique marine et un flux de nitrates et de DIC vers l'océan côtier. L'impact de la nappe souterraine continentale a été mise en évidence dans cette partie, mais un autre facteur peut influer sur les flux biogéochimiques au sein du sédiment : la macrofaune. Les macro-organismes benthiques peuvent en effet, via leur respiration et/ou leur déplacement dans le sédiment, modifier les flux benthiques d'oxygène : leur impact potentiel a donc été étudié et est présenté dans la partie suivante.

# 1. Introduction

Bien que représentant la majorité des littoraux des zones tempérées et tropicales (Davies, 1972), les plages sableuses ont longtemps été considérées comme des « déserts » biologiques. En effet, la zone intertidale de ces environnements présente généralement un aspect uniforme, entièrement sableux, dépourvu de plantes fixées ou d'organismes sessiles. De plus, la plupart des animaux présents dans ces environnements sont difficilement repérables, soit de par leur petite taille (quelques millimètres), soit parce qu'ils sont enfouis dans le sédiment durant les périodes d'émersion. Néanmoins, plusieurs études sur la macrofaune benthique des plages sableuses ont été réalisées ces dernières décennies et ont révélé la présence d'une faune souvent restreinte mais non négligeable dans ces sédiments intertidaux (McLachlan, 1983).

Les Crustacés, les Mollusques et les Polychètes sont les groupes fauniques les plus présents dans les plages sableuses intertidales et leur abondance est fortement influencée par les paramètres physiques du milieu, et notamment l'exposition aux vagues (Dexter, 1990). Ainsi, la richesse spécifique de la macrofaune benthique diminue avec l'augmentation du degré d'exposition de la plage et de la granulométrie du sédiment (McLachlan and Jaramillo, 1995). Dans le cas des plages sableuses exposées, soumises à de fortes conditions hydrodynamiques, la macrofaune benthique est généralement assez pauvre, représentée par quelques espèces spécialisées, adaptées à la rudesse de ces milieux (McLachlan and Brown, 2006). Les organismes présents dans ces environnements doivent en effet faire face à de fortes décharges énergétiques via le déferlement des vagues, à des variations brutales d'humidité et de température lors des cycles de marée (émersion/immersion), et à des mouvements d'eau et de sable pouvant être importants.

La plage du Truc Vert est l'une de ces plages battues, soumises à d'intenses conditions hydrodynamiques, avec une zone intertidale directement affectée par le déferlement des vagues. Des macro-organismes ont été observés lors des premières missions de terrain réalisées début 2011 pour l'échantillonnage des eaux porales. Il nous a donc paru opportun d'étudier cette faune : quelles espèces sont présentes ? En quelles quantités ? Y a-t-il des variations spatiales et temporelles dans leur distribution ? Une fois les espèces présentes identifiées et quantifiées, les principaux objectifs de ce travail sont de caractériser la biomasse de la macrofaune, la répartition cross-shore des macro-organismes et leur éventuelle variabilité saisonnière. Il s'agit in fine de quantifier leur impact sur les propriétés du sédiment de la plage du Truc Vert, et plus particulièrement leur rôle dans le bilan de masse de la respiration benthique.

# 2. Matériels et méthodes

# 2.1. Echantillonnage

La macrofaune benthique de la plage du Truc Vert a été échantillonnée sur les quatre saisons de l'année 2011 (mars, juin, septembre et décembre). Ces

prélèvements ont été effectués lors de l'étale de basse mer, pendant les marées de vives-eaux, à différentes stations espacées de 10 mètres le long du profil crossshore entre la ligne d'eau (bas de plage) et le haut de plage. Les profils faisaient entre 40 et 80 m de long selon la configuration de la plage. A chaque station, les 30 premiers centimètres du sédiment ont été prélevés à l'aide d'un carottier d'une surface de  $0,0225 \text{ m}^2$  (soit  $0,15 \times 0,15 \text{ m}$ ) et dix réplicats ont été réalisés. Le sédiment ainsi prélevé a ensuite été tamisé sur maille de 1 mm et le rejet du tamis (i.e. les particules de taille supérieure à 1 mm, dont les macro-organismes) placé dans du formol 4% et coloré au rose bengale, colorant de la matière organique vivante (Fig.36).



Figure 36: Photographies de l'échantillonnage sur la plage du Truc Vert; (A) vue générale, (B) carottage et (C) tamisage.



Figure 37 : Profils topographiques de la plage (ligne pleine) et localisation des stations échantillonnées (croix).

A chaque période de prélèvement, le profil topographique de la plage et la localisation des prélèvements ont été obtenus à l'aide du GPS cinématique Trimble 5700, avec une précision centimétrique à décimétrique en X, Y et Z (Fig.37).

# 2.2. Analyse de la faune

Un premier tri a été fait entre les fractions détritique ou coquillière (graviers ou débris de coquilles) et biologique, et un deuxième tri entre les organismes vivants lors du prélèvement, colorés au rose bengale, et ceux déjà morts. Les individus ont été identifiés, jusqu'au niveau spécifique lorsque cela était possible, et comptés.

Pour chaque groupe zoologique, la biomasse, définie par le poids sec sans cendres (« Ash Free Dry Weight »), a été calculée par différence entre le poids sec total, obtenu après dessiccation (48 h à 60°C) et le poids sec des parties non organiques de l'animal, obtenu par pesée des cendres après calcination (4h à 450°C) des échantillons.

# 2.3. Analyse multi-variée

La racine carrée des abondances (nombre d'individus par m<sup>2</sup>) obtenues pour chaque station permet d'atténuer l'influence prédominante du ou des taxon(s) le(s) plus abondant(s). L'analyse statistique MDS (MultiDimensional Scaling, ou Positionnement Multidimensionnel) a été réalisée ensuite grâce au logiciel PRIMER permettant l'obtention de la matrice des distances (ou matrice de similarité). Cette matrice contient les valeurs de la distance théorique entre deux variables dans un espace à N dimensions, i.e. la similarité entre ces deux variables (par exemple l'abondance faunique entre deux stations). Ce traitement a permis l'obtention d'un graphe 2D où les données similaires constituent des groupes de points. La qualité du positionnement est donnée par la valeur de Stress (S), une valeur inférieure à 0,2 correspondant à une analyse statistique robuste.

# 3. Résultats

# 3.1. Abondance

Le nombre de taxons trouvées sur la plage du Truc Vert est de 14 pour la totalité des quatre périodes d'échantillonnage (Tab.9). Les groupes zoologiques présents sont les Crustacés, les Polychètes, les Mollusques et les Némertes, avec une nette prédominance des Crustacés et des Polychètes, ce qui est tout à fait classique dans les plages sableuses (Dexter, 1983). Les espèces observées sont communément présentes dans les sédiments sableux intertidaux, et notamment au niveau des plages exposées (McLachlan and Brown, 2006).

Parmi les Crustacés, *Eurydice naylori* (Fig. 38a) est le seul représentant de l'ordre des Isopodes. Majoritairement composé d'organismes charognards (« scavengers »), le genre *Eurydice* est très répandu et est observé aussi bien en zone tempérée qu'en zone tropicale. Certaines espèces sont subtidales, mais la plupart sont caractéristiques de la partie basse de la zone intertidale des plages sableuses (McLachlan and Brown, 2006). *Eurydice naylori* présente une forte abondance sur la plage du Truc Vert, avec un total de 639 individus échantillonnés (Tab.9). Cela est particulièrement vrai en mars 2011, où cette espèce représente une large majorité des macro-organismes prélevés, et ce sur la quasi totalité des stations (Fig.39).

|            |                               | Abondance totale (individus / surface échantillonnée) |                      |             |                        |
|------------|-------------------------------|---|----------------------|-------------|------------------------|
| Groupe     |                               | Mars 2011   | Juin 2011            | Sept.       | Déc. 2011              |
| Zoologique | Taxon                         | $(2,03 \text{ m}^2)$                                  | $(1,35 \text{ m}^2)$ | 2011        | (1,13 m <sup>2</sup> ) |
|            |                               |   |                      | $(1,8 m^2)$ |                        |
| Crustacés  | <i>Eurydice naylori</i> Jones | 502   | 91                   | 36          | 10                     |
|            | and Pierpoint, 1997           |   |                      |             |                        |
|            | Gastrosaccus                  | 14  | 17                   | 29          | 19                     |
|            | roscoffensis Bacescu,         |   |                      |             |                        |
|            | 1970                          |   |                      |             |                        |
|            | Gastrosaccus spinifer         | 0   | 2                    | 58          | 2                      |
|            | (Goës, 1864)                  |   |                      |             |                        |
|            | Haustorius arenarius          | 42  | 46                   | 15          | 3                      |
|            | (Slabber, 1769)               |   |                      |             |                        |
|            | Pontocrates arenarius         | 45  | 10                   | 11          | 1                      |
|            | (Bate, 1858)                  |   |                      |             |                        |
|            | Talitrus saltator             | 0   | 3                    | 6           | 0                      |
|            | (Montagu, 1808)               |   |                      |             |                        |
|            | Urothoe pulchella             | 0   | 0                    | 1           | 0                      |
|            | (Costa, 1853)                 |   |                      |             |                        |
| Mollusques | Cerastoderma edule            | 0   | 4                    | 0           | 0                      |
|            | (Linné, 1758)                 |   |                      |             |                        |
|            | Peringia ulvae                | 0   | 13                   | 0           | 0                      |
|            | (Pennant, 1777)               |   |                      |             |                        |
|            | <i>Mytilus edulis</i> Linné,  | 0   | 1                    | 0           | 0                      |
|            | 1758                          |   |                      |             |                        |
| Némertes   | Espèce indéterminée           | 4   | 5                    | 173         | 0                      |
| Polychètes | Nephtys cirrosa               | 5   | 1                    | 7           | 0                      |
|            | (Ehlers, 1868)                |   |                      |             |                        |
|            | Ophelia bicornis              | 72  | 93                   | 9           | 0                      |
|            | Savigny in Lamarck,           |   |                      |             |                        |
|            | 1818                          |   |                      |             |                        |
|            | Scolelepis squamata           | 31  | 25                   | 7           | 0                      |
|            | (O.F. Müller, 1806)           |   |                      |             |                        |

Tableau 9: Nombre total d'individus collectés, pour chaque espèce, sur l'ensemble des réplicats et la totalité des stations pour chaque période de prélèvement. Le nom des auteurs et l'année de la description sont indiqués à côté de chaque espèce.

Un autre ordre de Crustacés présent sur les plages sableuses est celui des Amphipodes. En zone tempérée, de tels organismes, aussi appelés « puces de mer », sont généralement caractéristiques du haut de plage et plus particulièrement de la laisse de mer dont ils se nourrissent. Herbivores ou omnivores, ils peuvent ponctuellement migrer vers le bas de plage pour rechercher leur nourriture (McLachlan and Brown, 2006). Au Truc Vert, les espèces d'amphipodes présentes sont *Haustorius arenarius, Pontocrates arenarius, Talitrus saltator* et *Urothoe pulchella* (Fig. 38b, 38c, 38d et 38e). La présence des deux dernières espèces est anecdotique au Truc Vert puisque seulement quelques individus (9 et 1 respectivement) ont été observés (Tab.9). *Haustorius arenarius* et *Pontocrates arenarius* sont en revanche bien présents dans la zone intertidale, avec plusieurs dizaines d'individus prélevés pour chacune des deux espèces (Tab.9). Ils sont particulièrement abondants en bas de plage en mars 2011 pour *Pontocrates arenarius* et en juin 2011 pour *Haustorius arenarius*, avec une vingtaine d'individus prélevés (Fig.39). Le dernier ordre de Crustacés présent sur la plage du Truc Vert est celui des Mysidacés, avec deux espèces du genre *Gastrosaccus* (Fig. 38f). Les Mysidacés sont des organismes détritivores communément présents dans les environnements sableux : certaines formes sont uniquement planctoniques et vivent dans la zone de surf des plages ; d'autres, comme *Gastrosaccus*, sont benthoplanctoniques et passent une partie de leur vie enfouies dans le sable : elles vivent alors en zone de surf mais aussi dans la partie basse de la zone intertidale (McLachlan and Brown, 2006). Les deux espèces observées au Truc Vert sont *Gastrosaccus roscoffensis*, présente tout au long de l'année, et *Gastrosaccus spinifer*, présente essentiellement en septembre 2011 (Tab.9).

Le deuxième groupe zoologique le plus présent sur la plage du Truc Vert, après les Crustacés, est celui des Polychètes (Tab.9). Ce groupe est présent dans de nombreux environnements côtiers, aussi bien en zone subtidale qu'intertidale et dans des sédiments vaseux et sableux. Concernant les plages sableuses, ils sont généralement majoritaires dans les environnements abrités et plus rares dans les plages exposées, où l'action des vagues et la granulométrie du sable sont plus importantes (McLachlan and Brown, 2006). Les espèces observées au Truc Vert sont *Nephtys cirrosa* (Fig. 38g), *Ophelia bicornis* (Fig. 38h) et *Scolelepis squamata* (Fig. 37i). *Nephtys cirrosa*, dont seulement 13 individus ont été observés (Tab.9), est une espèce ubiquiste retrouvée jusqu'en Antarctique, vivant de la zone subtidale jusqu'à la limite basse de la zone intertidale.



Figure 38: Photographies des espèces rencontrées sur la plage du Truc Vert; (A) Eurydice naylori, (B) Haustorius arenarius, (C) Pontocrates arenarius, (D) Talitrus saltator, (E) Urothoe pulchella, (F) Gastrosaccus, (G) Nephtys cirrosa, (H) Ophelia bicornis, (I) Scolelepis squamata, (J) Cerastoderma edule, (K) Mytilus edulis, (L) Peringia ulvae, (M) Némerte indéterminé.



Figure 39 : Nombre total d'individus prélevés pour la totalité des réplicats pour chaque station (surface d'une station : 0,225 m<sup>2</sup>), pour les quatre périodes d'échantillonnage et pour les huit espèces les plus abondantes sur la plage du Truc Vert.

*Ophelia bicornis* est l'espèce la plus présente au Truc Vert, avec 174 individus récoltés (Tab.9), essentiellement en mars et juin 2011. Ce sont des organismes fouisseurs souvent présents dans la zone intertidale des plages sableuses abritées. Enfin, une soixantaine de *Scolelepis squamata* ont été prélevés (Tab.9), essentiellement en mars et juin 2011, et plutôt en milieu de plage (Fig.39). Les organismes du genre *Scolelepis* sont en effet des organismes dépositivores caractéristiques du milieu de plage et sont présents dans la majeure partie du globe. Vivant dans des terriers formés d'une fragile sécrétion de mucus, ils constituent le genre de la famille des Spionidés le plus communément rencontré dans les plages sableuses (McLachlan and Brown, 2006).

Les Mollusques constituent un groupe zoologique généralement abondant dans les plages sableuses intertidales (Dexter, 1983), mais sont cependant peu présents sur la plage du Truc Vert. En effet, seulement 18 représentants de ce groupe ont été observés, tous genres et toutes missions confondues (Tab.9). De plus, les espèces rencontrées ne sont généralement pas présentes sur les plages océaniques aquitaines. Ainsi Cerastoderma edule (Fig. 38j), ou coque commune, et Mytilus edulis (Fig. 38k), ou moule commune, sont des espèces fortement présentes dans le Bassin d'Arcachon voisin (Blanchet et al., 2005). De même Peringia ulvae (Fig. 381) est une espèce communément présente sur les platiers vaseux intertidaux et caractéristique des herbiers (Blanchet, 2004), et rare sur les plages sableuses. Vu leur très faible abondance, il est possible que ces organismes aient été apportés sur la plage du Truc Vert par les courants et soient originaires du Bassin d'Arcachon voisin. En effet, les courants apportent de nombreux débris organiques sur la plage du Truc Vert, où des coquilles vides de bivalves et de gastéropodes sont régulièrement observées. Ces coquilles sont parfois colonisées par des anémones de mer: les organismes coquilliers s'échouant sur la plage du Truc Vert proviennent donc du domaine subtidal. Une fois ces organismes morts, ils sont advectés par les courants de marée et de houle vers le littoral. Parfois peu dégradés ou encore vivants, ils constituent alors un apport de matière organique pour l'écosystème de la plage. Ce fut notamment le cas début août 2011, où un échouage massif (plusieurs centaines d'individus par m<sup>2</sup>) de moules mortes et peu décomposées a eu lieu sur la plage du Truc Vert, événement associé à un épisode d'anoxie des eaux porales du sédiment de la plage (Partie II.A).

Un dernier groupe zoologique est présent sur la plage du Truc Vert : celui des Némertes, aussi appelés « vers rubans » (Fig. 38m). Ce groupe n'est pas caractéristique des environnements sableux, même s'il est souvent présent dans ces milieux. En effet, ces organismes sont présents dans la plupart des milieux marins. Au Truc Vert, ils sont très abondants en septembre 2011, où 173 individus ont été recensés, mais quasiment absents le reste de l'année (Tab.9).

Enfin, à l'échelle des groupes zoologiques, les Crustacés sont prédominants tout au long de l'année et sont souvent présents sur la totalité du profil de plage, avec des abondances de plusieurs centaines d'individus par m<sup>2</sup>. Ce sont également les seuls organismes présents en décembre 2011 (Fig.40). Les Polychètes, deuxième groupe zoologique le plus présent au Truc Vert, sont abondants en mars et juin 2011, avec des abondances plus faibles, toujours inférieures à 200 individus par m<sup>2</sup> et souvent en dessous de 100 individus par m<sup>2</sup> (Fig.40). En juin et septembre 2011, les Crustacés et les Polychètes sont surtout présents dans la partie basse de la zone intertidale, alors qu'ils sont présents sur une plus large zone en mars 2011 (Fig.40).



Figure 40 : Abondance calculée par m<sup>2</sup> pour chaque groupe zoologique et chaque saison, pour toutes les stations, depuis la ligne d'eau (A) jusqu'au haut de plage.

## 3.2. Biomasse

Tous groupes zoologiques confondus, la macrofaune benthique du Truc Vert représente une biomasse souvent inférieure à 1 g (poids sec sans cendres) par  $m^2$ , et plutôt concentrée sur la partie basse de la plage (Fig.41). Les Polychètes dominent pour chaque saison où ils sont présents sur la plage du Truc Vert (mars, juin et septembre 2011; Fig.41).



Figure 41 : Biomasse (g de poids sec sans cendres par m<sup>2</sup>) par groupe zoologique pour chaque saison, depuis la ligne d'eau (A) jusqu'au haut de plage.

En effet ces organismes sont de taille centimétrique et ont donc une masse individuelle plus importante que les Crustacés de taille millimétrique, même si ces derniers sont plus abondants. De manière plus spectaculaire, les Némertes, très abondants en septembre 2011, représentent une part négligeable de la biomasse pour cette période du fait de leur petite taille (Fig.41).

## 3.3. Structure du peuplement

L'analyse MDS effectuée sur les abondances spécifiques est robuste, avec une valeur de stress de 0,16, et met en évidence des différences marquées dans la composition des assemblages benthiques, avec l'obtention de 4 groupes de points distincts, correspondant aux 4 périodes d'échantillonnage (Fig.42). Au sein de chaque groupe, les points sont ordonnés selon un gradient cross-shore, depuis le bas de plage (station A) jusqu'au haut de plage (stations E à I), excepté pour décembre 2011 (en rouge ; Fig.42). La structure des communautés benthiques de la plage du Truc Vert varie donc en fonction du temps (variabilité saisonnière) et de l'espace (variabilité cross-shore).



Figure 42 : Résultats de l'analyse MDS effectuée sur les abondances spécifiques.

# 4. Discussion

# 4.1. Caractéristiques générales de la macrofaune benthique de la plage du Truc Vert

La plage du Truc Vert est caractérisée par une macrofaune réduite, avec un petit nombre d'espèces (14 au total), des abondances et des biomasses limitées (respectivement inférieures à 800 individus/m<sup>2</sup> et à 3 g AFDW/m<sup>2</sup>). Ces valeurs sont extrêmement faibles en comparaison avec d'autres environnements marins tels que le Bassin d'Arcachon, où environ 200 taxons ont été identifiés en zone
intertidale (Blanchet, 2004). Dans cet environnement distant de quelques kilomètres de la plage du Truc Vert, les herbiers à *Zostera noltii* présentent une macrofaune particulièrement développée, avec des abondances supérieures à 20000 individus/m<sup>2</sup> et des biomasses comprises entre 10 et 20 g AFDW/m<sup>2</sup>, tandis que les sédiments vaso-sableux présentent des abondances autour de 2000 individus/m<sup>2</sup> et des biomasses d'environ 9 g AFDW/m<sup>2</sup> (Blanchet, 2004).

Les faibles valeurs de richesse spécifique, abondance et biomasse observées au Truc Vert confirment ce que l'on connaît des sédiments sableux intertidaux et notamment des plages exposées (Tab.10) : plus la granulométrie du sable et le degré d'exposition aux vagues sont importants et moins la richesse spécifique et l'abondance de la macrofaune benthique sont importantes. Les plages réflectives, exposées, sont ainsi moins peuplées que les plages abritées (McLachlan and Brown, 2006).

| Source              | Type de plage | Nombre<br>d'espèces | Abondance<br>(ind./m²) | Biomasse<br>(gAFDW/m²) |
|---------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Eleftheriou et      | Semi abrité   | 23                  | 1330                   | 2,8                    |
| Nicholson, 1975     |               |                     |                        |                        |
| Eleftheriou et      | Battu         | 13                  | 445                    | 0,7                    |
| Nicholson, 1975     |               |                     |                        |                        |
| McLachlan, 1983     | Semi abrité   | 17                  | 752                    | 2                      |
| McLachlan, 1983     | Battu         | 11                  | 400                    | 2,3                    |
| Bachelet et         | Semi abrité   | 36                  | 1691                   | 11,5                   |
| Dauvin, 1993        |               |                     |                        |                        |
| Reise et al., 1994  | Barre         | 11                  | 400                    | 20,5 dont 18,6         |
|                     | sableuse      |                     |                        | d'Arenicola            |
|                     |               |                     |                        | marina                 |
| Blanchet, 2004      | Semi abrité   | 5                   | 100                    | 2                      |
| Harris et al., 2011 | Battu         | 7                   | 500                    | 10                     |
| Junoy et al., 2012  | Battu         | 17                  | 20 à 100               | -                      |

Tableau 10: Nombre d'espèces, abondance (individus/m<sup>2</sup>) et biomasse (g de poids sec sans cendre/m<sup>2</sup>) mesurées au sein de plages sableuses en mode semi-abrité ou battu. Modifié d'après Blanchet, 2004.

Les espèces présentes au Truc Vert sont également caractéristiques des plages sableuses exposées d'Europe occidentale. Ainsi, *Scolelepis squamata*, *Gastrosaccus spinifer*, *Gastrosaccus roscoffensis*, *Nephtys cirrosa*, *Pontocrates arenarius*, *Haustorius arenarius*, *Eurydice naylori* et *Ophelia bicornis* sont communément observées sur les plages espagnoles et portugaises (Munilla and San Vicente, 2005; Rodil et al., 2006; Gonçalves et al., 2009; Vale et al., 2010; Junoy et al., 2012).

Le genre Nephtys et les espèces Scolelepis squamata, Gastrosaccus spinifer et Urothoe pulchella sont également communément observés dans les zones sableuses, relativement abritées, du Bassin d'Arcachon (Bachelet et Dauvin, 1993; Blanchet, 2004).

Toutes ces espèces sont adaptées aux environnements sableux exposés à une forte hydrodynamique. Dans ces milieux, les organismes benthiques doivent être extrêmement mobiles pour contrer l'instabilité du substrat sableux et l'action des vagues. Les capacités de locomotion constituent alors un facteur clé pour la survie des organismes, qui doivent pouvoir s'enfouir rapidement et efficacement dans le sable pour éviter d'être emportés au large par les vagues ou pour échapper aux prédateurs. La « swash exclusion hypothesis » (McLachlan et al., 1993) illustre l'importance de la mobilité pour la macrofaune des plages sableuses : seules s'établiraient dans ce type d'environnement les espèces ayant un temps d'enfouissement inférieur à la période de swash. Beaucoup d'espèces seraient ainsi « éliminées » et ne pourraient coloniser les sédiments sableux intertidaux exposés, d'où la faible macrofaune observée dans ces milieux.

Les espèces présentes sur les plages exposées sont également adaptées à la rareté de la nourriture disponible. L'absence de macrophytes fixées conduit ainsi à la prédominance des filtreurs et des charognards, ces derniers possédant généralement plusieurs modes d'alimentation (dont la prédation) pour faire face aux apports aléatoires de matière organique sur la plage. Certaines espèces de *Gastrosaccus* par exemple sont à la fois suspensivores et dépositivores, et peuvent même se comporter comme des charognards occasionnels. De même, *Haustorius arenarius* utilise différentes méthodes pour consommer aussi bien les petites que les grosses particules (McLachlan and Brown, 2006).

Face au caractère erratique des apports de matière organique sur la plage et à la difficulté de localiser et capturer des proies (due à la turbulence induite par les vagues), les prédateurs et les charognards doivent être capables de manger rapidement quand ils trouvent de la nourriture : la plupart des espèces des plages exposées présentent ainsi de forts taux d'ingestion, de digestion et d'assimilation. Ces propriétés sont généralement associées à un métabolisme économe en énergie, permettant aux organismes de survivre jusqu'au repas suivant. Afin d'optimiser la recherche de nourriture, d'économiser leur énergie et/ou de lutter contre la dessiccation, certains organismes ont développé des rythmes d'activité basés sur le cycle nycthéméral ou tidal. Des rythmes tidaux de respiration ont ainsi été observés chez Gastrosaccus. Certains organismes, tels que Eurydice, Talitrus ou à nouveau Gastrosaccus effectuent des migrations tidales le long du profil de plage. Le mode de déplacement le plus communément utilisé sur les plages exposés, car économe en énergie, est le « surfing » : les organismes se laissent porter par les vagues pour migrer entre les différentes zones de la plage. Les organismes peuvent également migrer verticalement dans le sédiment pour éviter la dessiccation ou lors de tempêtes, souvent synonymes d'érosion sédimentaire (McLachlan and Brown, 2006).

Les travaux présentés ici confirment que la macrofaune benthique des plages sableuses est directement influencée par les paramètres physiques du milieu, et notamment par la marée et la houle, qui contrôlent une large part des activités de locomotion, nutrition et reproduction des organismes. Comme nous l'avons observé au Truc Vert, les Crustacés, très mobiles et résistants, constituent ainsi le groupe zoologique le plus diversifié et le plus abondant des plages sableuses exposées (Rodil et al., 2006). En effet, outre leur mobilité, ils sont également avantagés de par leur morphologie : leur carapace les protège des dommages physiques provoqués par l'abrasion du sable grossier des plages exposées. Les Polychètes, plus sensibles à ce phénomène, sont ainsi moins abondants sur les plages réflectives (granulométrie souvent élevée) que sur les plages abritées, où la granulométrie est moindre (McLachlan and Brown, 2006).

La composition spécifique de la macrofaune de la plage du Truc Vert est comparable aux observations antérieures de Lagardère (1966) sur les côtes landaise et basque, et est caractéristique des plages sableuses exposées, où la taille des grains, l'action des marées et de la houle, expliquent la rareté et la spécificité des organismes présents.

# 4.2. Variabilité spatio-temporelle de la macrofaune benthique et lien avec la biogéochimie des eaux porales

La macrofaune benthique de la plage du Truc Vert varie, en termes de richesse spécifique, d'abondance et de biomasse, le long du profil cross-shore et en fonction des saisons (Fig. 39, 40 et 41). Aucune tendance significative n'est cependant visible à l'échelle saisonnière : en effet, le changement des communautés benthiques, avec la présence plus ou moins marquée de certaines espèces selon les saisons (Polychètes en mars et juin, Némertes en septembre) ne semble pas lié à une dynamique particulière. En effet, la macrofaune des plages sableuses exposées, peu abondante, présente une forte variabilité spatio-temporelle liée aux changements incessants du milieu (Vale et al., 2010 ; Junoy et al., 2012 ; Defeo and McLachlan, 2013).

Certaines tendances spatiales sont cependant observables le long du profil de plage, avec notamment des abondances souvent importantes en bas de plage (Fig.39 et 40). Cette observation est classique dans les sédiments sableux intertidaux (Bally, 1983; Wendt and McLachlan, 1985; McLachlan, 1990; Jaramillo, 1993; McLachlan and Brown, 2006; Rodil et al., 2006), notamment en raison de la forte humidité du sable et du faible temps d'émersion en bas de plage (Defeo et al., 1992; McLachlan and Brown, 2006; Schlacher and Thompson, 2013). La zonation de certaines espèces sur le profil de plage est elle aussi caractéristique : ainsi, Scolelepis squamata est communément observé en milieu de plage tandis que les isopodes de type *Eurydice* et les amphipodes de type Haustorius sont souvent présents sur tout le profil de plage (Rodil et al., 2006; Fig.39). La large répartition des organismes le long du profil de plage en mars 2011 peut également s'expliquer par la plus faible pente de la plage (Fig.37) : la zone saturée en eau du bas de plage étant plus étendue, la zone d'occupation préférentielle des macro-organismes est donc plus grande et la macrofaune est plus abondante. En effet, la pente de la plage est l'un des paramètres physiques qui influe sur les propriétés du sédiment et l'intensité du déferlement des vagues et donc sur la macrofaune benthique (Defeo and McLachlan, 2013).

Le bas de plage est généralement l'endroit où la macrofaune est la plus abondante et diverse car la durée d'émersion y est minimale et le sédiment est humide en permanence, même à marée basse, via le ruissellement des eaux interstitielles qui s'échappent du sédiment. De plus, ces eaux sont chargées en nutriments issus de la minéralisation de la matière organique (voir Partie II.A), pouvant favoriser le développement de microphytobenthos, comme cela a été observé à plusieurs reprises sur la plage du Truc Vert pendant l'année 2012 (Fig.43). Cela peut représenter une source de nourriture supplémentaire pour certaines espèces d'organismes benthiques.

Les eaux ruissellant en bas de plage à marée basse peuvent également être dessalées ou appauvries en oxygène (Partie II.A), cependant cela semble avoir peu d'impact sur la macrofaune benthique. Ainsi, les abondances totales en bas de plage sont maximales en juin 2011 alors que les eaux porales sont quasiment anoxiques (teneurs en oxygène comprises entre 0 et 20% de saturation) pendant cette période.



*Figure 43 : Photographies du microphytobenthos observé en bas de plage sur le site du Truc Vert.* 

Les espèces présentes au Truc Vert sont également peu sensibles aux variations de salinité, qui dans notre cas sont très limitées (salinité comprise entre 30 et 36). De plus, les organismes des plages exposées présentent généralement peu ou pas d'adaptations liées à la respiration car les premiers centimètres du sédiment, où ils vivent, sont régulièrement oxygénés par l'eau de mer à chaque cycle de marée (voir la partie III.A sur la dynamique de l'oxygène). Les espèces observées sur la plage du Truc Vert sont en effet particulièrement bien adaptées aux environnements présentant de rudes conditions de vie, avec une forte hydrodynamique et des variations brutales de l'humidité, de la température et de la salinité en fonction des cycles tidaux (McLachlan and Brown, 2006). Hormis la survenue de dessalures importantes ou de pollutions (ex : marées noires, Junoy et al., 2012), la macrofaune benthique des plages exposées est donc peu sensible aux variations de la composition chimique des eaux interstitielles.

En revanche, la macrofaune benthique a-t-elle un impact sur la chimie des eaux interstitielles ? Quelle est sa contribution à la demande totale en oxygène observée sur la plage du Truc Vert ? Représente-t-elle une part significative du flux d'oxygène consommé dans le sédiment ?

Une manière de répondre à ces questions est d'estimer la consommation de la macrofaune. La respiration du macrobenthos peut être estimée, pour chaque groupe zoologique, par la relation allométrique suivante (Mahaut et al., 1995) :

$$R = 0.0174 \text{*}W^{0.844}$$

où R est la respiration en mgC.ind<sup>-1</sup>.jour<sup>-1</sup> et W le poids individuel moyen (mgC). Cette relation est valable pour des températures comprises entre 15 et 20°C. Une correction de température peut être appliquée si nécessaire grâce à l'utilisation du facteur Q10, généralement fixé à 2 en eaux peu profondes (Franco et al., 2010). La valeur de R obtenue est ensuite convertie en mmolC.ind<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> puis en mmolO<sub>2</sub>.ind<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> en considérant un quotient respiratoire de 0,85 (Hargrave, 1973). Connaissant les abondances de la macrofaune pour les différentes stations, R peut alors être exprimé en mmolO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. En intégrant, pour chaque station et pour tous les groupes zoologiques, la valeur de R obtenue sur une surface de 10 m<sup>2</sup> (soit 10 m cross-shore sur 1 m longshore), nous obtenons une estimation de la consommation journalière de la macrofaune benthique pour 1 m longshore de plage. Cette valeur est ensuite comparée à la valeur journalière de la

consommation totale d'oxygène du sédiment, obtenue à partir du volume d'eau transitant chaque jour dans le sédiment (soit environ 30 m<sup>3</sup>, Partie II.A) et du déficit en oxygène mesuré dans les eaux porales.

Les valeurs obtenues (Tab.11) montrent que la macrofaune benthique explique une part non significative (< 2%) de la consommation benthique d'oxygène observée sur la plage du Truc Vert. L'oxygène est donc majoritairement consommé par les micro-organismes (bactéries notamment), et les macroorganismes n'impactent pas significativement la chimie des eaux porales, contrairement à ce qui peut être observé dans les sédiments côtiers vaseux. Ainsi, dans les herbiers du Bassin d'Arcachon, la respiration due à la macrofaune peut représenter jusqu'à 50 % de la consommation benthique d'oxygène (Delgard, 2013).

De plus, cela indique que la macrofaune benthique consomme une faible part de la matière organique arrivant dans le sédiment à chaque marée : les macroorganismes de la plage du Truc Vert sont donc peu dépendants de la variabilité des apports de matière organique et sont fortement contrôlés par les conditions hydrodynamiques du milieu.

|  |           | -          | Mars<br>2011 | Juin<br>2011 | Sept.<br>2011 | Déc.<br>2011 |
|--|-----------|------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| Respiration de la r                              | Crustacés | 28,8       | 11,8         | 5,1          | 0,6           |              |
| $(mmolO_2 \text{ par } m \text{ longshore } par$ |           | Polychètes | 32,2         | 38,5         | 7,6           | 0,0          |
| jour)  |           | Némertes   | 0,5          | 0,4          | 2,0           | 0,0          |
|  |           | Total      | 61,6         | $50,\!6$     | 14,7          | 0,6          |
| Consommation                                     | benthique |            |              |              |               |              |
| totale (mmolO <sub>2</sub>                       | par m     |            | 4500         | 5411         | 6202          | 1094         |
| longshore par jour)                              |           |            |              |              |               |              |
| Contribution                                     | de la     |            | 1,4          | 0,9          | 0,2           | 0,1          |
| macrofaune benthique (%)                         |           |            |              |              |               |              |

Tableau 11 : Respiration de la macrofaune benthique et consommation benthique totale (en mmolO<sub>2</sub> par m longshore par jour) calculées pour la plage du Truc Vert en mars, juin, septembre et décembre 2011.

### 4.3. Effet d'une tempête hivernale

La macrofaune benthique observée en décembre 2011 est particulièrement faible, avec seulement une trentaine d'individus au total, de 5 espèces de Crustacés (Tab.9, Fig.39). En effet, l'échantillonnage a eu lieu le 14 décembre, quelques heures après une tempête (vitesse des vents supérieure à 100 km/h et hauteur des vagues supérieure à 5 mètres le 13 décembre 2011), induisant une forte érosion sur la plage du Truc Vert, avec la perte des 50 premiers centimètres du sédiment (Fig.44).

La majorité de la macrofaune benthique des plages sableuses vivant dans les premiers décimètres du sédiment (McLachlan et al., 1981), les organismes ont probablement été emportés avec le sable lors du phénomène érosif. En effet, si aucun lien n'a été établi entre la hauteur des vagues et la richesse de la macrofaune benthique (McLachlan and Brown, 2006), les tempêtes et les fortes érosions associées peuvent en revanche avoir un impact fort sur les populations benthiques (Harris et al., 2011). Certaines espèces présentent des profondeurs d'enfouissement supérieures à la normale lors des périodes de tempête, mais cela reste insuffisant en cas d'érosion majeure (McLachlan and Brown, 2006).



*Figure 44 : Profils de plage obtenus avant et après la tempête observée le 13 décembre 2011.* 

Vu l'épaisseur importante de sédiment érodé sur la plage du Truc Vert lors de la tempête du 13 décembre 2011, il est probable que la totalité des macroorganismes aient été emportés au large : les quelques Crustacés observés seraient alors les précurseurs de la recolonisation du milieu. Ce groupe zoologique est fréquemment le premier observé sur les plages sableuses après une tempête car les Crustacés sont très mobiles : bons nageurs, ils peuvent donc revenir rapidement en zone intertidale (Harris et al., 2011). Au Truc Vert, ils sont ainsi de nouveau présents, certes en faible quantité, quelques heures seulement après le phénomène érosif.

De plus, la recolonisation du milieu après une tempête est favorisée si la longueur de la plage est importante, comme c'est le cas sur la côte aquitaine : en effet, l'importance de l'érosion est variable le long du littoral et l'effet local sur la macrofaune est rapidement compensé par la recolonisation du milieu par les organismes provenant de zones voisines du secteur de plage affecté (Brazeiro, 1999; McLachlan and Brown, 2006).

### 4.4. Premier signalement de *Euridyce naylori* hors zone ibérique

Un résultat original du suivi de la macrofaune benthique réalisé sur la plage du Truc Vert est l'observation de l'Isopode *Eurydice naylori*, jusqu'alors uniquement recensé sur la péninsule ibérique (Gonçalves et al., 2009; Vale et al., 2010; Junoy et al., 2012). Découvert par Jones et Pierpoint (1997) sur les côtes espagnoles, *Eurydice naylori* (Fig.45c) se distingue des autres espèces du genre *Eurydice* par la longueur remarquable de la pointe postéro-ventrale de la plaque coxale 6 (Fig.45). Isopode marin de la famille des Cirolanidés, cette espèce est caractéristique des plages exposées où le sédiment est pauvre en matière organique (Vale et al., 2010). Les organismes du genre *Eurydice* sont généralement de taille millimétrique (< 1 cm) et sont assez mobiles. Ils sont ainsi capables de nager dans la colonne d'eau et de creuser les dépôts sableux de surface à la recherche de nourriture (invertébrés et/ou organismes morts). La durée de vie moyenne de ces organismes est d'environ 2 ans et ils peuvent se reproduire à partir de l'âge d'un an (Naylor, 1972).



Figure 45: Photographies (A) vue dorsale, (B) vue latérale, (C) détail de la pointe postéro-ventrale de la plaque coxale 6 ; et schéma descriptif d'Eurydice naylori (Jones et Pierpoint, 1997).

Si la présence du genre *Eurydice* dans les eaux atlantiques côtières de l'Europe occidentale est commune (McLachlan and Brown, 2006), c'est en revanche la première fois que l'espèce *Eurydice naylori* est observée en France, et plus largement en dehors de la péninsule ibérique. Cette observation inédite illustre soit un changement dans l'aire de répartition d'*Eurydice naylori* (l'espèce est présente sur les plages aquitaines depuis peu), soit un manque dans les observations précédentes (l'espèce est présente depuis longtemps mais n'a jamais été observée ou a été mal identifiée). Vu l'absence d'étude sur la macrofaune benthique des plages exposées en Aquitaine, la deuxième hypothèse est la plus crédible, d'autant plus qu'*Eurydice naylori* est une espèce difficile à identifier et peut être aisément confondue avec d'autres espèces du genre *Eurydice*.

# 5. Conclusion

La macrofaune benthique de la plage du Truc Vert est caractéristique des plages sableuses réflectives, exposées à de fortes conditions hydrodynamiques, avec de faibles richesses spécifiques, abondances et biomasses, et une prédominance du groupe zoologique des Crustacés. Les espèces présentes sont également caractéristiques des plages battues, et sont particulièrement bien adaptées aux rudes conditions environnementales qui y règnent. Les organismes vivant dans ces milieux présentent en effet des adaptations particulières, essentiellement liées à l'optimisation de leur mobilité et de leur nutrition, activités essentielles à leur survie dans ce milieu hostile. Parmi les espèces observées au Truc Vert, *Eurydice naylori*, isopode adapté aux environnements sableux pauvres en matière organique, a été observé pour la première fois hors de la péninsule ibérique.

La dynamique de la macrofaune benthique de la plage du Truc Vert, comme communément observé sur les plages exposées, est principalement dirigée par les paramètres physiques du milieu. Les tempêtes hivernales ont un impact fort sur la macrofaune benthique via des phénomènes d'érosion massive du sédiment, comme ce fut le cas en décembre 2011 sur la plage du Truc Vert. La majorité des organismes sont présents en bas de plage, où le sédiment reste très humide, même à basse mer.

L'influence des propriétés chimiques des eaux porales sur la macrofaune est faible. La résurgence d'eaux interstitielles enrichies en nutriments en bas de plage peut permettre le développement de microphytobenthos, source supplémentaire de nourriture dans un environnement généralement pauvre en matière organique. Ces eaux interstitielles ruissellant en bas de plage à marée basse peuvent également être fortement appauvries en oxygène, mais aucun effet sur la macrofaune n'a été observé sur la plage du Truc Vert. De même, aucun effet de la salinité des eaux porales sur les organismes benthiques n'a été observé du fait des faibles variations de ce paramètre durant la période d'étude.

La macrofaune a un impact négligeable sur les propriétés du sédiment et notamment la chimie des eaux porales. Ainsi, le métabolisme total des macroorganismes benthiques représente moins de 2% de la respiration benthique totale déduite des mesures de déficit en oxygène dissous dans les eaux porales. La consommation benthique d'oxygène résulte donc majoritairement de la respiration des micro-organismes et/ou de l'oxydation d'espèces chimiques réduites. La macrofaune consomme ainsi une faible part de la matière organique disponible dans le sédiment et de faibles apports de nourriture suffisent à son maintien. Les macro-organismes benthiques de la plage du Truc Vert sont donc fortement dépendants des conditions hydrodynamiques du milieu mais sont moins sensibles à la variabilité des apports de matière organique.

# Chapitre III : Rôle des forçages externes sur la variabilité des propriétés des eaux porales à l'échelle des cycles de marée

Partie III.A : Forçage de la marée sur les teneurs en oxygène dissous

Partie III.B : Variabilité de la température et de la salinité

Partie III.C : Dynamique de l'estuaire souterrain

# Partie III.A : Forçage de la marée sur les teneurs en oxygène dissous

Cette partie fait l'objet d'un article soumis à Limnology and Oceanography : In situ monitoring of dissolved oxygen in pore waters of a high-energy sandy beach. Charbonnier C., Anschutz P., Deflandre, B., Poirier D., Bujan S., Lecroart P.

# Résumé

Six campagnes de terrain ont été menées afin d'étudier l'évolution spatiotemporelle des teneurs en oxygène dissous des eaux interstitielles de la plage du Truc Vert au cours de plusieurs cycles de marée et à différentes saisons. Pour cela, des sondes autonomes ont été enterrées dans le sable de la zone intertidale. permettant la mesure in situ et à haute fréquence (2 à 10 minutes) de la saturation en oxygène, de la salinité, de la température et de la charge hydraulique. Les teneurs en oxygène varient au rythme conjugué des saisons et des cycles de marées. La recirculation de l'eau de mer dans la zone intertidale de la plage induit la formation d'une lentille superficielle d'eaux porales salées reposant sur des eaux moins denses (Robinson et al., 2007). En haut de plage, les eaux interstitielles correspondent à de l'eau de mer entrée dans le sédiment au cours de la dernière pleine mer (zone de recharge) et sont donc saturées en oxygène. En bas de plage (zone de vidange), les eaux porales sont appauvries en oxygène : l'oxygène est consommé par les processus de respiration intervenant au cours de la circulation des eaux porales marines entre le haut de plage et le bas de plage. L'intensité de cette consommation d'oxygène est variable au cours de l'année, avec des eaux interstitielles pouvant être anoxiques à la fin du printemps, quand la matière organique d'origine planctonique est abondante. A des échelles de temps plus courtes, de quelques minutes à quelques semaines, les variations des teneurs en oxygène des eaux porales sont principalement influencées par les forçages physiques. Le marnage détermine ainsi la taille de la lentille superficielle d'eaux porales salées et donc la localisation des zones de recharge en eau de mer et de vidange des eaux porales. L'évolution du niveau piézométrique de la nappe d'eau interstitielle au cours du cycle de marée contrôle la circulation des eaux dans le sédiment et donc le rythme des variations à court terme des teneurs en oxygène dissous. Ces données, les premières acquises in situ au niveau d'une plage sableuse soumise à une forte hydrodynamique, mettent en évidence le rôle prépondérant des processus biogéochimiques à l'échelle saisonnière et des forçages physiques pour des échelles de temps plus courtes.

# Abstract

We conducted six field campaigns to investigate the spatial and temporal evolution of pore water oxygen content, on a high-energy sandy beach, during several tidal cycles at different seasons. We buried autonomous probes in intertidal sands to record with a 2-10 minutes frequency dissolved oxygen saturation, salinity, temperature and water head. Oxygen concentrations display significant changes both with tide and seasons. Seawater recirculation in tidal sands forms an upper saline pore water plume with oxygen-saturated pore water in the zone of seawater recharge. Oxygen-depleted pore water in the lower beach is the result of in situ respiration processes that occur during seawater recirculation. Oxygen depletion varies throughout the year and anoxia is reached at the end of spring, as planktonic organic matter becomes abundant in seawater. On a shorter time scale (weeks to minutes), oxygen variations are driven directly by physical forcing. Tidal amplitude affects the extent of the saline plume and the associated location of the recharging and discharging zones of the beach. The evolution of the water table level during the tidal cycle influences the circulation of pore water in the sand and ultimately, the timing of oxygen variations during the flood and ebb. This first in situ study in a high-energy sandy beach shows that the dynamics of pore water oxygen is governed by biogeochemical processes at the seasonal scale and by physical forcing at the time scale of minutes to a few days.

## 1. Introduction

Permeable sandy sediments are very common in coastal areas and cover a large part of continental shelves (Emery 1968). Permeable sediments have long been considered uninteresting fields for biogeochemical studies because of their low organic matter content (Boudreau et al. 2001). However, recent studies have shown that organic matter mineralization can occur efficiently in sandy sediments (Huettel et al. 2003; Jahnke et al. 2005; Rocha 2008) and thus, might play an important role in the oceanic carbon cycle (Shum and Sundby 1996; Chipman et al. 2012; Cyronak et al. 2013).

Among the permeable sediments, intertidal sands play a significant role in coastal biogeochemical cycles of carbon, nitrogen and phosphorus (Rusch et al. 2000; De Beer et al. 2005; Grunwald et al. 2010). Anschutz et al. (2009) showed that reflective sandy beaches act as a bioreactor, in which organic matter degradation occurs by respiration processes, causing an input of recycled nutrients to coastal oceans. Sandy beaches are also important by constituting a transition zone between land and ocean. They can be affected by tide and waves, inducing the recirculation of seawater in the intertidal zone and the formation of an upper saline plume (Robinson et al. 2007; Xin et al. 2010; Abarca et al. 2013), and fresh continental groundwater discharges, resulting in complex benthic biogeochemical processes, which affect nutrients, metals and radionuclides coastal cycles (Moore 1999; Slomp and Van Cappellen 2004; Charette et al. 2005; Fig.46).



Figure 46: Conceptual diagram of subterranean estuary in an exposed beach, including major nearshore flow processes: (1) freshwater discharge, (2) density-driven recirculation and (3) seawater recirculation induced by wave set-up, tide and wave-bed form interactions (modified from Robinson et al. 2007 and Abarca et al. 2013). In situ probes were positioned in the seawater recirculation area.

In permeable sediments, advection is the main mode of solute transport: advective pore water flows are driven by pressure gradients mainly induced by bottom currents (Forster et al. 1996) and by tidal and wave action (Huettel and Webster 2001). Advective transport exceeds diffusive transport by several orders of magnitude (Boudreau et al. 2001; Precht and Huettel 2004) and promotes both oxygen penetration (Booij et al. 1991; Forster et al. 1996; Ziebis et al. 1996) and organic material transport into the sands (Huettel and Rusch 2000; Rusch et al. 2001; Ehrenhauss et al. 2004). Thus, aerobic respiration, which represents 25% to 50% of carbon mineralization in coastal sediments (Polerecky et al. 2005), is enhanced by the advection in permeable sediments (Zetsche et al. 2012). In exposed beaches, sand is regularly flushed by oxygen-rich seawater: aerobic respiration is a major pathway of organic matter mineralization in these environments (Anschutz et al. 2009). Therefore, oxygen dynamics could be used to characterise the benthic biogeochemical processes in permeable sediments (D'Andrea et al. 2002; Polerecky et al. 2005; Cook et al. 2007).

However, pore water advection complicates the assessment of benthic respiration rates, the steady state assumption being invalid (Cook et al. 2007). This is especially true in intertidal sandy environments, which are exposed to multiple forcing factors, such as tides, waves, currents, air exposure and/or topographic changes. Thus, wave-dominated and high-energy tidal beaches are challenging environments to study because of their highly dynamic nature and their difficult accessibility during tidal cycles, particularly at high tide.

Oxygen measurements have been conducted in some sandy sediments in both the laboratory and the field. Ex situ studies were performed through chamber or core incubation experiments (D'Andrea et al. 2002; Jahnke et al. 2005; Zetsche et al. 2012) or flume experiments (Huettel and Gust 1992; Ziebis et al. 1996; Precht et al. 2004). However the natural hydrodynamic conditions cannot be reproduced accurately in the laboratory: transport rates of oxygen are thus best determined in situ (De Beer et al. 2005). A few in situ studies have been performed based on the use of microsensors (Werner et al. 2006; Delgard et al. 2012), benthic chambers (Malan and McLachlan 1991; Janssen et al. 2005), planar optodes, or a combination of these methods (De Beer et al. 2005; Cook et al. 2007). These instruments have been mainly used in subtidal area or in low-energy intertidal sand flats. They cannot be deployed on exposed tidal beaches, where hydrodynamic conditions could be extreme with wave heights of several meters and a wide swash zone.

To explore benthic oxygen dynamics in such environments, we propose here a new approach entailing the deployment of autonomous probes buried into the intertidal sands in the zone of the seawater recirculation induced by wave set-up, tide and wave-bed form interactions (Fig.46) of a reflective sandy beach (Truc Vert, SW France). In situ probes were deployed during several days in the permanently water-saturated zone of the sediment, allowing us to record the evolution of dissolved oxygen concentration, salinity, temperature and water head during several entire tidal cycles and at high frequency. This original approach allowed us to record at the same time scale, both the evolution of pore water oxygenation, through oxygen saturation monitoring, and the evolution of water table level, through water head monitoring. Probes have been left in situ during some periods of several weeks and not during one full year to limit the highly probable risk to lose them. The morphology of the studied beach considerably changed according to swell, tidal regime and meteorology. At a given position, we sometimes observed vertical accretion or erosion of more than 1 m height of sand within a few days. Therefore the field experiments took place several times a year in order to assess the seasonal variability of processes, while the frequency of measurements allowed us to explore shorter time scales, from a few minutes to a few days. The aim of this study was to determine how dissolved oxygen evolves in pore waters of a reflective sandy beach throughout the year and how this evolution might be linked to either biogeochemical processes or/and physical forcing, such as tide and swell.

### 2. Materials and methods

### 2.1. Study area

The southwestern sandy coast of France is a 240-km-long straight coast located between the Gironde and the Adour estuaries and bordered by high aeolian dunes. Beaches of this coast consist of a double bar systems affected by strong hydrodynamic conditions (Castelle et al. 2007). The Truc Vert beach is representative of this coast and is not exposed directly to human activity. It is located at the north of the Cap Ferret sand spit (Fig. 47).



Figure 47: Map of the southwestern part of France and location of the study area.

The sediment consists of medium quartz sand. The mean grain size of the sand ranges from 300 to 400  $\mu$ m (Pedreros et al. 1996). The porosity is between 0.38 and 0.42 (Charbonnier et al. 2013). The tide is of meso-macro type with an average tidal range of 3.2 m, extending up to 5 m during spring tides. The Truc Vert beach is characterized by the occurrence of high-energy conditions: the mean wave amplitude is 1.5 m and can reach up to 10 m during winter storms (Butel et

al. 2002). Another characteristic of this beach is the presence of ridge and runnel systems that evolve with weather conditions (Michel and Howa 1999; Castelle et al. 2007).

Depending on topographical variations and wave regime, the intertidal zone extends over 80 to 200 m cross-shore. At low tide, the top of the water table is at a depth of more than 1 m in the upper beach, indicating that a significant volume of pore water is flushed towards the seashore during the ebb. In the lower beach, the surface sediment is wet at low tide and pore water seeps from the sediment. This seepage covers between 10 to 50 m cross-shore of the lower beach and about 15 m<sup>3</sup> of pore water per meter longshore seeps from the sediment at each tide (Charbonnier et al. 2013). This also corresponds to the volume of new seawater that enters the sediment during each flow tide.

### 2.2. Field experiments

In situ measurements were conducted on the Truc Vert beach every three months in 2011 and twice in 2012. In the intertidal zone, autonomous probes were buried into the sand at the top of the sediment that is permanently saturated in water during tidal cycles. We planned to keep the probes in situ for as long as possible but sometimes we had to recover them before storm events to avoid losing them. The deployment of the probes lasted between 4 and 18 days.

The sensors recorded pore water parameters in situ and with high frequency (from 2 to 10 minutes). Oxygen concentration and temperature were recorded with Aanderaa optodes 3835 equipped with NKE data loggers (Operating Manual AADI, 2007). According to Aanderraa's recommendations, the optodes were placed in water during 24 h before burying them in sands, in order to moisten the foil of the probes. These probes achieved a precision of  $\pm 5$  % for oxygen without consumption (optical measurement) or significant drift. Stirring is not required to achieve reliable measurements: these probes are thus well adapted to a deployment in sediments. Temperature precision was  $\pm$  0.1 °C. Salinity was recorded with NKE STPS 100-SI instruments with a precision of  $\pm$  0.1. The oxygen and salinity probes were tested in the laboratory before and after each field deployment to verify the consistency of measurements. The water head was monitored continuously with CeraDIVER sensors (Schlumberger<sup>®</sup>). These Divers measured the water pressure and converted it into water head with a precision of 0.2 cm. Each station was equipped with the three probes described above (optode, STPS and CeraDIVER). Atmospheric pressure of the study site was also recorded with a barometer BaroDIVER (Schlumberger®) placed at the top of the dune. Water head data were compensated for atmospheric pressure variations and referenced to thezero sea level through the DiverOffice software (Schlumberger<sup>®</sup>). Oxygen data were corrected for salinity, temperature, hydraulic and atmospheric pressure variations following Garcia and Gordon (1992) and Uchida et al. (2008). The location of the probes and topography of the beach were measured with a kinematic GPS Trimble 5700 with an accuracy of about 2.5 cm horizontally and 10 cm vertically.

The results of the different field experiments conducted in the Truc Vert beach are presented in Tab.1 and the map of the probe station location is illustrated in Fig. 48. For each probe deployment period, the tidal model was provided by the French Navy (Service Hydrographique et Océanographique de la Marine).

| Field<br>experiment | N°<br>station | Distance<br>from the<br>dune (m) | Depth<br>(cm)    | Temperature<br>in pore water<br>(°C) | Salinity<br>in pore<br>water | $\begin{array}{c} \text{Mean} \\ \text{O}_2 \ (\%) \\ \text{in} \\ \text{pore} \end{array}$ | Tidal<br>amplitude<br>(m) |
|---------------------|---------------|----------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------|---|---------------------------|
|                     |               |                                  |                  |                                      |                              | water   |                           |
| MOBISEA 6           | 1             | 20                               | 230              | 11.0 - 12.0                          | 35                           | 90  |                           |
| (14 Mar 11 -        | 2             | 40                               | 180              | 10.5 - 13.0                          | 35 - 37                      | 95  | 1.5 - 4.1                 |
| 29 Mar 11)          | 3             | 60                               | 40               | 11.5 - 14.0                          | 35 - 36                      | 85  |                           |
|                     |               |                                  |                  |                                      |                              |   |                           |
| MOBISEA 7           | 4             | 130                              | 40               | 19.0 - 22.0                          | 35 - 37                      | 90  |                           |
| (17 Jun 11 -        | 5             | 150                              | 25               | 18.0 - 21.0                          | 35.5                         | 10  | 2.1 - 3.5                 |
| 22 Jun 11)          |               |                                  |                  |                                      |                              |   |                           |
| MODICEAO            | C             | 100                              | 00               |                                      | 25                           | 75  |                           |
| MUDISEA 8           | 6             | 100                              | 22               | 19.0 - 21.0                          | 30                           | 10  | 0 4 4 1                   |
| (26 Sept 11 -       | 7             | 100                              | 30               | 19.0 - 22.5                          | 35 - 36                      | 75  | 3.4 - 4.1                 |
| 30 Sept 11)         | 8             | 100                              | 43               | 19.5 - 20.5                          | 35 -36                       | 75  |                           |
| MOBISEA 9           | 9             | 110                              | 35               | 13.0 - 14.0                          | -                            | 65  |                           |
| (08 Dec 11 -        | 10            | 110                              | 45               | 13.2 - 14.0                          | 34 - 35                      | 65  | 2.5 - 3.2                 |
| 13 Dec 11)          | 11            | 110                              | 70               | 13.6 - 13.8                          | 34 - 35                      | 60  |                           |
|                     |               |                                  |                  |                                      |                              |   |                           |
| MOBISEA10           | 12            | 100                              | 45               | 9.0 - 10.0                           | 34.5                         | 90  |                           |
| (13 Jan 12 -        | 13            | 110                              | 49               | 9.0 - 10.0                           | 35                           | 90  | 2.5 - 3.5                 |
| 16 Jan 12)          | 14            | 120                              | 35               | 9.0 - 10.0                           | 34 - 35                      | 90  |                           |
|                     | 15            | 130                              | 29               | 10.0 - 12.0                          | 31 - 35                      | 75  |                           |
| ESTAFET 1           | 16            | 50                               | 97               | 12.0 - 15.0                          | -                            | 95  |                           |
| (19 Nov 19 -        | 17            | 60                               | 73               | 12.0 - 10.0<br>11.5 14.5             | _                            | 95  | 91-11                     |
| (12  NOV  12)       | 19            | 80                               | 20<br>20         | 11.0 - 14.0<br>19.0 14.0             | 22 5-25                      | 90<br>75  | 4.1 4.1                   |
| 23 NUV 12)          | 10            | 00                               | <i><b>J</b>J</i> | 12.0 - 14.0                          | <u> </u>                     | 10  |                           |

#### Probe stations

Table 12: Characteristics of the probe stations.



Figure 48: Probe station location on the Truc Vert beach during the six field experiments.

### 3. Results

#### 3.1. Topography

At a given position, altitude of the sediment surface could vary by more than 1 m within a few weeks (Fig.49). This highly dynamic cycle between accretion and erosion processes is characteristic of meso-macrotidal exposed beaches and thus, is typical of Aquitanian sandy beaches. A berm could be built during periods of lower energy, as observed on the beach profiles of June, September, and December 2011 (Fig. 49). Longshore migration of the ridge and runnel system also explained the evolution of the profile (De Melo Apoluceno et al. 2002; Lafon et al. 2004). Linear beach profiles, as observed in March 2011, January, and November 2012, resulted from previous periods of high wave conditions during storm events. The diversity of beach profiles topography (Fig. 49) partly explained the variability of the probes locations for successive field experiments (Fig. 48). The extent of the accessible part of the beach and depth of the water table depended on the hydrodynamic and topographic conditions occurring on the beach.



Figure 49: Cross-shore topography of the Truc Vert beach during the six field experiments.

#### 3.2. Probe data

Whatever the experiment, the water head showed an increase during floods and a decrease during ebbs (3 and 5 in Fig. 50). A decreasing slope of water head was observed when the sediment became exposed at low tide (6 in Fig. 50), indicating that the draining of pore water in the permeable sediment was slower than seawater ebb.



Figure 50: Typical evolution of the water head during a tidal cycle (top) and explanation of the observed variations (bottom).

At the stations located close to the base of the dune, the probes were not always below the water table: these emersion times appear in the data set by a constant signal of water head, as observed in March 2011 at station 1 (Fig.51). At this station, probes were often above the water table and were submerged in pore waters only at high tide during spring tides. The water line did not reach the level of this probe. There was no water above the sediment interface throughout the deployment period: the observed water head variations corresponded to variations of the water table level above the probe. At station 2, probes were always in contact with pore water at high tide but not at low tide during neap tides. Submersion of probes was also intermittent in November 2012: probes located at stations 16 and 17 were often above or close to the water table at low tide. Only a few waves reached the probe station at high tide. Pressure variations corresponded thus to water table fluctuations and seawater penetration through wave run-up.

Temperature showed a standard seasonal trend (Table 12). Salinity was often close to 35 with variations between 34 and 36.5. A minimum value of 31 was observed in January 2012 at low tide at station 15, close to the shoreline in the lower beach (Table 1, Fig. 48). This low salinity value did not coincide with rainy periods and were probably due to mixing with fresh groundwater discharge in the lower beach aquifer as illustrated by the conceptual model of a subterranean estuary (Fig.46). Except the 14<sup>th</sup> January 2012, our probe deployments did not meet these brackish pore waters. Oxygen saturation of pore water varied temporally, on different time scales (seasonally, weekly and tidally) but also spatially along the cross-shore profile of the beach. Pore water was close to 100% oxygen saturation in the upper beach recharging zone, whereas pore water was depleted in oxygen in the lower beach discharging zone.

### 3.3. Oxygen variations along the cross-shore profile

Probes were buried in the sand at different stations along the cross-shore profile in March 2011, June 2011, January 2012 and November 2012 (Fig. 48). For each period, at least one group of probes was placed in the upper beach and another one in the lower beach, close to the low tide watermark. For each deployment period, an oxygen gradient was observed along the cross-shore profile, with an oxygen-depleted zone in the lower part of the beach, as observed from specific sample measurements (Charbonnier et al. 2013). Specific oxygen measurements were performed just prior to deploy in situ probes in order to locate the oxygendepleted zone and to put a group of probes in it.

In the upper beach, oxygen saturation of the pore water was always higher than 85%, Mean oxygen saturation in the oxygen-depleted zone of the lower beach was about 85% in March 2011 (station 3), below 20% in June 2011 (station 5), and 75% in January 2012 (station 15) and November 2012 (station 18; Tab.12).

# 3.4. Oxygen variations in the lower beach during a spring-neap tidal cycle

The two longest deployment periods (March 2011 and November 2012) allowed us to observe weekly variations of the mean oxygen saturation in the lower beach. In March 2011, the probes at station 3 recorded first a decrease from 90% to 70% (15-20 March 2011), then an increase from 70% to 90% (20-23 March 2011),

followed by a constant value of oxygen saturation around 90% during three days (23–26 March 2011), and in the end a slight increase from 90% to 95% (27–29 March 2011; Fig. 52).

In November 2012, we observed a slight decrease in mean oxygen saturation from 77% to 73% during the first seven days (12-18 November 2012) and the last five days (25-29 November 2012), i.e, during periods of high tidal range (> 250 cm). During the six days of low tidal range (19-24 November 2012), the mean oxygen saturation of pore water slightly increased from 73% to 77% (Fig. 52).



Figure 52: Long-term dissolved oxygen saturation of pore water and water head for the lower beach station in March 2011 (station 3) and November 2012 (station 18). Also shown, the tidal range (French Navy data).

### 3.5. Oxygen variations at the tidal scale

In the upper beach, tidal variations of oxygen concentration were either insignificant (a few percent, stations 4, 12, 13 and 14) or synchronous with tidal cycles (stations 1, 2 and 16): oxygen increased during floods and decreased during ebbs (Fig. 51). Oxygen concentrations varied at the tidal scale in all stations of the lower beach: in June 2011, at station 5, oxygen saturation of pore water was almost always below 20% with episodic increases of about 5% to 10% for a few minutes at the beginning of floods and at the end of ebbs, when the sediment respectively became submerged and exposed in the swash zone (Fig. 51). In January 2012, the probes located at station 15 recorded strong tidally induced variations of oxygen saturation from 55% to 95%, consisting of an increase in pore water oxygen saturation during flood and a decrease at the end of the ebb, when the sediment was left exposed (Fig. 51). In November 2012, at station 18, probes recorded tidal variations of oxygen concentrations from 70% to 80%, consisting of an increase in oxygen saturation during flood and a decrease at the end of the ebb and during low tide.



Figure 51: Focus on a few representative tidal cycles for dissolved oxygen saturation of pore water and water head recorded in March 2011 (stations 1 and 2), June 2011 (stations 4 and 5), September 2011 (station 6), December 2011 (station 9), January 2012 (stations 12 and 15), and November 2012 (stations 16 and 18).

In September 2011 and December 2011, all probes were placed in the oxygendepleted zone of the lower beach, at different depths of the same place. For both experiments, no significant vertical gradient of mean oxygen saturation was observed on the 1-m vertical scale. Averaged values of oxygen remained close to 75% in September 2011 and 65% in December 2011 (Fig. 53).



Figure 53: Dissolved oxygen saturation and water head recorded in September and December 2011 in sediment of the Truc Vert beach in a vertical section in the oxygen-depleted zone of the lower beach.

In December 2011, the shallowest station 9, revealed a slight increase of 5% in oxygen saturation during flood and a decrease at the end of ebb when there was no water above sands (Fig. 53). Variations were softened in the two deeper stations. In September 2011, separate temporal variations around the average value occurred in the three stations: at station 6 (22-cm depth), oxygen saturation increased during high tide and decreased at the end of ebb as the sand became exposed (15% variation, Fig. 53); at station 7 (30-cm depth), no significant trend was observed; at station 8 (43-cm depth), oxygen variations were observed during the spring tides, with oxygen saturations of 60% and 75% at high tide and low tide, respectively (Fig. 53). Oxygenation of pore waters can thus display different patterns with depth at the tidal scale : surface probes record the oxygenation of pore water by exchange with surface seawater during the flood, whereas deep probes display the deep circulation of older recirculating seawater during the same period.

# 4. Discussion

4.1. Oxygen optodes: a tool for in situ oxygen measurements in an exposed sandy beach

Groundwater discharge is recognized now as a common phenomenon at the land sea interface, where permeable sediments connect continental aquifers to the seafloor (Moore 1999; Bokuniewicz et al. 2003; Burnett et al. 2003). Groundwater discharge in the Truc Vert beach clearly includes a major proportion of recirculating seawater because the salinity remains close to that of seawater (Taniguchi and Iwakawa 2004; Anschutz et al. 2009). In such an environment, wave and tidal pumping are the main drivers of the pore water flows and a resulting upper saline plume is formed in the intertidal zone (Ataie-Ashtiani et al. 2001; Robinson et al. 2007; Bakhtyar et al. 2013; Fig.46).

Biogeochemical reactions occur in the plume while seawater is flowing seaward (Moore 1999; Charette et al. 2005; Charette and Sholkovitz 2006). The loading of fresh marine organic matter and oxidant into the sand by tidal pumping and wave run-up (Riedl et al. 1972; McLachlan 1990) contribute significantly to benthic reactivity and consequently, to oxygen depletion and fluxes of nutrients to the coastal zone (Anschutz et al. 2009; Charbonnier et al. 2013).

In addition to variable organic matter inputs and microbial activity, the oxygenation of pore waters can be influenced by physical parameters, such as tide, waves, beach slope, continental fresh groundwater water inputs, which govern the seawater recirculation in the intertidal sediment (Santos et al. 2011). All these forcings are numerous and are expressed at different time scales, from a few seconds (waves) to season.

The timing and extent of the upper saline plume and biogeochemical processes linked to seawater recirculation can thus be assessed only through a continuous monitoring of biogeochemical compounds, with a frequency higher than the time scale of the physical forcing. Oxygen optodes, which have a measurement frequency of a few tenth of second, constitute an adapted tool to explore the oxygen variability in the pore waters of the upper saline plume.

Previous attempts to estimate the flux of recirculating water and solutes in highenergy beach settings result from modeling only (e.g., Chassagne et al. 2012; Bakhtyar et al. 2013). Our investigation provides, for the first time and for different seasons, high-resolution time series of field data on water head and oxygen concentrations in such an environment.

4.2. Cross-shore variations: in situ respiration process within the upper saline plume

Salinity was often close to 35: the fresh continental groundwater flow was always low compared with the recirculating seawater flow during the studied periods. However, an exception was observed for station 15 in January 2012, indicating that the fresh water flow could be local and sometimes sufficiently high in the lower beach area to dilute the seawater salinity.

Our probe deployment was located within the upper saline plume (Robinson et al. 2007). Oxygen gradients occurred in every studied cross-shore profile. Pore water of the upper part of the plume was well oxygenated, whereas the pore water of the lower part of the plume was depleted in oxygen, suggesting a longer biogeochemical history in the lower beach. We propose two possible pathways to explain the cross-shore oxygen gradient: (1) oxygenated pore waters of the upper part of the plume correspond to seawater that entered the sand during the last high tide, whereas oxygen-depleted pore water of the lower part represents an older seawater body that has circulated slowly from the top to the base of the plume during several tidal cycles; (2) pore waters have different residence times in sediment depending of their location along the cross-shore profile: in the upper beach, pore waters remain a short period in sand (seawater enters at high tide and is expelled at the beginning of ebb), whereas pore waters of the lower beach remain for a longer time in contact with the sediment (seawater enters at the beginning of flood and is expelled at the end of ebb). The second hypothesis suggests that oxygen consumption occurs significantly in the course of several tidal cycles. Field observations showed that the seepage zone only became developed at low tide in the lower part of the beach, close to the watermark, often with decimetric to metric channels structures, suggesting that the first pathway dominates pore water circulation.

Moreover, pore waters of the lower beach displayed constant oxygen saturation during the high tide and ebb (Fig.52), suggesting that respiration processes occurred at a time scale longer than one tidal cycle. Oxygen depletion most likely results from older pore water that reaches the probe station, rather than local consumption during the immersion time of sand.

The oxygen depletion observed in the lower part of the Truc Vert beach is probably limited by the amount of the labile organic matter supplied in the pore space during the previous days, and also by the temperature.

### 4.3. Seasonal pattern of respiration process

Probes were deployed several times in order to explore the seasonal variability of pore water oxygen content along the beach profile. For each experiment, at least one group of probes was placed in the oxygen-depleted zone of the lower beach, allowing us to assess the seasonal intensity of respiration processes occurring within the intertidal zone of the Truc Vert beach. At the end of winter (March 2011), pore waters of the lower beach were oxic with minimum values of oxygen saturation ranging from 70% to 90% (Tab.12). In spring, respiration processes became more intense. In June 2011, the pore water of the lower beach became anoxic or dysoxic during several days (Tab.12). At the beginning of autumn (September 2011), respiration processes were less intense and pore waters were more oxygenated with mean values of about 65% in the lower beach (Fig. 53). At the end of autumn and during winter (December 2011, January 2012 and November 2012), the pore water of the lower beach became oxic again with mean minimum values between 60% and 75% (Tab.12 and Fig.53).

This seasonal trend is related to the intensity of respiration processes in the intertidal sandy sediments of the Truc Vert beach. The maximum depletion of oxygen occurred in spring, when planktonic marine organic matter was most abundant, as deduced from chlorophyll-a concentrations in coastal seawater

(Charbonnier et al. 2013). Phytoplankton can indeed constitute a major source of labile organic matter in intertidal sandy sediments (Avery et al. 2012). A part of this seasonal pattern might be driven by temperature effects on microbial activity in the sands (Kristensen 2000; Zetsche et al. 2012). Maximum pore water temperatures (around 20° C) were observed in both June 2011 and September 2011 experiments, whereas anoxia was reached only in June. Therefore, organic matter availability is most likely the main driver of biogeochemical reactions in the sediment.

The magnitude of oxygen depletion in the lower beach can be also influenced by a change of the residence time of pore water within the saline plume. For a given permeability, the rate of pore water flow in the intertidal zone can evolve with wave regime and beach slope (Abarca et al. 2013). On the Truc Vert beach, these parameters did not display a seasonal trend and were very variable within a same season, contrasting with the clear seasonal pattern of pore water oxygenation. Although these forcings can affect residence time of pore waters in sand at short-time scale, this effect seems to be weak and the general trend of pore waters oxygenation is mainly driven by the seasonality of organic matter inputs.

Sandy sediment acts as a filter that traps and concentrates particulate organic matter (McLachlan et al. 1985; Huettel et al. 1996), including phytoplankton cells (Huettel and Rusch 2000; Ehrenhauss et al. 2004). Given the occurrence of phytoplanktonic blooms in coastal Atlantic waters during spring (Gailhard et al. 2002), oxic seawater carries fresh labile organic matter to the sands of intertidal beaches. This enhances the rate of respiration processes in the pore water, which becomes anoxic or dysoxic, as observed in June 2011 (Tab.1 and Fig. 51). Anaerobic pathways of organic matter mineralization may occur, such as denitrification or sulphate reduction, both already observed in permeable subtidal sediments (Werner et al. 2006; Cook et al. 2007; Santos et al. 2012). We show here that such processes might also occur in wave and tidal dominated intertidal beaches, even close to the surface of highly permeable sandy sediments.

### 4.4. Influence of tidal amplitude

Two experiments were conducted in March 2011 and November 2012 for periods longer than two weeks (16 and 18 days, respectively), exploring a wide range of tidal amplitude from 1.8 to 4.2 m. For these two data sets, the pore water oxygenation was related to the tidal amplitude (Fig. 51). The highest values of oxygen saturation were reached during neap tides, whereas the lowest were reached during spring tides (Fig. 52). Because of high ventilation of pore waters during spring tides (Abarca et al. 2013) we would rather expect the highest oxygen concentrations. One other parameter that must be taken into account is the position of the station relative to the saline plume. The shape of the saline plume and the location of the discharging and recharging zones of this plume change with tidal amplitude along the cross-shore profile of the beach (Robinson et al. 2007; Abarca et al. 2013). Some probes were buried close to the middle part of the beach (60 m and 80 m from the base of the dune). At this intermediary place, the probes were located in the discharge zone of the saline plume during spring tides. Therefore, they were in contact with old and oxygen-depleted pore water. During neap tides, the size of the saline plume became reduced, so that the probes were most likely located near the recharging zone of the pore water

with oxygenated pore water (Fig. 54). In addition, the magnitude of fresh continental groundwater flow and the beach slope could influence the size of the saline plume. During our two experiments, we noticed no significant change of the beach slope and the piezometric level of the fresh water table remained quite constant during the two periods, according to the French Data Base of Groundwater Data.



Figure 54: Conceptual model for the evolution of the upper saline plume extent during a spring tide-neap tide cycle.

#### 4.5. Influence of tides and waves at short-time scale

The evolution of oxygen saturation in pore water during a tidal cycle is quite variable, depending on the experiment period, the position of the probes along the cross-shore section of the beach and the burial depth (Fig. 55). A general pattern of a contrasting oxygen evolution between the upper and lower beach emerge from our data. Probes of the upper beach (20 m to 70 m from the base of the dune) recorded oxygen variations in phase with the water head variations. Most of the probes located in the lower beach (70 m to 150 m from the base of the dune) recorded an increase in oxygen saturation during flood but constant values during high tide and a decrease only at the end of the ebb when the sediment was left exposed (Fig. 55).



Figure 54: Main tidal oxygen and water head variations observed during the six field experiments along the cross-shore section of the beach. Height of rectangles corresponds to a 20% oxygen variation. Location of probes from the base of the dune is given on the horizontal axis and burial depth of probes on the vertical axis. Note that the horizontal scale is not the same as the vertical scale.

Dissolved oxygen is not a conservative solute and thus, both pore water circulation and biogeochemical reactions might explain the shape of the profiles. Probes of the upper beach were located in the recharging zone, at the upper limit of influence of tide and waves. Here, the sand was submerged for a short time during high spring tides. The recorded water head essentially corresponded to variations of the water table level and not directly to the seawater level variations above the probe. Ataie-Ashtiani et al. (2001) showed that in this zone, a local bulge of the water table is formed at high tide in the upper beach, whereas a pumping-up effect is observed at low tide. On the Truc Vert beach, oxygenated seawater that entered the sediment during flood formed the bulge of oxygenated pore water (Fig. 56a). This dynamic process explains the increase in oxygen saturation during flood. The pumping-up effect during the ebb induced a flushing of pore water from the upper beach to the lower beach (Fig. 56a). During water table lowering, the seawater recently introduced into the sand was essentially flushed downstream. It was replaced at the probe station location by older pore water with a lower level of oxygen saturation. The oxygen respiration displayed by this pore water was related to its longer transit time into the sand and was probably accentuated by the organic debris accumulated beneath the spring tide mark.



Figure 56: Conceptual model of water head and oxygen saturation dynamics in (a) the upper beach and (b) the lower beach, during an entire tidal cycle.

In the lower beach, the tidal evolution of oxygen saturation also could be explained by pore water circulation in sand, which allows us to understand better the biogeochemical processes. During the flood, oxygenated surface seawater penetrated sands and mixed with underlying pore water, resulting in an oxygenation of the sediment. During the submersion period and around high tide, pore water circulation was limited in this zone with minimal velocity vectors (Chassagne et al. 2012). Oxygen saturation remained fairly constant during this period, which suggests that the characteristic time of oxygen consumption processes was significantly longer than the high tide period. At the end of the ebb, i.e. at the precise moment when the sediment became exposed, pore water circulation most likely was intensified and pore water was flushed to the ocean (Ataie-Ashtiani et al. 2001; Chassagne et al. 2012). Concurrently, older pore water with a signature of respiration processes might be advected from the deep layers just upstream of the probe location and might explained the decrease in oxygen saturation at the probe location (Fig. 56b). Near the sediment surface (20–30-cm depth), the weak increase in oxygen saturation observed when the swash zone was above the probe was probably due to seawater penetration caused by forcing by waves (Falter and Sansone 2000; Foragen et al. 2013). The deeper sediment seemed to be unaffected by this forcing.

### 4.6. Local pore water circulation cells

The dissolved oxygen saturation varied with the level of the water table but these variations were smoothed out in winter when the oxygen depletion in the lower beach was minimal, and in June 2011, when pore waters were almost anoxic due to high loads of organic matter. The evolution of dissolved oxygen with flood and ebb also varied with the depth of the probe in the sediment: in December 2011, no tidal variations of oxygen saturation were observed in the deep sediment of stations 10 and 11 (Fig. 53).

In September 2011, contrasting oxygen evolutions were observed between the surface sediment and deep sediment. A classical trend was observed in station 6 with oxygen increase during flood, constant values around high tide and oxygen decrease at the end of the ebb, whereas the deepest sediment (station 8) was affected during three tidal cycles by oxygen decrease during flood and oxygen increase during ebb (Fig. 53). This different oxygen evolution in station 8 was probably due to a local and temporary circulation of deep, old and oxygendepleted pore water during flood. Such a circulation cell could be induced by pressure gradient induced by tide and wave, a local topographic relief, as observed on smaller spatial scales beneath sediment ripples (Huettel et al. 1996), or by a density gradient between the pore water and seawater. In September 2011, the weather was sunny and the pore water of the lower beach was quite warm, around 20° C (Tab.12), and even higher by the end of low tide. At the beginning of flood, when the colder surface seawater penetrated the sand, a density gradient was probably set up between this water and the underlying warm pore water, which might have resulted in the formation of a local convective circulation cell. Short-term and small-scale convective bodies most likely add further complexity to the tidally-driven pore water circulation.

# 4.7. Conclusion: combining biogeochemical processes and physical forcing

Our *in-situ* monitoring demonstrated that the recirculation of seawater in the intertidal sands of a high-energy beach forms an "upper saline plume" along the beach face, in which cross-shore variations of pore water oxygen saturation are observed. Oxygen depletion in the lower beach shows the occurrence of respiration processes in the intertidal sandy sediment of the Truc Vert beach. The upper beach corresponds to the recharge zone, where huge volumes of oxygenated seawater penetrate the sediment at high tide, whereas the lower beach corresponds to the discharge zone of old oxygen-depleted pore water that

remains in the sands for several tidal cycles and in which significant respiration processes occur. The seasonal monitoring shows that the intensity of this oxygen depletion varies throughout the year; it reaches a maximum in the end of spring when planktonic organic matter is abundant. Labile organic matter enters the sands and the pore water of the lower beach becomes dysoxic or anoxic during several days. Thus, recirculation of seawater in the intertidal zone of exposed sandy beaches is a place of efficient organic matter mineralization processes, mostly through aerobic respiration.

Oxygen variations are also observed on shorter time scales (weeks to minutes) and the combined monitoring of water head and oxygen saturation evidences the direct influence of physical forcing on these variations. Tidal amplitude affects the geometry (extent and thickness) of the upper saline plume and thus, the location of the recharging and discharging zones of the beach. Thus, a given station could be located alternately in the recharging zone (high oxygen saturation) and in the discharging zone (low oxygen saturation) during the spring - neap tidal cycle. On the time scale of a tide, variations of oxygen saturation are also observed, mostly due to pumping up action, which leads to different patterns depending of the burial depth and the cross-shore location of the probes. Waves produce a brief increase in oxygen saturation at the beginning of the flood and at the end of the ebb when the swash zone reaches the probes location. We notice that oxygen variations induced by the tide and waves are weak  $(\pm 5 \%)$  compared with the seasonal variation (from 100% to 0%). Thus, the dissolved oxygen dynamics in the pore water of a high-energy beach are thus driven by the combined action of biogeochemical processes and the physical forcing of tide and swell. Local pore water circulation cells could also be induced by topographic effects or pressure gradients, introducing another degree of complexity into the system.

This data set will enable the community of scientists working on subterranean estuaries and groundwater discharge to adjust numerical models of reaction and transport in intertidal sediments. Our study also provides elements that may lead to a better understanding of how a beach can naturally behave against a human-driven contamination such as an oil-spill. Additional field studies are needed to better constrain the influence of topographic changes, swell regime and fresh continental groundwater input to the geometry of the upper saline plume and thus, the intensity of biogeochemical processes linked to seawater recirculation in intertidal sandy sediments.

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge several colleagues and students who helped us at the study site during the different field experiments (Sophie Ferreira, Romain Naturel, Sylvain Rigaud, Orianne Jolly, Loris Deirmendjian). Vincent Hanquiez is thanked for his help for the Fig. 1. The French National Programs EC2CO – MOBISEA and ESTAFET (CNRS - INSU) funded this study.

# Conclusion

Les sondes autonomes mesurant simultanément et à haute fréquence les caractéristiques des eaux interstitielles et le signal de marée sont un outil précieux pour l'étude des sédiments perméables intertidaux et plus particulièrement ici pour les plages sableuses très dynamiques.

Nous avons pu voir que si l'intensité du déficit en oxygène dissous observé dans les eaux porales du bas de plage est déterminée par la variabilité saisonnière des apports en matière en organique (Charbonnier et al., 2013), des variations à plus court terme se produisent et sont en revanche forcées principalement par la marée et la houle.

Le marnage influe sur la morphologie de la lentille intertidale de circulation de l'eau de mer et induit un déplacement de la zone de recharge au cours du cycle lunaire (vives-eaux/mortes-eaux). Ce forçage tidal entraîne le déplacement d'eaux porales plus ou moins oxygénée en un point fixe de la plage.

A plus court terme, le pompage tidal induit également des variations des concentrations en oxygène dissous en lien avec la géométrie de la nappe d'eau interstitielle. Ces variations diffèrent selon la localisation des sondes, à l'échelle cross-shore mais aussi verticale. Les vagues ont ainsi une influence sur l'oxygénation des eaux porales de surface, probablement via la remobilisation du sédiment situé en zone de déferlement.

Ces variations des teneurs en oxygène à court terme sont d'amplitude faible (± 5 %) comparées aux amplitudes observées à l'échelle saisonnière (0 à 100 %) ; elles permettent toutefois de mettre en évidence l'impact de la marée sur la circulation des eaux porales en zone intertidale.

Les autres paramètres mesurés par les sondes autonomes (température et salinité) montrent également une variabilité à court terme, probablement dirigée par les forçages physiques du milieu. L'étude de ces données est présentée dans la partie III.B.

# Partie III.B : Variabilité de la température et de la salinité

Cette partie fait l'objet d'un article publié dans les actes du colloque Coastal Dynamics 2013 : Influence of physical forcings on pore waters properties of a tidal sandy beach (Truc Vert, Aquitaine, France). Charbonnier, C., Anschutz, A., Deflandre, B., Poirier, D., Bujan, S., Lecroart, P., pages 305-313.

L'objectif principal de cette étude est de décrire et d'expliquer les variations à court terme des propriétés des eaux porales mesurées avec des sondes autonomes placées dans le sédiment. Toutefois, les variations des teneurs en oxygène, bien que mentionnées, ne sont pas étudiées en détail du fait de l'existence d'un autre article spécialement dédié à cette problématique (Partie III.A). Le propos principal de l'article présenté ci-dessous est donc d'explorer les variations de température et de salinité observées dans les eaux porales, en lien avec les forçages externes du milieu.

# Résumé

Les sédiments sableux des plages soumises au forçage de la marée sont affectés par une intense circulation de l'eau de mer dans le milieu poral. La mesure du volume et de la composition de ces eaux interstitielles marines permet d'estimer les flux biogéochimiques vers l'océan côtier associés à ces processus advectifs. Pour la première fois, des mesures continues et simultanées du niveau de la nappe d'eau interstitielle, de salinité, de température et de saturation en oxygène ont été réalisées dans les eaux porales d'une plage exposée à de fortes conditions énergétiques : la plage du Truc Vert (côte Atlantique, France). Ces résultats ont été obtenus grâce à l'utilisation de sondes autonomes enterrées dans le sédiment pendant 3 à 14 jours à différentes saisons. Le niveau de la nappe d'eau porale a également été mesuré à basse mer via des trous creusés le long de profils crossshore. Les résultats obtenus indiquent qu'en moyenne  $15.2 \text{ m}^3$  d'eau sont échangés entre la plage et l'océan à chaque cycle de marée pour chaque mètre longshore. Au sommet de la lentille intertidale de recirculation de l'eau de mer, la salinité reste proche de celle de l'eau de mer de surface. De légères variations sont toutefois présentes, suggérant des épisodes ponctuels de mélange avec des eaux douces souterraines en provenance du continent ainsi que des périodes d'évaporation. La température oscille en fonction de la marée et du cycle jour/nuit. Ces variations de température semblent plutôt induites par la conduction thermique que par la circulation de l'eau.

# Abstract

Seawater recirculation occurs in permeable sands of tidal beaches. The volume and composition of recirculating water allows to assess the fluxes of biogeochemical compounds to the coastal zone due to this advective transport. We have obtained for the first time continuous and simultaneous measurements of water table level, salinity, temperature and dissolved oxygen concentration of pore water in the high-energy Truc-Vert beach (Atlantic coast, France). Results were obtained using autonomous sensors that were buried into sediment during 3 to 14 days at different seasons. Water table also was measured at low tide from holes dug along cross-shore profiles. Results show that the averaged water exchange is  $15.2 \text{ m}^3$  per tidal cycle for each longshore metre of beach. Within the seawater recirculation cell of the tidal beach, the salinity remains close to the one of seawater. Minor variations in salinity suggest episodic mixing of fresh continental ground waters and evaporation episodes. The temperature oscillates according to the tide and to the 24 h cycle. Conductive heat transfers better explain temperature changes than the water advection.

**Key words:** Pore waters, water table, tidal cycle, dissolved oxygen, seawater recirculation, Truc Vert Beach

# 1. Introduction

The hydrology of sandy tidal beaches has several applications. One interest is to characterize intrusion of salty water in freshwater coastal aquifers. Now, there is more and more interest to study fresh ground water discharge toward the coastal zone and seawater circulation in the intertidal zone. These processes produce fluxes of dissolved compounds such as nutrients or contaminants. The beach groundwater system is a highly dynamic, shallow, unconfined aquifer in which flows are driven though saturated and unsaturated sediments by tides, waves and swash, and to a lesser extent by atmospheric exchanges (evaporation and rainfall) and exchanges with deeper aquifers (Horn, 2002). Water table measurements have been performed in different kind of beaches (Turner and Nielsen, 1997; Lanyon et al., 1982), and tide-driven groundwater oscillations in coastal aquifer have been described in numerous studies (see Turner and Nielsen, 1997). Previous attempts to estimate the flux of recirculating water and solutes in high-energy beach settings result from modeling (e.g., Nielsen, 1990; Chassagne et al., 2012; Bakhtyar et al., 2013). Now, data are needed for the community of scientists working on subterranean estuaries and groundwater discharge to adjust numerical models of reaction and transport in intertidal sediments. Tidal variations of sea level induce the recirculation of seawater in sands and the combined action of tide and waves leads to the formation of an upper saline plume in the intertidal zone (Robinson et al., 2007; Xin et al., 2010) (Fig. 57).



Figure 57: Conceptual diagram of subterranean estuary, including major nearshore flow processes: (1) freshwater discharge, (2) density-driven recirculation and (3) seawater recirculation induced by wave set-up, tide and wave-bed form interactions (modified from Robinson et al., 2007). In situ probes were positioned in the seawater recirculation area.

Anschutz et al. (2009) and Charbonnier et al. (2013) showed that reflective sandy beaches act like a bioreactor, where the organic matter degradation occurs by respiration processes. Through this nutrients recycling, intertidal sandy sediments constitute a significant part of the coastal cycles of biogenic elements.
Therefore, it is important to characterize and quantify benthic fluxes of these elements from beaches to the coastal ocean.

The aim of this study is to determine how water properties such as salinity, temperature and dissolved oxygen evolves in pore waters of a reflective sandy beach along the year and how this evolution is linked to physical forcing like meteorology, season, tide and swell.

Our approach consisted in the continuous monitoring of the dynamics of dissolved oxygen, S, T, and water pressure in pore waters of a tidal beach (Truc Vert beach, SW France). The deployment of autonomous probes during a few days in the water-saturated zone of the sediment allowed us to record with a high frequency the evolution of dissolved oxygen concentration, salinity, temperature and hydraulic head during several tidal cycles. These field experiments took place several times a year to access to the seasonal variability of processes, while the implantation time and frequency measurement allowed us to explore shorter time scales, from a few minutes to a few days.

#### 2. Materials and methods

#### 2.1. Study site

The south-western sandy coast of France is a 240km-long straight coast located between the Gironde and the Adour estuaries and bordered by high aeolian dunes. Most beaches of this coast consist of a double bar systems (Castelle et al. 2007). The Truc Vert beach is representative of this coast and is not exposed directly to human activity. It is located at the north of the Cap Ferret sand spit (Fig. 58). The sediment consists of medium quartz sand. The mean grain size of the sand ranges from 300 to 400 µm (Pedreros et al. 1996). The porosity is between 0.38 and 0.42 (Charbonnier et al., 2013). The tide is of meso-macro type with an average tidal range of 3.2 m, extending up to 5 m during spring tides. The Truc Vert beach is characterized by the occurrence of high-energy conditions: the mean wave amplitude is 1.5 m and can reach up to 10 m during winter storms (Butel et al. 2002).



Figure 58 : Location of the Truc Vert beach

Another characteristic of this beach is the presence of ridge and runnels systems that evolve with weather conditions (Michel and Howa 1999; Castelle et al. 2007). The cross-shore topography changed according to the swell, tidal regime and meteorology. At a given position, we sometimes observed accretion or erosion of more than 1 m height of sand between two successive measurements separated by two weeks (Charbonnier et al., 2013). This highly dynamic system is characteristic of the meso-macro tidal high-energy Aquitanian double bar beach system (Berni et al., 2009; Sénéchal et al., 2011). A berm and an inner bar built up during periods of lower energy. Longshore migration of the ridge and runnel system also explains the evolution of the profile (De Melo Apoluceno et al., 2002; Lafon et al., 2004). The beach profile became linear with a smooth slope after periods of storm and high waves.

#### 2.2. Field experiments and samplings

In situ measurements were conducted on the Truc Vert beach every three months in 2011 and twice in 2012. In the intertidal zone, autonomous probes were buried into the sand at the top of the sediment that is permanently saturated in water during tidal cycles. The probes were buried at low spring tide. Probes were kept in situ for as long as possible. We had to recover them before stormy events or because of visible erosion of the beach at the probe location. The deployment of the probes took between 4 and 18 days.

The sensors recorded pore water parameters in situ and with a frequency from 2 to 10 minutes. This frequency was suitable to monitor several tidal cycles, but it did not allowed us to measure changes at the time scale of individual waves. Oxygen concentration and temperature were recorded with Aanderaa optodes 3835 equipped with NKE data loggers (Operating Manual AADI, 2007). These probes achieved a precision of  $\pm$  5 % for oxygen without consumption (optical measurement) or significant drift. Temperature precision was  $\pm$  0.1 °C. Salinity and replicate temperature measurements were recorded with NKE STPS 100-SI instruments with a precision of  $\pm$  0.1. The oxygen and salinity probes were tested in the laboratory before and after each field deployment to verify the consistency of measurements between the probes. The water head was monitored continuously with CeraDIVER sensors (Schlumberger®). This probe also gave the temperature as a triplicate independent dataset. These Divers measured the water pressure and converted it into water head with a precision of 0.2 cm.

Each station was equipped with the three probes described above (optode, STPS and CeraDIVER). Probes were buried directly in the sand. To exclude direct exposure to sand grains, the Divers and the STPS devices were placed in a 100  $\mu$ m porous tube. Atmospheric pressure of the study site was also recorded with a barometer BaroDIVER (Schlumberger®) placed at the top of the dunes. Water head data were compensated for atmospheric pressure variations and referenced to the zero sea level through the DiverOffice software (Schlumberger®).

The locations of the probes and topography of the beach were measured with a kinematic GPS Trimble 5700 with an accuracy of about 2.5 cm horizontally and 10 cm vertically. The position of the probes on the beach and the dates of the deployments are shown in Table 13. Probes were located on the upper beach in March 2011 and on the middle or lower beach during other periods. Probes were placed on cross shore profiles separated by 10 m. In June, September and December 2011 probes also were placed on vertical profiles.

The volume of recirculating seawater in the sandy beach was assessed by measuring the volume of pore water that was replaced by air at each tide cycle. This was estimated by measuring the lowest water head during a tidal cycle. Initial monitoring of the water table and hydrologic modelling (Chassagne et al., 2012) showed us that the water table was the deepest at low tide of spring tides. Therefore, the day we buried the probes, which was during spring tide, we dug holes every 10 m along a cross-shore transect from the low tide swash zone to the high tide watermark. Holes were deep enough to reach the top of the water-saturated zone of the sediment. The saturated zone was reached with one shovelful in the lower beach, whereas we had to dig holes more than 1.5 m deep in the upper beach. The position of the puddle at the bottom of the hole corresponded to water saturated zone. The porosity of the sand, as measured from the volume of water added to a known volume of undisturbed dry sand was 43%. The layer of sand located in the 40 cm above the water table consisted of the

capillarity layer. In the zone where the water table oscillates, the water content of the sediment shifted linearly between 100% water in the saturated zone to about 10% water in the "dry" zone during a tidal cycle.

| Date            | Distance from<br>the foot of the<br>dune | Depth below the sand surface | Deployment<br>number | Dissolved Oxygen saturation range |  |
|-----------------|--|------------------------------|----------------------|-----------------------------------|--|
| 14-28 Mar. 2011 | 20 m                                     | 230 cm                       | 1                    | 80-100%                           |  |
|                 | 40 m                                     | 180 cm                       | 2                    | 90-100%                           |  |
|                 | 60 m                                     | 40 cm                        | 3                    | 75 - 95%                          |  |
| 17-22 Jun. 2011 | 130 m                                    | 40 cm                        | 4                    | 85-95%                            |  |
|                 | 150 m                                    | $25~{ m cm}$                 | <b>5</b>             | 0-20%                             |  |
|                 | 150 m                                    | 32 cm                        | 6                    | 0-20%                             |  |
| 26-30 Sep. 2011 | 100 m                                    | 43  cm                       | 7                    | 60-80%                            |  |
|                 | 100 m                                    | 30 cm                        | 8                    | 75-90%                            |  |
|                 | 90 m                                     | 22  cm                       | 9                    | 60-85%                            |  |
| 08-13 Dec. 2011 | 110 m                                    | 70 cm                        | 10                   | 55-65%                            |  |
|                 | 110 m                                    | $45 \mathrm{~cm}$            | 11                   | 55-80%                            |  |
|                 | 110 m                                    | 35  cm                       | 12                   | 50-75%                            |  |
| 13-15 Jan. 2012 | 100 m                                    | 45  cm                       | 13                   | 85-95%                            |  |
|                 | 110 m                                    | 49 cm                        | 14                   | 85-95%                            |  |
|                 | 120 m                                    | 35  cm                       | 15                   | 85-95%                            |  |
|                 | 130 m                                    | 29 cm                        | 16                   | 60-90%                            |  |
| 12-29 Nov. 2012 | 80 m                                     | 39 cm                        | 17                   | 70-80%                            |  |
|                 | 70 m                                     | $53~\mathrm{cm}$             | 18                   |                                   |  |
|                 | 60 m                                     | 73 cm                        | 19                   | 90-100%                           |  |
|                 | 50 m                                     | 97 cm                        | 20                   | 90-100%                           |  |

Table 13: Position of probes, timing of deployment and dissolved oxygen concentration range during the deployment period.

#### 3. Results and discussion

Depending on topographical variations and wave regime, the intertidal zone extended over 80 to 200 m cross-shore. At low tide, the top of the water table was at a depth of more than 2 m in the upper beach, indicating that a significant volume of pore water was flushed towards the seashore during ebb. The maximum volume of sand that was successively saturated and unsaturated during tidal cycles was deduced from the cross-shore profiles of holes dug at low spring tide and the landward extension of the oscillating zone (Chassagne et al., 2012). It corresponded to 92 m<sup>3</sup> of sand per meter longshore. Considering the porosity of the sand and the moisture of the capillarity sand layer, about 23  $m^3$  of water was exchanged during each spring tide. This is a maximum value because the mean tides have an amplitude corresponding to 2/3 of the mean spring tides, suggesting that the averaged water exchange was  $15 \text{ m}^3$  per tide cycle. In the lower beach, the surface sediment was wet at low tide and pore water seeped from the sediment. This seepage covered between 10 to 50 m cross-shore of the lower beach and about 15 m<sup>3</sup> of pore water per meter longshore seeped from the sediment at each tide (Charbonnier et al., 2013). This also corresponded to the volume of new seawater that enters the sediment during each flow tide.

The water head followed the tide. Continuous monitoring showed an increase during floods and a decrease during ebbs. The increasing and decreasing slopes were asymmetric compared to the near-sinusoidal tide. In stations located upstream the seepage zone the water level rises abruptly within a few minutes. This was due to the infiltration of the unsaturated sediment with water in the swash zone during flood, when the first waves reached the considered station. The water table dropped off slowly during ebb. A decreasing slope of water head was observed when the sediment was left exposed at low tide, indicating that the discharge of pore water was slower than the surface seawater ebb. The lag in water table response was mainly due to the hydraulic conductivity of the sandy sediment (Nielsen, 1990). The slope at the end of the ebb tide in the upper beach was steeper than in the lower beach because the water table oscillation showed a larger amplitude in the upper beach (e.g. January 2012, 100 m from the dune, Fig. 3). When the station was close or within the seepage zone of the lower beach, the water table showed a plateau during the period of exposure, because the sand remained saturated with water (e.g. January 2012, 130 m from the dune).

Salinities were always close to that of seawater (35-35.5). Salinities between 35.5 and 37 were observed in 2011 (March, June and September). These salinity anomalies were present during dry and sunny periods and at station located above the seepage zone. Higher salinities were most likely due to evaporation of water at the surface of the sediment at low tide. This caused the formation of brines in the capillarity zone and the precipitation of salts and generated an encrustation of sand grains at the surface. This salt was dissolved again during flood creating a brine. Nevertheless, the salinity remained close to that of seawater and the brine did not accumulate in pore water. We observed salinities lower than that of seawater in December 2011, January 2012 and November 2012. Salinities decreased down to 31 in January. Low salinities were recorded only in the lower beach pore waters. The values oscillated at the tidal frequency between minimal values and seawater value, but low values appeared during high tide in December 2011 and during low tide in January 2012. Low salinities did not match with rainy periods, suggesting that the mixing of interstitial seawater with rain was not the cause of lower salinities. The presence of low salinities was most probably due to mixing with fresh groundwater in the lower beach aquifer as suggested by the conceptual model of subterranean estuary (zone (1) in Fig. 57). Our large data set shows that mixing with fresh groundwater only occurred episodically in the upper layer of the tidal beach. Brackish waters that exfiltrated from the sand, with salinities lower than 25, were sampled sporadically at low spring tide in the lower beach seepage zone (data not shown). Our probe deployment did not sample these brackish waters, except the 14<sup>th</sup> Jan 2012.

Temperature of pore waters was much more variable than salinity. The temperature was generally close to that of the seawater that invaded the probe station at high tide, but oscillation of up to 3°C occurred during the study periods. The oscillation frequency occurred at two rhythms. Oscillations followed the tide only in December 2011. During this period, the temperature of air and seawater were close. Shallow (35 cm depth) pore water temperatures decreased slightly from 13.8°C at high tide to about 13.5°C at low tide. This decrease was linked to air temperatures, which were between 1 and 3 ° cooler during low tide periods. For all the other deployment, pore water temperatures oscillated according to a 24 h rhythm. Except the December 2011 period, all other periods were characterized either by large difference in temperature between seawater and air (e.g. January 2012) or large amplitude of variations in air temperature (e.g. June 2011). In January 2012, pore waters lost their heat by conduction at low tide during night because air temperature was low. During warmer periods, the 24-hour cycle indicated that conductive heat transfer dominated over advective heat transfers. Vertical profiles (June, Sept. and Dec. 2001) showed an

attenuation of temperature oscillations with depth. Pore water temperature oscillations also showed a time lag in comparison with air temperature oscillations, which is characteristic of thermal conduction. In Sept. 2011 a reduced tidal cycle overlapped the 24 h cycle. The tidal cycle had a smaller amplitude than the 24 h cycle.



Figure 59: Evolution of the water head (black line), pore water salinities (green lines), pore water temperatures (red lines), and air temperature (blue line) during the deployment of the probes in tidal sediments. Seawater temperature and salinity are shown on the Y axes (black stars). The position of the probes and the date of deployment are presented in each graph title. Meteorological conditions are represented with symbols.



Figure 59 (suite).



Figure 59 (suite).

Oxygen concentrations were always below the saturation with air (Table 13). They showed a small range of concentrations at a given place and period. This range of concentrations was due to oscillations at the tidal cycle frequency. Nevertheless, this oscillation was much lower than the cross shore and the seasonal variations. In the upper parts of the transects, oxygen saturation of the pore water was always higher than 85%. In the lower beach, oxygen saturation of pore water was always lower than 85% and varied throughout the year. The maximum oxygen depletion occurred in June 2011, with a oxygen saturation below 20%. Salinity data show that oxygen depletion was not due to mixing with an  $O_2$  depleted fresh water end member, suggesting that oxic respiration processes was responsible for  $O_2$  consumption. Tidal variations of sea level induced the recirculation of seawater in sands (Robinson et al. 2007; Xin et al. 2010). Oxygenated pore waters of the upper part of the plume corresponded to seawater that entered the sand during the last high tide, whereas oxygendepleted pore water of the lower part had circulated from the top to the base of the plume and would be an older seawater, which remained in contact with the sediment through several tidal cycles (Anschutz et al., 2009). In dynamic sandy beaches, aerobic respiration can significantly consume dissolved oxygen (Anschutz et al., 2009; Charbonnier et al., 2013). The observed oxygen depletion indicates that in situ aerobic respiration was significant and occurred permanently in the intertidal zone of the Truc Vert beach. Tides and waves regularly bring dissolved oxygen and labile organic matter. The oxygen depletion observed in the lower part of the Truc Vert beach was probably limited by the amount of the labile organic matter supplied by the regular input of new

seawater. The maximum depletion of oxygen occurred in spring, when planktonic marine organic matter was abundant, as deduced from chlorophyll-a concentrations in the Truc Vert seawater (Charbonnier et al. 2013). High temperature also favoured respiration processes.

# 4. Conclusions

Salinity and temperature monitoring of pore waters in the Truc Vert Beach sediment show significant variations. Seawater that infiltrates the sand in the swash zone at each flood tide has met a pore water with densities that evolves cyclically, but not necessarily according to the tidal cycle. These density gradients probably add a degree of complexity in the processes of seawater recirculation in the tidal beach (Turner and Masselink, 1998). Oxygen concentrations are governed by the general circulation of seawater in the beach aquifer, with a recharge of oxic waters in the upper beach and an exfiltration in the seepage zone of older and  $O_2$  depleted waters. The seasonnal pattern linked to biological metabolism controls the amplitude of  $O_2$  variations.

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge colleagues and students who helped us at the study site during the different field experiments (Sophie Ferreira, Romain Naturel, Sylvain Rigaud, Orianne Jolly, Loris Deirmendjian, Ludovic LeGuern). The study was founded by French National Programs EC2CO – MOBISEA and ESTAFET (CNRS - INSU).

# Conclusion

La température et la salinité des eaux interstitielles varient à l'échelle des cycles de marée. Toutefois, les variations observées ne sont pas toujours le résultat direct du forçage tidal. En effet, l'alternance jour/nuit et les conditions météorologiques semblent jouer un rôle prépondérant sur les amplitudes thermiques enregistrées dans les eaux porales superficielles. La température suit souvent un signal diurne, avec une augmentation au fur et à mesure de la journée, et des amplitudes de variation atténuées avec la profondeur. La salinité des eaux porales est directement impactée par la météorologie : des sursalures sont observées lors des périodes de fort ensoleillement, tandis que des dessalures localisées sont parfois observées en bas de plage. Ces plus faibles valeurs de salinité ne correspondent pas à la survenue d'épisodes pluvieux sur la plage du Truc Vert et sont donc probablement induites par un mélange des eaux porales marines avec des eaux continentales souterraines. Ces phénomènes sont majoritairement observés en fin d'hiver, lorsque la nappe d'eau continentale de surface est rechargée.

Ces variations à petite échelle de temps et d'espace de la température et de la salinité induisent probablement des gradients de densité et donc la formation de cellules locales de circulation des eaux porales. En s'ajoutant à la lentille générale de circulation de l'eau de mer en zone intertidale, ces phénomènes impliquent une complexification des processus de circulation des eaux interstitielles dans le milieu sableux.

L'impact des eaux douces continentales sur la circulation des eaux porales et leurs propriétés physico-chimiques est l'un des forçages externes encore mal connus sur la plage du Truc Vert. C'est pourtant un paramètre important à prendre en compte, comme l'a montré la présence ponctuelle d'eaux dessalées en zone intertidale et les travaux de modélisation menés par Chassagne (2010). Le programme ESTAFET (EC2CO-INSU), porté par P. Lecroart, a pour but de caractériser ce forçage induit par la nappe continentale, en considérant notamment l'exemple de la plage du Truc Vert. Un échantillonnage dédié à cette problématique a ainsi été mis en place au début de l'année 2013 et a permis d'accéder à la dynamique hydrologique et biogéochimique de ce système, présentée dans la partie III.C.

# PARTIE III. C. Dynamique de l'estuaire souterrain

#### 1. Introduction

Situés à la frontière entre le milieu continental et marin, les aquifères côtiers sont probablement l'une des interfaces les moins contraintes dans les bilans globaux des espèces biogéochimiques. Des études récentes ont montré que, dans ces aquifères, le mélange entre les eaux souterraines continentales, d'origine météoritique, et les eaux marines définit une zone de réaction importante, caractérisée par de forts gradients physiques et chimiques et appelée « estuaire souterrain » (Fig.60). Ces systèmes sont complexes et dynamiques, et leur fonctionnement est contrôlé par l'interaction des processus biogéochimiques, microbiens et hydrologiques.

Ainsi, de nombreuses recherches ont été menées sur la quantification des taux de décharge d'eaux souterraines dans les océans (SGD pour « submarine groundwater discharge), notamment via l'utilisation des isotopes naturels du radium (Moore et al., 2008). Le terme SGD correspond à tout type de flux d'eau advectif entre l'interface eau-sédiment et l'océan côtier, quelle que soit la composition des fluides ou les forces d'advection en jeu (Moore, 1999; Burnett et al., 2003). Cette définition exclut la bioturbation et l'hydrothermalisme mais inclut la fraction d'eau continentale souterraine et la recirculation d'eau marine dans les sédiments.



Figure 60: Schéma général de la circulation des eaux porales d'une plage sableuse soumise au forçage de la marée. Les flèches blanches représentent les flux majeurs : (1) décharge d'eau douce continentale, (2) recirculation de l'eau de mer induite par les gradients de densité et (3) recirculation de l'eau de mer induite par l'oscillation tidale, la houle et la topographie de la plage. Modifié d'après Robinson et al. (2007) et Abarca et al. (2013). Si les flux d'eau induits par les SGD d'eau douce représentent moins de 10 % des apports par les fleuves, les SGD dans leur ensemble (contributions continentales et marines confondues) représentent entre 80 % à 160 % de la contribution fluviale dans l'océan Atlantique (Moore, 1996) : les SGD marins dominent donc les SGD d'eau continentale. Toutefois, les eaux souterraines contenant généralement plus de nutriments que les eaux de surface, les SGD d'eau douce peuvent représenter une source nette d'espèces dissoutes pour l'océan côtier.

Il demeure cependant beaucoup d'inconnues quant au fonctionnement intrinsèque des estuaires souterrains et la manière dont ils modifient la composition chimique des SGD. Il est donc essentiel de caractériser le fonctionnement des estuaires souterrains pour préciser l'importance de ces systèmes et des SGD sur le bilan global des espèces biogéochimiques.

L'intérêt des études sur la caractérisation des processus biogéochimiques au sein des estuaires souterrains est d'autant plus important que la contribution des eaux continentales souterraines aux flux de nutriments vers la zone côtière est supposée s'accroître dans les prochaines années avec le développement des activités humaines dans les bassins versants des zones littorales (Bowen et al., 2007). Les apports en nutriments (azote et en phosphore notamment) via les SGD peuvent initier ou soutenir des floraisons algales en zone côtière. Les rapports N:P, généralement élevés dans les eaux souterraines, peuvent également transformer un système côtier initialement limité par l'azote en un système limité par le phosphore (Slomp and Van Cappellen, 2004).

Cependant, le transfert des eaux de la nappe phréatique à l'océan côtier n'est pas direct : il passe par la zone d'estuaire souterrain, lieu de gradients physiques et chimiques majeurs. Cette zone de mélange est caractérisée par des réactions biogéochimiques liées aux forts gradients physiques : les transferts ne sont donc pas conservatifs. Le rôle des SGD dans les cycles biogéochimiques dépend donc grandement des réactions qui se produisent au sein des estuaires souterrains.

Comparés aux estuaires fluviaux de surface, les estuaires souterrains sont généralement caractérisés par de plus longs temps de résidence, des interactions eaux-particules plus intenses, de plus faibles concentrations en oxygène dissous et des gradients physiques et chimiques plus marqués. Les estuaires souterrains sont des sites où la matière organique peut être efficacement minéralisée, libérant de grandes quantités de nutriments (Kroeger and Charette, 2008). Les gradients hydrauliques d'eau douce induisent une circulation qui est perturbée par les fluctuations du niveau de la mer liées aux marées et à la houle (Xin et al., 2010 ; Bakhtyar et al., 2012, Abarca et al., 2013). Il résulte de cette interférence un système complexe d'eaux plus ou moins saumâtres en zone intertidale et en bas de plage, autour d'une lentille superficielle d'eaux marines salées (Fig.59).

Les processus biogéochimiques associés à cette recirculation de l'eau de mer dans les sédiments intertidaux représentent un apport significatif d'azote et de carbone pour l'océan côtier, comme cela a été montré dans les parties précédentes de ce manuscrit (Charbonnier et al., 2013). Le mélange avec les eaux continentales souterraines peut modifier ces flux d'éléments biogéochimiques : ainsi, des études récentes ont montré que les estuaires souterrains entraînent un enrichissement des SGD en azote (Slomp and Van Cappellen, 2004 ; Kroeger and Charette, 2008 ; Santos et al., 2009), en éléments traces, comme le barium (Windom and Niencheski, 2003) ou le strontium (Basu et al., 2001), ou encore en métaux lourds d'origine anthropique (Beck et al., 2010). Le mélange des eaux dans les estuaires souterrains entraîne également la fixation d'espèces dissoutes de l'eau de mer, tels le fer et le phosphore (Charette and Sholkovitz, 2002) ou l'uranium (Shaw, 2003 ; Charette and Sholkovitz, 2006).

Ces dernières années, des travaux de modélisation numérique ont permis de mieux comprendre l'hydrologie des estuaires souterrains et leur rôle potentiel dans les cycles biogéochimiques (Spiteri et al., 2008; Robinson et al., 2009; Chassagne et al., 2011). Toutefois, les modèles nécessitent des mesures de terrain afin de paramétrer le réseau des réactions principales se produisant dans les estuaires souterrains, rendant ainsi les modèles plus réalistes. De nombreuses lacunes existent en particulier pour les plages battues, soumises au forçage de la marée et de la houle, notamment concernant la variabilité de la saturation en eau du système, les variations de salinité, les oscillations du niveau de la mer et de la nappe phréatique.

Ces problématiques sont abordées dans le cadre du projet ESTAFET (EC2CO-INSU), porté par P. Lecroart (Université Bordeaux 1), dont le but est de mieux comprendre les interactions entre la recirculation d'eau de mer et les décharges d'eaux continentales au sein d'une plage sableuse intertidale. Les principales questions concernent l'évolution de l'hydrologie souterraine de la plage en lien avec le forçage de la marée, l'impact des apports d'eaux douces souterraines sur les flux biogéochimiques et les variations spatiales des processus associés.

Pour comprendre la dynamique de l'estuaire souterrain de la plage du Truc Vert, identifié via la percolation d'eaux interstitielles saumâtres en bas de plage, des piézomètres ont été installées en haut de plage, au pied de la dune, pour accéder à la zone de gradient de salinité entre les eaux continentales et le sommet de la lentille de recirculation de l'eau de mer. Pendant trois semaines, soit un cycle de marée vives-eaux/mortes-eaux/vives-eaux, des prélèvements et des capteurs in situ ont permis d'accéder à la dynamique hydrologique et biogéochimique de ce système. La nappe d'eaux continentales en amont de la plage, en arrière dune, et l'eau de mer de surface, ont également été échantillonnées durant cette période : l'ensemble du continuum continent-océan a ainsi été pris en compte.

## 2. Matériels et méthodes

#### 2.1. Echantillonnage

Lors de la mission ESTAFET 3, qui s'est déroulée sur la plage du Truc Vert du 26 février au 18 mars 2013, trois piézomètres de 3,8 à 6,3 m de long et de 6 cm de diamètre interne ont été installés en haut de plage, en pied de dune, selon un transect cross-shore (Fig.61). Ils ont été équipés de tuyaux de prélèvement installés à différentes profondeurs ainsi que des sondes autonomes multiparamètres (température, salinité, pression, saturation en oxygène dissous) présentées dans la Partie III.A. (optodes, STPS, CeraDivers) (Fig.61). Les données ainsi obtenues ont été traitées afin de corriger les biais dus à la pression atmosphérique (CeraDivers), la température et la salinité (saturation en O<sub>2</sub> des optodes), comme décrit dans la Partie III.A.

Les prélèvements d'eaux porales ont été réalisés régulièrement dans les piézomètres, quasiment tous les jours à proximité de l'étale de basse mer, mais aussi ponctuellement à plus haute fréquence. Ainsi, des prélèvements ont eu lieu toutes les heures entre la basse mer et la pleine mer sur une marée de morteseaux (le 06 mars 2013) et sur une marée de vives-eaux (le 12 mars 2013). De plus, des prélèvements d'eaux interstitielles ont été réalisés sur la totalité du profil cross-shore, i.e. de la ligne d'eau au pied de dune, lors d'une marée de vives-eaux (le 01/03/13) et une marée de mortes-eaux (le 06/03/13).

La topographie de la plage a également été mesurée à plusieurs reprises durant la mission, à l'aide d'un GPS cinématique Trimble 5700.

De plus, un quatrième CeraDiver a été enterré dans le sable en bas de plage, à 90 m du pied de dune et à environ 30 cm de profondeur.



Figure 61 : Localisation des piézomètres le long du profil de plage et schéma d'installation des sondes autonomes et des tuyaux de prélèvements (stations) dans les piézomètres. Le piézomètre 3 est équipé d'un CeraDiver uniquement.

Enfin, les eaux souterraines de la nappe superficielle ont été échantillonnées en amont de la plage, derrière la dune, à partir de puits situés en forêt (Fig.62) et gérés par la DFCI-Gironde (Défense des Forêts Contre les Incendies).

Les prélèvements d'eaux effectués, que ce soit sur la plage ou dans la forêt, ont été conditionnés, selon les méthodes décrites précédemment dans ce manuscrit, en différents aliquots pour l'analyse ultérieure des phosphates, fer dissous, nitrates, ammonium, silice dissoute, alcalinité et  $\delta^{13}$ C du DIC.



Figure 62 : Localisation des puits DFCI (étoiles blanches) par rapport au site d'étude (plage du Truc Vert, étoile rouge).

Avant la mission ESTAFET 3, en janvier 2013, des eaux porales dessalées ont été observées en bas de plage : ces eaux suintant du sédiment ont été prélevées le long d'un profil longshore d'environ 200 m puis conditionnées pour l'analyse des phosphates, nitrates, ammonium et silice dissoute. La température, la salinité et la saturation en oxygène ont été mesurées in situ à l'aide de sondes WTW.

#### 2.2. Analyses

Les analyses effectuées sur les prélèvements d'eaux ont été réalisées selon les méthodes standard décrites dans les parties précédentes.

Les concentrations en nitrates, phosphates, ammonium, silice dissoute et fer dissous sont obtenus par les méthodes classiques de colorimétrie, issues respectivement de Anderson (1979), Murphy and Riley (1962), Koroleff (1976), Strickland and Parsons (1972) et Stookey (1970).

L'alcalinité totale est mesurée par titration automatique à l'HCl 0,1 N et le  $\delta^{13}$ C du DIC par spectrométrie de masse.

#### 3. Résultats

#### 3.1. Mesures in situ

La pression mesurée par les CeraDivers, convertie en hauteur d'eau (cm NGF) à partir des mesures GPS in situ, correspond au signal de la marée (Fig.63a). Les données du CeraDiver n°3 ne sont plus utilisables à partir du 15 mars en raison d'un défaut technique. Plus le capteur est éloigné de la dune, plus l'amplitude enregistrée est grande : le signal de marée s'amortit en s'éloignant de la zone intertidale (Fig.63a).



Figure 63 : A) Altitude des eaux mesurée par les CeraDivers 1, 2, 3 (piézomètres) et 4 (bas de plage) ; B) Zoom sur une marée en mortes-eaux (le 04/03/13, à gauche) et en vives-eaux (le 12/03/13, à droite) et déphasage (flèche rouge) des pics de hauteur d'eau.

Un décalage temporel des hauteurs d'eau maximales est également observé entre les différents capteurs, aussi bien pendant les marées de vives-eaux que pendant les marées de mortes-eaux (Fig.63b). Ainsi, lors des marées de mortes-eaux (04/03/13), il y a un déphasage de 2h entre la pleine mer, indiquée par la hauteur d'eau maximale enregistrée par le CeraDiver n°4 situé en bas de plage, et les hauteurs d'eau maximales enregistrées dans les piézomètres. L'altitude maximale de la nappe d'eau est atteint de manière quasi synchrone dans les trois piézomètres. Lors des marées de vives-eaux (12/03/13), le déphasage entre la pleine mer et le niveau maximal de la nappe d'eau souterraine diffère d'un piézomètre à l'autre et est d'autant plus important que le capteur est proche du pied de dune. Ainsi, le décalage observé est d'1h pour le piézomètre 1, d'1h30 pour le piézomètre 2 et de 2h pour le piézomètre 3 (Fig.63b).

Lors des marées de mortes-eaux, l'altitude de la nappe d'eau souterraine dans le piézomètre 3, en pied de dune, est toujours supérieure à celles mesurées dans les deux autres piézomètres (Fig.63b): l'eau s'écoule donc vers l'océan. Cette situation est également observée lors des marées de vives-eaux mais à basse mer seulement; à pleine mer, le niveau d'eau dans le piézomètre 1 est supérieur à celui des piézomètres 2 et 3: l'eau s'écoule alors ponctuellement et localement vers la dune (Fig.63b).

Le piézomètre 1 est le seul à avoir été atteint par la marée haute lors des marées de vives-eaux, à partir du 10 mars. Pendant cette période, les données enregistrées par les sondes autonomes indiquent des caractéristiques similaires à celles de l'eau de mer de surface, avec une saturation en oxygène proche de 100% et une salinité de 35 (Fig.64). Lors des marées de mortes-eaux (4 au 8 mars), les eaux porales montrent des salinités inférieures à 10 et des saturations en oxygène plus faibles, inférieures à 50 %, avec des fluctuations plus importantes, d'une amplitude de 40 %, au cours des cycles tidaux (Fig.64). Ces tendances sont observées pour les trois capteurs du piézomètre : les variations verticales sont faibles.

Dans le piézomètre 2, les valeurs de saturation en oxygène des eaux porales sont moins variables, avec des valeurs comprises entre 60 et 90 % et des fluctuations faibles à l'échelle du cycle de marée. La salinité est faible (inférieure à 1) lors des marées de mortes-eaux et augmentent lors des périodes de vives-eaux jusqu'à une valeur maximale de 15 (Fig.65). A cet endroit de la plage, jamais atteint par la marée même pendant les marées de vives-eaux, les eaux porales restent donc saumâtres tout au long du cycle lunaire. Tout comme pour le piézomètre 1, les variations observées sont similaires pour les deux niveaux : les variations verticales sont donc faibles au sein d'un même piézomètre. Vu cette faible variabilité verticale et certains enregistrements étant perturbés en raison de problèmes d'émersion des sondes lors des marées de mortes-eaux ou d'ensablement des piézomètre, seules les données des stations 2 (pour le piézomètre 1) et 4 (pour le piézomètre 2) seront utilisées par la suite pour l'interprétation des résultats.

Si les variations verticales dans un même piézomètre sont négligeables à notre échelle d'investigation, les variations temporelles entre les marées de morteseaux et celles de vives-eaux sont en revanche importantes, tout comme les variations spatiales cross-shore entre les deux piézomètres, pourtant séparés de 12 m seulement.



Figure 64 : Evolution de la charge hydraulique (mesurée par un CeraDiver situé au fond du piézomètre), de la saturation en oxygène et de la salinité pour les différentes stations du piézomètre 1.



Figure 65 : Evolution de la charge hydraulique (mesurée par un CeraDiver situé au fond du piézomètre), de la saturation en oxygène et de la salinité pour les différentes stations du piézomètre 2.

Des variations à plus court terme, à l'échelle du cycle tidal, sont également observées, avec des évolutions différentes selon les coefficients de marée. Ainsi, pendant les marées de vives-eaux, la salinité est constante et proche de 35 pour les eaux interstitielles du piézomètre 1. La température ne montre également pas de variations significatives, avec une valeur constante autour de 11,5°C. Dans le piézomètre 2 en revanche, les eaux porales sont saumâtres, avec des salinités inférieures à 20 évoluant en déphasage avec le signal de marée : des minima de salinité, avec des valeurs proches de 0, sont observés lors des maxima de charge hydraulique. Ces minima de salinité correspondent à des maxima de température : proche de 11,5°C en moyenne, la température des eaux interstitielles augmente de 0,5 à 1,5°C à ce moment de la marée. La saturation en oxygène varie également au cours du cycle tidal : ces variations sont en phase avec la marée dans le piézomètre 1, avec une amplitude de 10 % autour d'une valeur moyenne de 100 % correspondant à la saturation en oxygène de l'eau de mer. Dans le piézomètre 2, ces variations sont en déphasage avec la marée, comme précédemment observé pour la salinité : la saturation en oxygène est entre 80 % et 90 % en moyenne, avec des minima allant jusqu'à 60 % lors des pics de charge hydraulique (Fig.66).

Les variations de température, de salinité et de saturation en oxygène observées dans le piézomètre 2 lors des marées de vives-eaux sont assez brèves (durée inférieure à 2h): il ne s'agit toutefois pas d'artefacts dus à d'éventuelles perturbations du système lors des prélèvements d'eaux porales, aucun échantillonnage n'ayant lieu aux dates et horaires présentés ici.

Lors des marées de mortes-eaux, les mêmes tendances sont observées dans les deux piézomètres, avec des variations de la salinité et de la saturation en oxygène en antiphase avec la charge hydraulique et des variations de la température synchrones avec les variations du niveau de la nappe d'eaux porales. Ainsi, la salinité, proche de 0, atteint des valeurs légèrement plus élevées (proche de 2 pour le piézomètre 2 et de 5 pour le piézomètre 1) lors des minima de charge hydraulique. Des maxima de saturation en oxygène sont observés à ce moment de la marée : l'augmentation observée est infime dans le piézomètre 2 (5 % de saturation environ) mais importante dans le piézomètre 1, avec de variations de l'ordre de 40 %. Les maxima de charge hydraulique correspondent aux maxima de température, avec une hausse d'environ 0,5°C dans les deux piézomètres (Fig.66).

Ainsi, lors des marées de mortes-eaux, les deux piézomètres sont affectés par des eaux interstitielles douces ou légèrement saumâtres (salinité inférieure à 5), et des variations de salinité et de saturation en oxygène sont observées en antiphase avec le signal semi-diurne de la marée.



Figure 66 : Evolution de la charge hydraulique, de la saturation en oxygène, de la température et de la salinité dans les piézomètres 1 (station 2) et 2 (station 4) lors des marées de vives-eaux (en haut) et de mortes-eaux (en bas).

Lors des marées de vives-eaux, le piézomètre 1 est atteint par l'eau de mer de surface à marée haute : à ce niveau de la plage, les eaux porales correspondent donc à l'eau de mer de surface, avec une salinité proche de 35 et une saturation en oxygène proche de 100 %. La salinité et la température sont constantes au cours des cycles de marée, tandis que de faibles variations de la saturation en oxygène sont observées, en phase avec la charge hydraulique.

Au niveau du piézomètre 2, les caractéristiques des eaux interstitielles sont différentes, avec des eaux saumâtres (salinité moyenne autour de 10-15), avec des variations brèves de la salinité et de la saturation en oxygène en déphasage par rapport aux variations de charge hydraulique.

#### 3.2. Chimie des eaux interstitielles du haut de plage

#### 3.2.1.Mesures quotidiennes à basse mer

Les prélèvements d'eaux porales dans les piézomètres effectués quasiment tous les jours à proximité de la basse mer confirment les résultats observés avec les sondes autonomes concernant les variations de salinité. Ainsi, le piézomètre 1 est affecté par l'eau de mer lors de marées de vives-eaux et par des eaux saumâtres lors des marées de mortes-eaux. Le piézomètre 2 est lui rempli d'eaux douces lors des marées de mortes-eaux et d'eaux saumâtre, avec des salinités autour de 15, lors des marées de vives-eaux. Enfin, le piézomètre 3, le plus proche du pied de dune, est en permanence affecté par des eaux douces, avec des salinités toujours inférieures à 1 (Fig.67).

Les concentrations en DIP sont très faibles, avec des valeurs inférieures à 1  $\mu$ M quelle que soit la situation de marée ou le piézomètre étudié. De même, les concentrations en ammonium sont toujours inférieures à 6  $\mu$ M (Fig.67).

Pour les concentrations en nitrates et la saturation en oxygène en revanche, des variations importantes sont observées au cours du cycle lunaire en lien avec l'évolution de la salinité des eaux interstitielles. Ainsi, les eaux marines pénétrant dans le piézomètre 1 lors des marées de vives-eaux (11-18 mars) sont caractérisées par une saturation en oxygène proche de 100 % et de faibles concentrations en nitrates (inférieures à 5  $\mu$ M). Les eaux douces, ayant une salinité inférieures à 5, sont caractérisées par des concentrations élevées en nitrates, supérieures à 40  $\mu$ M et allant jusqu'à 100  $\mu$ M dans le piézomètre 3, et des saturations en oxygène assez faibles, comprises entre 20 et 40 %, excepté pour le piézomètre 2, où des saturations d'environ 75% sont observées pour des salinités proches de 1 (Fig.68). Les eaux saumâtres, avec des salinités comprises entre 5 et 20, ont des saturations en oxygène comprises entre 50 et 100 %, et des concentrations en nitrates élevées, proches de 40  $\mu$ M (Fig.68).

Enfin, les variations verticales au sein d'un même piézomètre sont minimes, comme cela est le cas pour les données des sondes autonomes : il est donc possible de comparer les caractéristiques chimiques des eaux porales de chaque piézomètre pour les deux situations de marée (vives-eaux et mortes-eaux) en utilisant, pour une date et un horaire donné, la moyenne des valeurs observées aux différentes stations d'un même piézomètre.



Figure 67 : Evolution des concentrations en DIP et en ammonium et de la salinité des eaux porales dans les trois piézomètres lors de la basse mer, le long d'un cycle lunaire complet.



Figure 68 : Evolution de la saturation en oxygène (données optodes, en rouge), de la salinité (en noir) et de la concentration en nitrates (en bleu) pour les différentes stations de prélèvement des trois piézomètres, au cours d'un cycle lunaire complet.

# 3.2.2. Profils cross-shore des caractéristiques des eaux interstitielles pour deux situations de marée contrastées : vives-eaux et mortes-eaux.

Les mêmes tendances cross-shore sont observées dans les deux situations de marée, avec des gradients marqués dans la zone des piézomètres, en haut de plage, en amont de la zone intertidale. Dans cette zone, les eaux interstitielles sont douces ou saumâtres (salinité comprise entre 0,5 et 10) et caractérisées par de fortes concentrations en nitrates (entre 40 et 80  $\mu$ M) et en silice dissoute (10 à 30  $\mu$ M), de fortes valeurs de pCO<sub>2</sub> (437 à 2393 ppm) et des valeurs très négatives de  $\delta^{13}$ C du DIC, jusqu'à -12,1 ‰ (Fig.69).

Dans la zone intertidale, en aval des piézomètres, les eaux interstitielles ont une salinité plus élevée, proche de 35, de faibles concentrations en nitrates et en silice (inférieures à 10  $\mu$ M pour les deux paramètres), de faibles valeurs de pCO<sub>2</sub> (autour de 400 ppm) et un  $\delta^{13}$ C du DIC plus élevé, avec des valeurs proche de 0 (-0,69 à + 0,62 ‰) (Fig.69). Une exception est observée pour l'échantillon situé le plus en bas de plage le 01/03/13, qui présente une salinité de 32,4, une concentration en nitrates de 12,4  $\mu$ M et en silice dissoute de 9,9  $\mu$ M, une pCO<sub>2</sub> à 587 ppm et un  $\delta^{13}$ C du DIC à -2,79 ‰ (Fig.69).



Distance au pied de dune (m)

Figure 69 : Evolution de la salinité, des concentrations en nitrates et en silice dissoute, de la  $pCO_2$  et du  $\delta^{13}C$  du DIC dans les eaux interstitielles des piézomètres et de la zone intertidale le long du profil cross-shore.

Le long du profil cross-shore, trois zones peuvent ainsi être identifiées : des eaux porales quasiment douces (salinité inférieure à 1) en pied de dune, avec de fortes concentrations en nitrates, silice dissoute et pCO<sub>2</sub>, et des valeurs négatives de  $\delta^{13}$ C du DIC ; des eaux porales d'origine marine dans la zone intertidale, avec une salinité proche de 35, de faibles teneurs en nitrates, silice dissoute et pCO<sub>2</sub>, et des valeurs de  $\delta^{13}$ C du DIC proches de 0; et enfin une zone intermédiaire, à la frontière entre les deux zones précédentes, avec des eaux interstitielles saumâtres (salinité comprise entre 1 et 30) (Fig.68). Cette zone de transition entre eaux continentales du pied de dune et eaux marines de la zone intertidale se déplace en fonction de la marée : les eaux douces (salinité inférieure à 1) atteignent le piézomètre 1, à 34 m du pied de dune, lors des marées de mortes-eaux mais ne sont observées qu'au piézomètre 2 lors des marées de vives-eaux (Fig.69).

#### 3.2.3. Mesures « haute fréquence » sur un cycle de marée

Les mesures régulières (1/heure environ) effectuées autour de la basse mer montrent les mêmes évolutions de la chimie des eaux porales, avec une différence cross-shore entre les deux piézomètres (n° 1 et 2) et une différence viveseaux/mortes-eaux.

Cependant, une variabilité à plus court terme est également observée. Lors des marées de mortes-eaux, les eaux porales du piézomètre 2 sont de plus en plus appauvries en oxygène, en silice dissoute et en pCO<sub>2</sub> avec la diminution du niveau piézométrique lors de la marée descendante (Fig.70). Ainsi, 5h avant la basse mer, la saturation en oxygène vaut 80 %, la concentration en silice dissoute  $34,7 \mu$ M et la pCO<sub>2</sub> 1750 ppm, tandis que lors de la basse mer, les valeurs de ces paramètres sont respectivement de 13 %, 14,3  $\mu$ M et 1274 ppm. La concentration en nitrates montre une légère diminution au cours de la marée descendante, avec des valeurs passant de 70 à 50  $\mu$ M. La salinité varie peu, avec des valeurs inférieures à 1 (Fig.70).

Pour la même marée, des tendances différentes sont observées dans les eaux porales du piézomètre 1 lors du jusant: la saturation en oxygène et la concentration en nitrates augmentent, passant respectivement de 12 à 57 % et de 22,0 à 95,6  $\mu$ M. La concentration en silice dissoute diminue : valant initialement 49,2  $\mu$ M, elle atteint 2,4  $\mu$ M aux alentours de la basse mer. La pCO<sub>2</sub> augmente légèrement, passant de 314 à 532 ppm, tandis que la salinité reste faible, entre 0,6 et 2,2 (Fig.70).

Peu de variations sont observées lors des marées de vives-eaux, et ce pour les deux piézomètres étudiés. Ainsi, pour les eaux du piézomètre 2, la saturation en oxygène est proche de 100 %, la concentration en nitrates est stable autour de 48  $\mu$ M, celle en silice dissoute vaut environ 20  $\mu$ M et la pCO<sub>2</sub> augmente légèrement, passant de 692 à 834 ppm, tandis que la salinité montre une diminution de 15,6 à 11,7 (Fig.70). Dans le piézomètre 1, les eaux porales ont une saturation en oxygène également proche de 100 % ; en revanche, les concentrations en nitrates et silice dissoute sont faibles, inférieures à 5  $\mu$ M, la salinité est stable à 34,5 et la pCO<sub>2</sub> augmente légèrement, passant de 341 à 483 ppm (Fig.70).



Figure 70 : Evolution horaire de l'altitude de la nappe (en noir), la salinité (en bleu), la saturation en oxygène dissous (en rouge), les concentrations en nitrates (en vert) et silice dissoute (en violet) et la pCO<sub>2</sub> (en gris) pour les eaux porales des piézomètres 1 et 2 pour une marée descendante de mortes-eaux (le 05/03/13) et de vives-eaux (le 12/03/13). L'étoile orange indique l'heure de l'étale de la basse mer.

Les eaux échantillonnées dans les trois puits situés en forêt, en amont de la dune et de la plage, correspondent aux eaux de la nappe phréatique superficielle : ce sont des eaux quasiment douces, caractérisées par une salinité inférieure à 1. Le niveau piézométrique mesuré dans les puits (3,2 à 3,5 m NGF) est supérieur au niveau de nappe observé sur la plage (1,6 à 2,2 m NGF), traduisant bien un écoulement des eaux de l'arrière-dune vers l'océan. Contrairement aux eaux porales de faible salinité rencontrées dans les piézomètres du haut de plage, les eaux souterraines situées en forêt sont caractérisées par des concentrations élevées en fer dissous (52,2 à 225,9  $\mu$ M), en silice dissoute (86 à 348  $\mu$ M), en ammonium (4,3 à 63,3  $\mu$ M) et en phosphates (4,1 à 26,7  $\mu$ M). Ces eaux se distinguent également par un pH acide (6,55 à 7,38), une alcalinité totale et une pCO2 élevées (respectivement supérieure à 4 meq/kg et à 10000 ppm) et des concentrations nulles en nitrates (Tab.14).

|                       | Fe <sup>2+</sup><br>(μM) | H4SiO4<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup><br>(μΜ) | NH4 <sup>+</sup><br>(μM) | PO4 <sup>3-</sup><br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-<br>DIC<br>(‰) | pCO2<br>(ppm) | AT<br>(meq/kg) | pН   |
|-----------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------|----------------|------|
| Forêt<br>puits<br>n°3 | 108,1                    | 348            | 0                        | 61,6                     | 9,3                       | -14,3                            | 10727         | 4,13           | 7,30 |
| Forêt<br>puits<br>n°4 | 63,9                     | 86             | 0                        | 4,3                      | 4,1                       | -20,5                            | 10531         | -              | 6,55 |
| Foret<br>puits<br>n°5 | 52,2                     | 310            | 0                        | 11,3                     | 4,1                       | -16,4                            | 20220         | 4,16           | 7,01 |
| Puits<br>forêt<br>n°6 | 225,9                    | 262            | 0                        | 63,3                     | 26,7                      | -16,7                            | 11477         | 5,46           | 7,38 |
| Plage<br>piezo<br>n°3 | 0,1                      | 17             | 69                       | 0,5                      | 0,2                       | -12,0                            | 1610          | 3,22           | 8,04 |
| Plage<br>piezo<br>n°2 | 0,2                      | 21             | 63                       | 0,4                      | 0,3                       | -11,6                            | 1555          | 3,17           | 8,02 |
| Plage<br>piezo<br>n°1 | 0,2                      | 16             | 46                       | 0,3                      | 0,3                       | -10,0                            | 444           | 2,94           | 8,48 |

Tableau 14: Valeurs moyennes des concentrations en fer dissous, silice dissoute, nitrates, ammonium et phosphates, du  $\delta^{13}C$  du DIC, de la pCO<sub>2</sub>, de l'alcalinité totale (AT) et du pH, observées dans les eaux « douces » (salinité inférieure à 1) prélevées dans les puits en forêt et dans les piézomètres du haut de plage.

#### 3.4. Chimie des eaux interstitielles saumâtres du bas de plage

Lors du suivi saisonnier réalisé en 2011-2012, des eaux interstitielles dessalées ont ponctuellement été observées en bas de plage, avec des salinités généralement comprises entre 30 et 34 (Partie II.A). Fin janvier 2013, suite à une période particulièrement pluvieuse (données Infoclimat), les eaux ruissellant du sédiment en bas de plage à marée basse montrent des salinités encore plus faibles, avec un minimum à 20,9 (Tab.15).

Comparées aux eaux porales salées du bas de plage, ces eaux saumâtres sont caractérisées par des concentrations élevées en silice dissoute et en nitrates. Elles montrent également une grande variabilité thermique, allant d'une température proche de celle de l'eau de mer (environ  $10^{\circ}$ C) à des valeurs nettement supérieures (jusqu'à 16,1°C). Elles sont variablement appauvries en oxygène, avec des saturations comprises entre 50 et 91 %, et ne contiennent quasiment pas de fer dissous, de phosphates et d'ammonium. Enfin, leurs valeurs d'alcalinité totale sont souvent supérieures à celles des eaux porales marines et de l'eau de mer, tout comme la pCO<sub>2</sub>, qui peut atteindre 663 ppm (Tab.15).

| Ech.     | Т°С      | $\mathbf{S}$ | pН   | 02  | $\mathrm{Fe}^{2+}$ | $H_4SiO_4$ | NO <sub>3</sub> - | $\rm NH_{4}^+$ | PO4 <sup>3-</sup> | AT       | pCO <sub>2</sub> |
|----------|----------|--------------|------|-----|--------------------|------------|-------------------|----------------|-------------------|----------|------------------|
|          |          |              |      | (%) | (µM)               | (μΜ)       | (µM)              | (µM)           | (μΜ)              | (meq/kg) | (ppm)            |
|          |          |              |      |     |                    |            |                   |                |                   |          |                  |
| 1        | 11,7     | 32,0         | 8,15 | 77  | 0,0                | 16,2       | 15,2              | 1,2            | 0,3               | 2,363    | 427              |
| <b>2</b> | 12,7     | 30,0         | 8,12 | 80  | 0,0                | 18,0       | 17,1              | 0,6            | 0,3               | 2,373    | 479              |
| 3        | 11,7     | 33,6         | 8,18 | 78  | 0,1                | 11,1       | 12,4              | 1,1            | 0,3               | 2,297    | 378              |
| 4        | 14,4     | 32,0         | 8,13 | 74  | 0,0                | 16,8       | 11,5              | 0,8            | 0,5               | 2,320    | 458              |
| 5        | 16,1     | 29,0         | 8,03 | 68  | 0,1                | 29,6       | 12,4              | 1,2            | 0,5               | 2,464    | 663              |
| 6        | 15,9     | 31,0         | 8,04 | 67  | 0,0                | 19,7       | 20,2              | 0,3            | 0,4               | 2,351    | 603              |
| 7        | 12,4     | 24,4         | 8,25 | 69  | 0,1                | 31,4       | 18,2              | 1,1            | 0,2               | 2,754    | 423              |
| 8        | 11,2     | 28,0         | 8,22 | 72  | 0,2                | 42,6       | 13,9              | 0,4            | 0,2               | 2,722    | 431              |
| 9        | 11,0     | 28,0         | 8,10 | 50  | 0,0                | 27,5       | 15,2              | 1,0            | 0,3               | 2,705    | 585              |
| 10       | 11,2     | 31,9         | 8,12 | 75  | 0,0                | $34,\!6$   | 14,8              | 1,0            | 0,3               | 2,512    | 452              |
| 11       | 12,0     | 26,7         | 8,24 | 83  | 0,0                | 20,2       | 19,1              | 1,2            | 0,3               | 2,810    | 384              |
| 12       | $11,\!6$ | 20,9         | 8,24 | 73  | 0,1                | 10,2       | 17,8              | 3,5            | 0,3               | 2,950    | 494              |
| 13       | 10,0     | 32,7         | 8,17 | 83  | 0,2                | 5,9        | 12,0              | 3,4            | 0,3               | 2,231    | 372              |
| 14       | 9,8      | 33,2         | 8,18 | 91  | 0,0                | 7,4        | 50,2              | 2,8            | 0,3               | 2,259    | 370              |
| 15       | 10,6     | 35,0         | 8,24 | 87  | 0,0                | 4,7        | 4,8               | 0,7            | 0,2               | 2,280    | 311              |
| SW       | 10,7     | 35,0         | 8,24 | 95  | 0,0                | 4,7        | 4,4               | 0,4            | 0,3               | 2,340    | 389              |

Tableau 15: Caractéristiques physico-chimiques des eaux porales saumâtres (échantillons 1 à 14) et salées (échantillon 15) du bas de plage, ainsi que de l'eau de mer de surface (SW), pour la journée de prélèvement de janvier 2013.

#### 4. Discussion

#### 4.1. Validité des mesures

Les caractéristiques physiques et chimiques des eaux porales de la plage du Truc Vert sont dépendantes de forçages intervenant à des échelles de temps variées. Les profils obtenus grâce aux sondes autonomes montrent ainsi des variations au cours du cycle lunaire (Fig.64 et 65) mais également en fonction du cycle semidiurne (Fig.66), voire parfois des changements ponctuels plus rapides. Ainsi, lors du flot, les ondes infra gravitaires peuvent remplir d'eau de mer le milieu poral par à-coups dans la zone du jet de rive, comme ce fut le cas lors de la marée montante des 9, 10 et 11 mars au niveau du piézomètre 1 (Fig.64). De brusques augmentations de la charge hydraulique, de la salinité et de la saturation en oxygène sont alors observées, correspondant à l'entrée massive d'eau de mer dans le sable et donc dans le piézomètre. Ces moments sont les seuls, parmi nos enregistrements, à mettre en évidence le rôle du jet de rive sur les propriétés des eaux porales. En effet, les vagues ayant une fréquence de 6 à 12 s (Sénéchal et al., 2002), les sondes déployées ne permettent pas d'accéder à cette fréquence de mesure : les données obtenues ne peuvent pas identifier d'éventuelles perturbations générées par l'action des vagues dans la zone de jet de rive.

Une autre source potentielle de perturbation sur les signaux enregistrés est la pluie. Cependant, durant toute la période d'investigation, la météorologie a été plutôt sèche, avec moins de 30 mm de précipitations sur les 19 jours de déploiement des capteurs (données Infoclimat.fr). Ce volume d'eau douce est négligeable comparé aux fluctuations de niveau de nappe observé à chaque marée.

Les prélèvements répétés et successifs sont également susceptibles d'induire des perturbations dans la circulation ou la chimie des eaux porales. A chaque prélèvement, environ 250 mL d'eau étaient échantillonnés à chaque station, ce qui correspond à une baisse du niveau de nappe de 10 cm. Néanmoins, le 5 mars par exemple, le piézomètre 1 a été échantillonné 25 fois entre 11h et 18h et aucune perturbation n'est visible sur les enregistrements des sondes (Fig.66) : le rééquilibrage entre le piézomètre et le milieu poral externe a donc été au moins aussi rapide que la fréquence d'enregistrement des capteurs (5 minutes).

Les piézomètres sont des tubes de 6 cm de diamètre où l'eau circule librement, contrairement au milieu poral environnant. Le rééquilibrage rhéologique se fait donc rapidement au sein du piézomètre alors que dans le milieu poral, une lentille superficielle d'eau salée peut surmonter une masse d'eau douce moins dense le temps d'un cycle de marée (Cardenas, 2010). Dans le piézomètre, une telle situation, avec une masse d'eau salée surmontant de l'eau douce, se traduit par un rapide mélange des eaux et une homogénéisation sur toute la hauteur du piézomètre : c'est probablement la raison pour laquelle nous n'observons pas de variations verticales de la chimie des eaux porales présentes dans les piézomètres. Les eaux prélevées dans ces derniers correspondent alors à une moyenne de la colonne d'eau interstitielle.

Si les gradients verticaux ne sont pas accessibles avec notre technique d'échantillonnage, les gradients horizontaux sont en revanche particulièrement bien visibles sur nos enregistrements.

#### 4.2. Hydrologie

Connaître le fonctionnement hydrologique des plages sableuses est un enjeu important dans la problématique des flux d'eau entre continent et océan, et plus particulièrement dans la problématique des intrusions salées dans les aquifères côtiers et des décharges d'eaux douces souterraines vers la zone littorale.

Des mesures de hauteur d'eau dans la zone intertidale ont ainsi été réalisées dans différents types de plage (Lanyon et al., 1982; Turner and Nielsen, 1997) mais rarement au niveau de plages battues, soumises à de fortes conditions hydrodynamiques (Berni et al., 2009).

Les données obtenues ici sont les premières à lier les variations de hauteur d'eau en haut de plage et les variations physico-chimiques des eaux porales dans un tel environnement. Le positionnement précis des CeraDivers permet de définir le gradient hydraulique et donc de préciser le sens de circulation des eaux porales à partir des niveaux piézométriques mesurés dans les trois piézomètres. Le niveau de la nappe d'eau porale et le gradient hydraulique de la zone saturée oscillent au rythme des marées, selon le cycle lunaire et le cycle semi-diurne, mais dépendent aussi de la hauteur d'eau dans l'aquifère d'eau douce. Ce dernier paramètre varie saisonnièrement en fonction de la météorologie et du développement de la végétation. Lors de la mission ESTAFET 3, les niveaux de nappe de la région étaient particulièrement hauts suite à de fortes précipitations hivernales : plus de 650 mm de précipitations ont ainsi affectés la presqu'île du Cap Ferret durant les cinq mois précédant le déploiement des capteurs, ce qui correspond à un excès de 25 % par rapport à la moyenne des 30 dernières années (données Infoclimat.fr). Dans ce contexte, le gradient de salinité entre eaux douces continentales et eaux interstitielles salées se situe en haut de plage, à proximité du pied de dune (Fig.71b) : il est probable que lors de périodes plus sèches, le gradient de salinité soit localisé plus en amont de la plage, sous la dune par exemple.

Lors de la période d'investigation, le cycle tidal lunaire a été le forçage dominant l'évolution du gradient hydraulique : à vives-eaux, le niveau piézométrique est plus élevé qu'à mortes-eaux, car d'importants volumes d'eau de mer pénètrent dans le sédiment en haut de plage. Le gradient de salinité est alors situé entre les piézomètre 1 et 3, en pied de dune, alors qu'il est situé plus bas sur la plage, soit plus proche de l'océan, lors des marées de mortes-eaux (Fig.71). Ainsi, le piézomètre 1 est rempli d'eau de mer lors des marées de vives-eaux (S = 34 - 34,5) et d'eaux quasiment douces lors des marées de mortes-eaux (S = 1,5 - 2,4). De même, le piézomètre 2 est rempli d'eaux saumâtres (S = 14,7 - 15) lors des marées de vives-eaux et d'eaux quasiment douces (S = 0,9 - 1,6) lors des marées de mortes-eaux (Fig.71).

La géométrie du toit de la nappe d'eau porale n'est pas horizontal en haut de plage : le milieu poral ralentit la circulation de l'eau par rapport à un milieu libre, d'où l'apparition d'une pente. La perméabilité du sédiment est toutefois importante, puisque les niveaux piézométriques évoluent rapidement avec les fluctuations tidales. L'amortissement de l'onde de marée par le milieu poral explique toutefois le déphasage observé entre les maxima et minima de niveau de nappe des piézomètres et le niveau de marée enregistré en bas de plage (Fig.63). Les gradients hydrauliques obtenus montrent qu'en haut de plage, les eaux

porales s'écoulent majoritairement du continent vers l'océan, excepté lors des marées hautes de vives-eaux, où la pente est localement inversée (Fig.71).



Figure 71 : Niveau piézométrique de la nappe d'eau à pleine mer (trait plein) et à basse mer (trait pointillé), valeurs de salinité à chaque station (carrés noirs) et sens de l'écoulement (flèches) lors d'une marée de mortes-eaux (A) et de vives-eaux (B).

Les données de salinité, température et saturation en oxygène varient en fonction du cycle tidal lunaire, mais également, dans de moindres proportions, en fonction du rythme semi-diurne (Fig. 64, 65 et 66) : cela suggère que les masses d'eau présentes en haut de plage vont et viennent dans la zone des piézomètres à l'échelle de la marée. Cela est également observable pour les autres paramètres étudiés, grâce aux prélèvements d'eau réalisés régulièrement sur un cycle de marée (Fig.70). Des travaux récents de modélisation des vecteurs de vitesse de circulation des eaux porales ont montré que ce va-et-vient en haut de plage correspond à une dominance du transport horizontal (Chassagne et al., 2012). Les vitesses caractéristiques modélisées pour les conditions de la plage du Truc Vert sont de quelques décimètres par heure, ce qui indique que les eaux du piézomètre 2 ne peuvent atteindre le piézomètre 1, distant de 12 m, le temps d'une marée.

Enfin, les variations tidales du niveau piézométrique indiquent que de larges volumes d'eau entrent et sortent du sédiment lors de chaque marée. Dans le piézomètre 1, le niveau de la nappe d'eau varie ainsi de 1,3 m entre la basse mer et la pleine mer d'une marée de vives-eaux, tandis que la variation est de 20 cm seulement lors des marées de mortes-eaux (Fig.66). En intégrant ces oscillations sur l'ensemble de la plage, nous avons montré précédemment (Partie II.A) qu'environ 15 m<sup>3</sup> d'eau de mer étaient échangés entre la zone intertidale et l'océan côtier lors de chaque marée et pour un mètre longshore (Charbonnier et al., 2013). L'eau de mer pénètre dans le sédiment et remplace l'air interstitiel durant le flot tandis qu'un volume équivalent est évacué durant le jusant, via les eaux percolant en bas de plage à marée basse. La composition chimique de ces eaux indique qu'il ne s'agit plus d'eau de mer mais d'une eau de mer transformée et parfois partiellement diluée par les eaux douces continentales.

#### 4.3. Processus de respiration aérobie

La lentille superficielle d'eaux interstitielles salées présente en zone intertidale est le lieu d'une dégradation efficace de la matière organique marine pénétrant dans le sédiment avec l'eau de mer lors de chaque marée. Ce processus se traduit par un appauvrissement en oxygène et un enrichissement en nitrates des eaux porales marines s'échappant du sédiment à basse mer (Charbonnier et al., 2013). Les eaux interstitielles saumâtres échantillonnées en haut de plage grâce aux piézomètres ou en bas de plage lors du suivi saisonnier ou en janvier 2013 montrent également des concentrations élevées en nitrate (Fig.68; Tab. 14 et 15). Les eaux continentales qui arrivent en haut de plage, avec des salinités inférieures à 5, sont caractérisées par une concentration moyenne en nitrate de 60 µM, avec une gamme de variation très importante. Lors du mélange de ces eaux avec les eaux porales marines, les concentrations en nitrate diminuent selon une droite de dilution : les nitrates se comportent donc comme un élément conservatif dans le gradient de salinité (Fig.72). Dans les eaux saumâtres du bas de plage en revanche, les concentrations en nitrate varient entre 5 et 50  $\mu$ M en lien avec les variations de la saturation en oxygène (Fig.72). La même tendance est observée pour la pCO<sub>2</sub>, dépendante de la salinité dans les piézomètres mais liée à la saturation en oxygène en bas de plage. Ainsi, plus la teneur en oxygène des eaux est faible, plus la concentration en nitrate et la pCO<sub>2</sub> sont élevées : des processus de respiration aérobie affectent donc ces eaux au cours de leur transit vers le bas de plage et de leur mélange avec les eaux porales marines. A 100 % de saturation en oxygène, ces eaux saumâtres du bas de plage présentent des

concentrations en nitrate d'environ 10  $\mu$ M et des pCO<sub>2</sub> proches de 500 ppm (Fig.72). Ces valeurs sont supérieures à celles de l'eau de mer de surface : les eaux porales saumâtres percolant en bas de plage représentent donc une source de nitrate et de CO<sub>2</sub> pour l'océan côtier.

Ainsi, si les eaux douces continentales superficielles sont diluées avec l'eau de mer en haut de plage et ne représentent alors pas de source de nutriments pour l'océan côtier, les eaux présentes plus en profondeur circulent vers le bas de plage en passant sous la lentille de recirculation de l'eau de mer. Lors de ce trajet, ces eaux se mélangent avec les eaux porales marines et sont affectées par des processus de respiration aérobie : in fine, des eaux légèrement saumâtres mais significativement enrichies en nitrate et en  $CO_2$  s'échappent du sédiment à marée basse et parviennent à l'océan côtier.



Figure 72 : Evolution de la concentration en nitrates (en haut) et de la  $pCO_2$  (en bas) en fonction de la salinité (à gauche) et de la saturation en oxygène (à droite) dans les eaux porales saumâtres du bas de plage prélevées lors du suivi saisonnier en 2011-2012 (triangles bleus) ou en janvier 2013 (losanges bleus), dans les eaux prélevées dans les piézomètres en haut de plage (ronds bleus) ou dans les eaux prélevées dans les puits en forêt (carrés noirs). Les droites sont les droites de régression linéaire tracées pour un groupe de points donnés, de même couleur que la droite.

#### 4.4. Chimie des pôles « eau douce »

Les eaux douces présentes en haut de plage ont une composition chimique très différente des eaux prélevées en arrière dune dans les puits forestiers (Tab.14). Ainsi, ces dernières sont caractérisées par de fortes teneurs en fer dissous, phosphates, ammonium et pCO<sub>2</sub>, révélant l'existence de processus de respiration anaérobie de la matière organique. De plus, le  $\delta^{13}$ C du DIC est en moyenne de -17 ‰ dans les eaux d'arrière dune, ce qui correspond à une valeur légèrement alourdie du  $\delta^{13}$ C des plantes en C3 qui recouvrent le sol forestier, alors qu'il n'est que de -10 ‰ dans les eaux du haut de plage. Les fortes alcalinités mesurées dans les eaux des puits forestiers, ainsi que les valeurs isotopiques obtenues, suggèrent qu'une partie du DIC provient de la dissolution des carbonates. En effet, l'aquifère plio-quaternaire présent sur le pourtour du Bassin d'Arcachon est riche en carbonates de calcium provenant de dépôts coquilliers du Flandrien (rapport BRGM n° 56680). Ces dépôts sont d'une épaisseur variable et se situent à environ 25 m de profondeur (Moussié et Moussié, 1966). Leur dissolution peut expliquer l'augmentation du  $\delta^{13}$ C du DIC observée, selon les équations suivantes:

OC (-20 ‰) + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> (-18 ‰) + H<sub>2</sub>O 
$$ε = -2 ‰$$
  
CO<sub>2</sub> (-18 ‰) + CaCO<sub>3</sub> (0 ‰) → 2 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (-9 ‰)

Où OC représente la matière organique terrestre respirée, les chiffres entre parenthèse la signature isotopique du composé associé et  $\varepsilon$  le fractionnement isotopique de la réaction.

Les ordres de grandeur des rapports isotopiques obtenus avec ces équations théoriques sont très proches des valeurs mesurées dans nos échantillons. De plus, l'apport d'ions bicarbonates peut également expliquer la hausse du pH observée dans le gradient de salinité en haut de plage. En effet, le pH varie de manière importante entre les puits en forêt (pH proche de 7,0), les piézomètres 2 et 3 (pH proche de 8,0) et le piézomètre 1 (pH proche de 8,5). Les valeurs, a priori élevées, observées dans les eaux quasiment douces du piézomètre 1, correspondent néanmoins à l'électroneutralité à l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère dans les conditions mesurées (T = 12°C, AT = 3 meq/kg). L'augmentation du pH entre le pôle forestier, les piézomètres 2 et 3 et enfin le piézomètre 1 correspond donc à un rééquilibrage avec l'atmosphère via le dégazage du CO<sub>2</sub> en excès dans les eaux de la nappe souterraine. Ce processus favorisant la sortie du <sup>12</sup>C, plus léger, un alourdissement du 813C du DIC restant est attendu, et c'est précisément ce qui est observé dans les eaux douces le long du transect forêt – dune – plage. Les autres transformations chimiques des eaux douces entre la forêt et la plage, telles la perte du fer dissous, des phosphates et de l'ammonium, ne peut s'expliquer par la réoxygénation de ces eaux au contact de l'eau de mer dans le gradient de salinité : en effet, les eaux douces arrivant en haut de plage dans le piézomètre 3 sont déjà affectées par ces changements, avec de fortes concentrations en azote mais sous forme de nitrates, l'absence de fer dissous et la présence d'oxygène. L'oxygénation de ces eaux continentales se fait donc avant leur arrivée sur la plage. Une hypothèse probable est que de l'oxygène est apporté par les eaux issues des précipitations affectant la dune.





En effet, cette zone de transition entre la forêt et la plage est caractérisée par un sable très perméable et dépourvu de matière organique : ces eaux de pluie ne sont donc pas ou peu affectées par des processus de respiration au cours de leur percolation dans le sable. Encore riches en oxygène, elles finissent par se mélanger avec les eaux de surface de la nappe phréatique. Le fer dissous est alors piégé sous forme d'oxydes de fer particulaires auxquels s'adsorbent les phosphates, créant ainsi une « barrière d'oxydes de fer » au niveau du front redox (Slomp and Van Cappellen, 2004 ; Spiteri et al., 2008). Dans les eaux anoxiques, l'efficacité des processus d'élimination des phosphates dépend du rapport Fe(II)/PO<sub>4</sub> (Griffoen, 1994). Anschutz et al. (2007) ont montré que le phosphore était efficacement adsorbé quand le rapport Fe/P excédait 5. Dans notre cas, le rapport Fe(II)/PO<sub>4</sub> de l'aquifère forestier est proche de 9 (169/19) : les phosphates sont donc potentiellement totalement adsorbés sur les oxydes de fer et les eaux douces souterraines ne sont donc pas une source de phosphates pour l'océan côtier.

Les oxydes de fer peuvent également adsorber la silice dissoute, ce qui expliquerait la diminution des concentrations observée entre l'arrière dune (environ  $300 \ \mu\text{M}$ ) et le haut de plage (environ  $20 \ \mu\text{M}$ ).

La percolation d'eaux de pluie oxygénées permettrait également l'oxydation de l'ammonium en nitrates. De plus, ces deux espèces azotées ont des concentrations identiques de part et d'autre de la dune ( $60 \mu$ M de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en forêt et  $60 \mu$ M de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en haut de plage). Ponctuellement, des eaux dépourvues d'ammonium mais également de nitrates ont été prélevées dans le piézomètre 3, suggérant l'existence de processus de dénitrification en haut de plage, cette zone étant parfois riche en débris organiques apportés par la laisse de mer.

Le front redox, généralement associé au gradient de salinité dans les estuaires souterrains, est ici déconnecté de la zone de transition eau douce- eau de mer et est situé en amont de l'estuaire souterrain, probablement sous la dune (Fig.73).

## 5. Conclusion

Les estuaires souterrains situés au niveau des plages sableuses sont des zones de transition spécifiques entre les eaux douces continentales et les eaux marines. Comme dans un estuaire de surface, les forçages contrôlant le système sont de nature physique (marée, houle, débit de la nappe phréatique) créant des gradients de densité et de pression. La position de l'interface eau douce/eau salée oscille au rythme des marées selon le cycle lunaire. L'écoulement des eaux est majoritairement orienté vers l'océan, excepté lors des pleines mers des marées de vives-eaux, où un écoulement vers la dune est localement observé en haut de plage.

Dans ce gradient de densité, la majorité des éléments chimiques biogènes, dont le nitrate, se comportent de manière conservative : généralement présents en grandes quantités dans les eaux quasiment douces provenant du continent, ces éléments sont dilués par l'eau de mer entrant dans le sédiment à marée haute. Toutefois, une part importante de ces eaux douces circulent vers le bas de plage en dessous de la lentille intertidale de recirculation de l'eau de mer et des eaux porales saumâtres (salinité comprise entre 20 et 34) sont observées en bas de plage. Initialement plus riches en nutriments que l'eau de mer de surface, ces eaux ont de plus subi des processus de respiration aérobie de la matière organique et un mélange avec les eaux porales salées : elles s'appauvrissent en oxygène et s'enrichissent en nitrates et  $CO_2$ . En percolant hors du sédiment à

basse mer, ces eaux rejoignent l'océan côtier, pour lequel elles représentent un apport supplémentaire en azote et en carbone.

Si peu de transformations chimiques ont été observées dans les eaux porales du gradient de salinité, un front redox a été identifié entre deux pôles eau douce distincts : les eaux continentales situées en arrière dune dans la forêt et celles arrivant sur la plage en pied de dune. Ce front redox, lieu supposé de précipitation d'oxydes de fer, d'adsorption du phosphore et de la silice et de nitrification est probablement sous la dune, et est donc difficilement accessible. Un moyen de confirmer nos hypothèses dans le futur serait l'utilisation des outils géophysiques pour localiser la barrière d'oxydes de fer.

Le débit de la nappe d'eau continentale souterraine n'a pu être quantifié : en effet, les travaux présentés ici concernent une période limitée de 3 semaines en conditions hivernales, et un bilan hydrologique complet, sur une année, est nécessaire pour effectuer un bilan de masse réaliste du site d'étude. Pour cela, une deuxième mission aura lieu à l'automne 2013 pour caractériser l'estuaire souterrain de la plage du Truc Vert dans un contexte climatique estival.

Cependant, les résultats présentés ici montrent que les SGD ne sont pas une source de phosphore pour l'océan côtier. Ils constituent en revanche une source limitée en silice dissoute et un apport important d'azote.

Enfin, les données de pH, alcalinité totale et  $pCO_2$  suggèrent l'existence d'un important dégazage de  $CO_2$  tout au long du transect forêt – dune – plage. En effet, les eaux continentales prélevées en forêt sont très riches en  $CO_2$  du fait de la dégradation de la matière organique des sols forestiers. Ces pressions partielles en  $CO_2$  diminuent fortement entre la forêt et le haut de plage mais aussi entre le piézomètre 3 et le n°1, où la valeur d'équilibre avec l'atmosphère est atteinte : les estuaires souterrains sont donc une source de  $CO_2$  pour l'atmosphère.

# Chapitre IV : Synthèse générale et perspectives
Les sédiments sableux intertidaux ont longtemps été négligés dans les études biogéochimiques en raison de leur apparente pauvreté en matière organique et de la prédominance des flux advectifs. Les plages battues, soumises à de très fortes conditions énergétiques, sont ainsi très peu étudiées d'un point de vue biogéochimique. Cela est dû en grande partie à la complexité des phénomènes transitoires qui s'y déroulent (marée, houle, transports de sable, forte advection) et à la difficulté de mettre en œuvre des outils de mesure et un échantillonnage adaptés. Toutefois, les sédiments perméables de ces plages filtrent d'importants volumes d'eau de mer apportant ainsi de l'oxygène, de la matière organique et des composés redox dans le milieu poral lors de la marée montante. Le principal objectif de cette thèse était de caractériser les processus biogéochimiques induits par la circulation de l'eau de mer dans la zone intertidale d'une plage soumise à un intense forçage tidal : la plage du Truc Vert.

### 1. Les apports de ce travail de recherche

### La plage du Truc Vert : un bioréacteur efficace

De récents travaux de modélisation ont montré que la circulation de l'eau de mer dans les sédiments intertidaux d'une plage battue est dirigée principalement par les oscillations de la marée, l'intensité de la houle et la topographie de la plage, et détermine les flux de matériel entrant et sortant du sédiment (Robinson et al., 2007 ; Xin et al., 2010 ; Chassagne et al., 2012). Ces forçages hydrodynamiques induisent la formation d'une lentille superficielle d'eau interstitielle salée dans la zone intertidale, reposant sur des eaux porales moins denses issues de l'aquifère continental.

Dans cette lentille d'eaux porales salées, la matière organique marine entrée dans le sédiment à marée haute est efficacement minéralisée via des processus de respiration aérobie : au cours de leur trajet du haut de plage vers le bas de plage, les eaux interstitielles s'appauvrissent en oxygène et s'enrichissent en nitrate. Au final, ces eaux porales enrichies en nitrate s'échappent du sédiment à marée basse et représentent une source d'azote inorganique pour l'océan côtier (Fig.74).

L'intensité des processus de respiration varie saisonnièrement et est maximale au printemps et en été, où les températures sont élevées et où d'importants apports de matière organique (blooms phytoplanctoniques ou macro-organismes) parviennent à la plage. En été, des épisodes anoxiques peuvent même être observés dans les eaux porales du bas de plage, durant lesquels des processus de dénitrification semblent avoir lieu.

A l'échelle annuelle, les processus de respiration intervenant dans les sédiments sableux intertidaux du littoral aquitain représentent la minéralisation de 3500 tonnes de carbone, soit un apport de 610 tonnes de nitrate pour l'océan côtier, ce qui équivaut aux apports annuels de la Leyre, principale rivière drainant le bassin versant de 2000 km<sup>2</sup> au sud-est du Bassin d'Arcachon.

Les plages battues agissent donc comme des bioréacteurs au sein desquels la matière organique marine est efficacement minéralisée et ne s'accumule donc pas. Le rôle potentiel de la matière organique dissoute (DOM) dans de tels sédiments n'avait jamais été exploré auparavant. Ce travail a permis de caractériser son importance et son rôle dans les processus de minéralisation.

Pour cela, la dynamique des composés organiques dissous (DOC, DON et DOP) a donc été étudiée dans les eaux porales de la plage du Truc Vert. Les concentrations obtenues pour ces composés, du même ordre de grandeur que les valeurs couramment observées en milieu marin côtier, montrent une évolution cross-shore. En effet, un enrichissement en DOC, en DON et parfois en DOP est observé dans les eaux porales du haut de plage, là où pénètre l'eau de mer à marée haute. Les concentrations diminuent ensuite jusqu'à une valeur seuil proche de la concentration de l'eau de mer lors du trajet des eaux porales vers le bas de plage. Les composés organiques dissous peuvent être simultanément produits et consommés lors des processus de respiration : en haut de plage, avec l'entrée de grandes quantités d'eau de mer et donc de matière organique (particulaire et dissoute) dans le sable, les processus de production de matière organique dissoute sont dominants, une partie du carbone organique particulaire étant convertie en DOC avant d'être minéralisée en DIC. Puis les processus de consommation deviennent majoritaires et les concentrations en DOC, DON et DOP diminuent le long du profil de plage, jusqu'à une valeur seuil correspondant à la portion réfractaire de la matière organique dissoute (Fig.74).

Cette tendance cross-shore est généralement bien visible pour le DOC, mais les concentrations en matière organique dissoute montrent toutefois une assez forte hétérogénéité, en particulier pour le DON. En effet, ces termes représentent des pôles généraux et ne prennent pas en compte la diversité et l'hétérogénéité des constituants de la matière organique dissoute : DOC, DON et DOP ne sont donc pas des paramètres suffisamment précis pour détailler la dynamique de la matière organique dissoute présente dans le sédiment.

Le carbone organique, qu'il soit sous forme particulaire ou dissoute, y est efficacement minéralisé. Ces processus de respiration se traduisent par une production de DIC, dont la concentration dans les eaux porales augmente du haut de plage vers le bas de plage. Les eaux interstitielles du bas de plage sont ainsi enrichies en DIC par rapport à l'eau de mer de surface et représentent donc un apport de DIC à l'océan côtier (Fig.74). A l'échelle du littoral aquitain, ce flux représente un apport de carbone de 4400 tonnes par an.

Les résultats obtenus montrent donc que les processus intervenant dans la lentille superficielle d'eaux porales salées affectent significativement le cycle du carbone.

De plus, la signature isotopique du DIC ( $\delta^{13}$ C) produit lors des processus de respiration traduit la nature de la matière organique respirée. Pour la plage du Truc Vert, celle-ci est majoritairement phytoplanctonique. Le  $\delta^{13}$ C du DIC a permis de confirmer l'origine marine de la matière organique minéralisée dans le sédiment.

Enfin, l'enrichissement en DIC des eaux porales au cours de leur circulation dans le sédiment s'accompagne d'une augmentation de la  $pCO_2$ , qui devient alors nettement supérieure à la valeur d'équilibre avec l'atmosphère. Il est donc possible que ce  $CO_2$  diffuse des eaux porales vers l'air interstitiel contenu dans le sable à marée basse, ce qui représenterait un export net de carbone depuis la zone intertidale de la plage vers l'atmosphère.



#### Influence des forçages externes sur les eaux porales intertidales

La marée et la houle sont les moteurs de la formation de la lentille intertidale de circulation de l'eau de mer (Robinson et al., 2007). Ces deux forçages ont donc une importance majeure sur la dynamique des eaux porales en zone intertidale et les processus biogéochimiques associés à cette circulation.

d'autres paramètres peuvent potentiellement influer Toutefois, sur la biogéochimie des eaux porales des sédiments, et notamment la macrofaune benthique (Aller, 1982). L'influence de la macrofaune benthique sur l'oxygénation des eaux porales de la plage du Truc Vert a donc été estimée. Faiblement abondants, les macro-organismes présents sur le site appartiennent à des espèces caractéristiques des plages battues et leur contribution à la consommation d'oxygène est négligeable (<2%). Les flux biogéochimiques observés sur la plage du Truc Vert, et notamment les déficits d'oxygène en bas de plage, proviennent donc essentiellement des processus de respiration aérobie des micro-organismes présents dans le sédiment, processus soutenus par l'apport régulier, à chaque marée, d'oxygène dissous et de matière organique dans le milieu poral. Les macro-organismes, plutôt que d'influencer l'oxygénation du milieu se retrouvent donc dans la position de subir les variations de concentration en oxygène, en plus des fortes contraintes hydrodynamiques.

La marée a en effet un rôle majeur sur la biogéochimie des eaux interstitielles de la zone intertidale : moteur de la circulation des eaux porales, elle permet l'apport et l'export des composés biogènes consommés ou produits dans le sédiment. De plus, le rythme tidal lunaire contrôle l'extension et la localisation de la lentille intertidale de circulation de l'eau de mer. Cette dernière est en effet plus étendue lors des marées de vives-eaux, alors qu'elle est de taille restreinte lors des marées de mortes-eaux.

A l'échelle du cycle semi-diurne, le forçage tidal influe également sur la circulation des eaux porales entre le haut de plage et le bas de plage. Ainsi, des variations de faible amplitude de la saturation en oxygène sont visibles à l'échelle de la marée, et montrent une évolution différente selon la localisation le long du profil de plage. A une échelle de temps encore plus courte, l'impact de la houle sur l'oxygénation des premiers décimètres de sédiment est visible : en remobilisant le sable, les vagues permettent la pénétration d'eau de mer oxygénée dans le sédiment, d'où de brèves augmentations de la saturation en oxygène des eaux porales.

Les conditions météorologiques peuvent également jouer un rôle important pour ces eaux interstitielles de surface, correspondant aux premiers centimètres ou décimètres du sédiment en bas de plage. Sous l'action de la chaleur ou de fortes pluies, des gradients de température et de salinité peuvent ainsi localement se mettre en place dans la colonne verticale d'eaux interstitielles. Ces gradients peuvent ensuite induire la formation de microcellules de circulation des eaux porales venant se rajouter à la cellule principale de recirculation de l'eau de mer et complexifiant ainsi le système intertidal.

L'influence de la météorologie peut également s'exercer via un autre forçage agissant sur les caractéristiques des eaux porales : l'apport d'eaux souterraines en provenance du continent. En effet, des eaux saumâtres sont parfois observées en bas de plage ou à proximité du pied de dune, traduisant l'existence d'un estuaire souterrain au niveau de la plage du Truc Vert.

#### Fonctionnement de l'estuaire souterrain

L'installation de piézomètres en pied de dune sur la plage du Truc Vert a permis de mettre en évidence une zone de gradient de salinité entre les eaux douces continentales et les eaux porales marines. Ce gradient se déplace le long du profil de plage au rythme du cycle tidal lunaire : il est ainsi situé à proximité du pied de dune lors des marées de vives-eaux et se rapproche de l'océan lors des marées de mortes-eaux. A l'échelle semi-diurne, de faibles variations sont observées concernant la composition physico-chimique des eaux présentes dans les piézomètres, traduisant un mouvement localisé de va-et-vient des eaux porales dans cette zone.

Le gradient de salinité est caractérisé par le mélange entre les eaux souterraines continentales, pauvres en oxygène et riches en nitrate et  $CO_2$ , et les eaux porales marines, oxygénées et pauvres en nitrate et en  $CO_2$ . Dans cette zone de mélange, le nitrate a un comportement conservatif : abondant dans les eaux douces, il est dilué par les eaux porales de la lentille intertidale de circulation de l'eau de mer. Quant aux valeurs de  $pCO_2$ , elles diminuent également dans le gradient de salinité mais les données de pH et de  $\delta^{13}C$  du DIC suggèrent l'existence d'un dégazage de  $CO_2$  vers l'atmosphère et non une dilution avec l'eau de mer en haut de plage. Toutefois, une part importante des eaux souterraines continentales circule vers le bas de plage sous la zone d'eaux porales salées : des eaux interstitielles saumâtres, appauvries en oxygène et enrichies en nitrates et en DIC, sont ainsi observées en bas de plage. L'estuaire souterrain, via ces eaux, est donc une source d'azote inorganique et de DIC pour l'océan côtier.

L'occurrence et l'intensité des décharges d'eaux douces continentales étant très hétérogènes dans l'espace et le temps, comme nous l'avons observé au Truc Vert, il semble donc difficile d'en estimer le flux à l'échelle du littoral aquitain. Toutefois, une approche indirecte, basée sur la taille du bassin versant drainé directement par la zone littorale (estimée à 822 km<sup>2</sup> à l'aide d'un système d'information géographique), permet de calculer l'ordre de grandeur de ces flux souterrains. En considérant des précipitations annuelles moyennes de 900 mm et une évapotranspiration de 75% (Canton et al., 2012), le flux annuel d'eau douce parvenant au littoral les concentrations en nitrate du pôle « eaux douces » observé sur la plage du Truc Vert (soit 60  $\mu$ M), le flux d'eau douce des décharges souterraines correspond à un flux annuel de nitrate de 11.10<sup>6</sup> mol (soit 176t/an), ce qui représente un quart du flux de nitrate issu de la minéralisation de la matière organique marine dans les sédiments intertidaux des plages (Fig.75).

Si peu de réactions redox sont observables dans le gradient de salinité, des changements importants ont lieu entre les eaux douces de l'arrière dune et celles du haut de plage. Cette différence marquée de composition physico-chimique, et notamment la nature réduite des composés des eaux en arrière dune et la nature oxydée de ceux des eaux douces du haut de plage, suggère l'existence d'un front redox entre ces deux pôles. Ce front redox est probablement situé sous la dune, où le sable pauvre en matière organique permet la percolation d'eaux de pluie oxygénées en profondeur. Au contact des eaux souterraines anoxiques riches en composés réduits, ces eaux de pluie permettent la précipitation d'oxydes de fer, l'adsorption du phosphore et de la silice et la conversion de l'ammonium en nitrates. Les données de pH, alcalinité totale,  $pCO_2$  et  $\delta^{13}C$  du DIC indiquent quant à elles un dégazage important de  $CO_2$  entre la forêt en arrière dune et la plage.



Figure 75 : Estimation des flux de nitrate (en 10<sup>6</sup> mol/an) parvenant à l'océan côtier depuis la Garonne (en marron), la Leyre (en violet), le recyclage associé à la recirculation de l'eau de mer dans les plages intertidales (en vert) et les décharges d'eaux douces souterraines (en bleu) sur les 240 km du littoral aquitain.

Les estuaires souterrains ne sont donc pas des systèmes limités à une interface unique entre eau douce et eau salée mais peuvent constituer des structures complexes, avec de multiples fronts géochimiques. C'est par exemple le cas lors de la présence de masses d'eau de différentes propriétés chimiques au sein d'un même aquifère (Spiteri et al., 2008).

Dans le cas de la plage du Truc Vert, le gradient de salinité et le front redox sont découplés et deux zones distinctes de modifications chimiques des eaux souterraines sont donc identifiées : l'une sous la dune, en amont de la plage, entre des eaux douces anoxiques et des eaux douces oxygénées, et la deuxième en haut de plage, entre les eaux douces oxygénées et les eaux porales salées provenant de la pénétration de l'eau de mer dans le sable de la plage (Fig.76).





### 2. Les perspectives amenées par ce travail de recherche

Via l'acquisition de données de terrain inédites et variées, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis l'obtention d'une bonne compréhension des processus hydrologiques et biogéochimiques associés à la recirculation de l'eau de mer dans les sédiments sableux intertidaux d'une plage battue.

Toutefois, les résultats obtenus amènent de nouvelles questions et certains aspects du fonctionnement biogéochimique des plages battues restent à explorer : de nombreuses perspectives, à plus ou moins long terme, émergent donc de ce travail de thèse.

# Compléter nos connaissances sur le fonctionnement de la zone intertidale

La zone intertidale des plages sableuses agit comme un bioréacteur où de nombreux composés chimiques sont consommés ou produits. L'étude des pôles généraux des composés de la matière organique dissoute (DOC, DON, DOP) réalisée dans le travail de thèse a montré que ces espèces chimiques ont un rôle dans les processus biogéochimiques des sédiments sableux intertidaux, sans toutefois pouvoir préciser la nature des réactions en jeu. Une meilleure caractérisation des constituants de cette matière organique dissoute permettrait probablement de mieux comprendre la dynamique biogéochimique de la zone intertidale. Etudier spécifiquement certains composés particuliers de la matière organique dissoute permettrait sans doute de préciser les processus affectant ces composés en zone intertidale et leur rôle dans la dynamique des composés inorganiques dissous.

Ce travail de thèse a également montré que les processus de minéralisation de la matière organique existant en zone intertidale sont produits par les microorganismes, l'impact de la macrofaune benthique étant négligeable. Ce résultat ouvre de nombreux perspectives dans le domaine des études microbiologiques : quelles communautés microbiennes sont présentes dans ces environnements ? Evoluent-elles temporellement avec la marée, le cycle lunaire, les saisons ? Représentent-elles une source de nourriture essentielle pour les organismes de la méiofaune et de la macrofaune benthiques ?

### Impact des décharges d'eaux porales à l'échelle locale

Les processus biogéochimiques associés à la recirculation de l'eau de mer en zone intertidale se traduisent par un recyclage efficace des nutriments : les plages sableuses sont ainsi une source de nitrate pour l'océan côtier. La quantification de ce flux de nitrate a montré que ce phénomène n'est pas négligeable : certes largement inférieur au flux d'azote parvenant de la Garonne, l'apport diffus des plages sableuses aquitaines équivaut aux apports d'un petit fleuve tel que la Leyre (Fig.75). A ce flux issu de la recirculation intertidale de l'eau de mer dans le sédiment peut en outre s'ajouter les apports issus des eaux douces continentales via les estuaires souterrains. Si nous n'avons visuellement observé aucun effet de ces décharges d'azote sur les eaux côtières baignant la plage du Truc Vert, il convient toutefois d'étudier plus précisément l'impact des décharges d'eaux porales, qu'elles soient salées ou saumâtres, sur les écosystèmes côtiers, particulièrement sensibles à l'eutrophisation. Ces apports d'azote inorganique mais également de DIC modifient-ils la structure des communautés planctoniques ? Induisent-ils des blooms phytoplanctoniques locaux lors des périodes de fortes décharges d'eaux porales ?

De plus, si une décharge d'eaux porales a été identifiée de la zone intertidale vers l'océan lors de la basse mer, il semble que des décharges d'eaux souterraines sont également présentes en domaine littoral subtidal. En effet, des sondes autonomes (perdues lors d'un déploiement sur la plage du Truc Vert et récupérées après neuf mois de mesures en zone subtidale dans la région du Cap Ferret) ont enregistré des valeurs de salinité et de température différentes de l'eau de mer ambiante et correspondant probablement à une décharge locale d'eaux souterraines continentales (Fig.77).



Figure 77: Données des sondes autonomes perdues au Truc Vert en janvier 2012 et retrouvées au Cap Ferret en septembre 2012: hauteur d'eau (en noir – 1 capteur), salinité (en bleu, 1 capteur) et température (en orange, 3 capteurs). La température de l'eau de mer de surface est indiquée par les carrés oranges et provient de mesures ponctuelles sur la plage du Truc Vert.

Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires pour vérifier l'existence de ces sources subtidales, et le cas échéant leur localisation, leur extension et leur variabilité temporelle. Cela passe par la détection des anomalies thermiques associées à ces décharges d'eaux souterraines, soit par l'utilisation de techniques d'imagerie aérienne infrarouge soit par la réalisation de mesures de température à la base de la colonne d'eau. Toutefois, cette dernière approche est difficile à mettre en œuvre sur les plages aquitaines en raison de la puissance des vagues en zone de déferlement. Si l'existence de ces arrivées d'eaux douces en zone subtidale se confirme, leur impact potentiel sur les flux biogéochimiques parvenant à l'océan côtier et sur la flore et la faune locale devra être pris en compte.

Les littoraux sableux étant exposés à une forte pression anthropique, le rôle du « réacteur biogéochimique » de la zone intertidale en cas de pollution est l'une des problématiques clés qu'il reste à explorer. Les processus associés à la recirculation de l'eau de mer dans le sédiment ont-ils un rôle d'atténuation ou d'amplification des effets d'une pollution ? Cette réponse diffère-t-elle selon le type de pollution occasionné (marée noire, marée verte, pollution chimique de l'aquifère côtier, etc...) ? Répondre à ces questions permettra ainsi, à plus long terme, d'améliorer la prévention et la gestion des risques menaçant les littoraux sableux.

#### Extrapolation à l'échelle globale

Les données présentées dans ce manuscrit et les interprétations qui en découlent concernent la plage du Truc Vert. Toutefois, cette dernière étant représentative du littoral aquitain, une extrapolation à l'échelle régionale permet d'obtenir une estimation raisonnable des flux de nitrate issu de la zone intertidale des plages vers l'océan côtier. Une extrapolation aux 200 000 km de littoraux sableux présents à l'échelle globale (McManus, 2000) indique un apport annuel en nitrate de plusieurs centaines de milliers de tonnes mais est très hasardeuse car la diversité des plages n'est pas prise en compte. Or nous avons vu que le fonctionnement biogéochimique de la zone intertidale dépend des caractéristiques environnementales (température, apports de matière organique)  $\mathbf{et}$ particulièrement les paramètres physiques (pente de la plage, régime de marée et de houle). Des études similaires à celles réalisées dans le cadre de cette thèse donc être réalisées sur différents devront types de plages (dissipatives/réflectives; sable fin/sable grossier; climat tempéré/tropical, etc...) afin d'obtenir un portrait des plus complets sur les processus biogéochimiques affectant les sédiments sableux intertidaux.

L'étude de plages hydrodynamiquement différentes de la plage du Truc Vert est déjà amorcée, puisque deux missions de terrain ont déjà eu lieu sur la plage du Ker Chalon, une plage semi-abritée de l'île d'Yeu, dans le cadre du programme ESTAFET (P. Lecroart, INSU-CNRS). Sur cette plage, les premiers résultats obtenus indiquent ainsi l'existence de processus anaérobies de dégradation de la matière organique et la présence de gradients redox marqués à l'échelle décimétrique le long de la verticale.

Une autre variable environnementale à propos des plages sableuses est la présence ou non d'un estuaire souterrain. La quantification précise, à l'échelle globale, de ce flux d'eau douce et des flux biogéochimiques associés est l'un des enjeux des prochaines années. L'outil le plus adapté actuellement pour localiser et quantifier les décharges d'eaux souterraines en zone littorale est l'étude des

isotopes du radium, élément naturellement concentré dans les eaux douces des aquifères côtiers (Moore, 1996). De nombreuses estimations du flux d'eau douce parvenant à l'océan via les estuaires souterrains reposent donc sur cette méthode robuste et reconnue. Toutefois, les processus de sorption-désorption dans les sédiments saturés en eau, dépendant notamment de la nature des oxydes métalliques présents et des variations de pH, peuvent altérer la dynamique du radium (Beck et Cochran, 2013) : le signal mesuré dans les eaux douces peut donc légèrement différer de part et d'autre du front redox de l'estuaire souterrain, lieu de précipitation d'oxydes de fer. Comprendre la structure et le fonctionnement biogéochimique des estuaires souterrains permettra donc d'affiner la détermination de la signature radio-isotopique du pôle eau douce et ainsi d'améliorer la quantification des flux d'eaux douces souterraines. Le rôle de la circulation intertidale de l'eau de mer sur le cycle du radium est également à explorer. En effet, des mesures de radium ont été réalisées sur les eaux porales salées (34,6 à 35,1) de la plage du Truc Vert par S. Schmidt (CNRS-UMR EPOC) et montrent une grande variabilité, même si l'ensemble des teneurs en radium sont supérieures à celles de l'eau de mer de surface (Fig.78). La question se pose donc de savoir si les processus de respiration de la matière organique phytoplanctonique intervenant dans les sédiments sableux intertidaux, et notamment les variations de pH associées, peuvent impacter de manière significative le signal du radium et induire ainsi une erreur sur la détermination des flux d'eau douce souterraine.



Figure 78 : Rapport des activités  $^{228}$ Ra/ $^{226}$ Ra en fonction de l'activité du  $^{226}$ Ra dans les eaux porales salées (S > 34,5) et l'eau de mer de surface (cercle gris) de la plage du Truc Vert. Données et figure fournies par S. Schmidt.

Un autre paramètre pouvant influer sur le fonctionnement biogéochimique des plages sableuses est la variabilité climatique. Une des perspectives de ce travail de thèse est donc de prendre en compte la variabilité interannuelle des processus hydrologiques et biogéochimiques affectant la zone intertidale de la plage du Truc Vert et notamment mieux contraindre la dynamique de l'estuaire souterrain. En effet, le suivi saisonnier présenté dans ce manuscrit a été réalisé en 2011 et 2012, qui ont été deux années particulièrement sèches (données Infoclimat.fr) et les processus associés à la recirculation de l'eau de mer ont donc été particulièrement visibles. Or un estuaire souterrain est présent sur la plage du Truc Vert et la pluviométrie peut influer de manière importante sur les flux d'eau douce continentale parvenant à la plage. Ainsi, les plus fortes dessalures ont été observées à la fin de l'hiver 2012-2013, particulièrement pluvieux. Un suivi pluriannuel de la dynamique de l'estuaire souterrain de la plage du Truc Vert permettrait ainsi de mieux comprendre le fonctionnement de cet écosystème à de plus longues échelles de temps et de quantifier les flux d'eau douce et d'éléments biogènes associés parvenant à l'océan côtier. En effet, l'étude de l'estuaire souterrain présentée dans ce manuscrit a eu lieu en fin d'hiver, dans une situation climatique humide, mais les processus identifiés et les flux mis en évidence ne sont peut-être pas les mêmes, en termes de nature et d'intensité, dans une situation plus sèche, comme par exemple en fin d'été.

Un des moyens d'accéder à la dynamique d'une nappe d'eau souterraine est l'utilisation des outils géophysiques tels que la tomographie de résistivité électrique ou le radar. Déjà déployés au Truc Vert lors de la mission ESTAFET 3 (collaboration avec C. Sirieix, laboratoire I2M, Université de Bordeaux), ces outils ont permis de mettre en évidence le déplacement des masses d'eau souterraines au cours des cycles tidaux lunaire et semi-diurne et de caractériser la géométrie de la nappe. A l'avenir, les mesures géophysiques pourront également être un moyen possible de localiser le front redox entre les eaux douces d'arrière dune et celles du haut de plage.

L'étude des estuaires souterrains est récente et les premiers travaux des équipes ECOBIOC et GCE (Université Bordeaux 1) sur la plage du Truc Vert sont pionniers. Les estuaires souterrains sont les zones de gradient salin et redox entre les aquifères continentaux et côtiers et leur faible extension transversale (de la dune à la plage) en fait des systèmes accessibles à l'observation directe. Les paramètres à suivre sont non seulement les caractéristiques physico-chimiques des pôles de mélange (nappe phréatique et eau marine) et mais aussi leur mélange au niveau des piézomètres. La dynamique saisonnière de ces estuaires souterrains sera très prochainement explorée, avec la réalisation d'une nouvelle mission de terrain sur la plage du Truc Vert au début de l'automne 2013, dans un contexte de bas niveau de nappe phréatique. A plus long terme sera également mise en place une observation pluriannuelle durant des cycles lunaires en période de forte et de faible pression hydraulique (mars et octobre). Ceci constitue un moyen d'observation original des évolutions interannuelles du niveau marin et de l'aquifère phréatique, directement en lien avec le climat, ainsi que les flux vers le littoral en provenance des estuaires souterrains.

Les liens entre le climat et le fonctionnement des aquifères côtiers sont nombreux : ainsi, un dégazage de  $CO_2$  est supposé entre le sédiment et l'atmosphère, aussi bien en zone intertidale, où le  $CO_2$  est en excès dans les eaux porales ayant subi des processus de respiration, qu'en amont de la plage, au niveau de l'estuaire souterrain, où les eaux douces continentales riches en  $CO_2$ reviennent à la valeur d'équilibre avec l'atmosphère. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, des mesures complémentaires sont nécessaires : l'une d'elles peut être la mise en place de techniques de mesures in situ du  $CO_2$  dans l'air interstitiel. De telles mesures ont été tentées sur la plage du Truc Vert au printemps 2013, malheureusement non concluantes, mais l'optimisation de ces premiers essais est l'une des perspectives à court terme de ce travail de thèse. Le rôle des estuaires souterrains comme source directe de  $CO_2$  pour l'atmosphère devra ainsi être exploré et quantifié : s'il est significatif, la prise en compte des zones littorales sableuses permettra l'amélioration des prévisions de l'évolution du climat.

A l'échelle globale, le devenir des estuaires souterrains avec le réchauffement climatique est également une problématique majeure pour les années futures. Ainsi, la montée du niveau marin induira une salinisation des aquifères côtiers, d'où des problèmes de gestion des ressources en eau douce, mais également des conséquences sur les cycles biogéochimiques. Les intrusions salines pourront en effet se traduire par la désorption d'éléments actuellement piégés au niveau du front redox des estuaires souterrains, tels le phosphore, mais aussi par l'occurrence de processus de sulfatoréduction dans la nappe phréatique, d'où une forte production de  $CO_2$  et d'ammonium.

#### Amélioration des modèles numériques

Une perspective majeure de ce travail de thèse est l'amélioration des modèles numériques existants grâce à l'apport de données de terrain. En effet, si plusieurs modèles existent actuellement pour simuler la circulation et parfois la biogéochimie des eaux porales, les données de terrain restent rares pour des environnements très dynamiques telles que les plages battues. Cette étude permet ainsi de mieux comprendre les principaux processus entrant en jeu dans ces environnements, ce qui est une information essentielle pour le développement de modèles complexes. Les résultats obtenus pendant ce travail de thèse sont également importants dans la paramétrisation des modèles, notamment dans la définition de la géométrie de la nappe et du gradient hydraulique.

Enfin, le bilan de ce travail de thèse, incluant les actions menées, les principaux résultats obtenus et les perspectives présentées précédemment, est résumé dans la partie suivante sous la forme d'un schéma récapitulatif (Fig.79).





# Références bibliographiques

AADI, 2007. TD 218 Operating Manual Oxygen Optode 3830, 3835, 3930, 3975, 4130, 4175. 16<sup>th</sup> edition.

Abarca, E., Karam, H., Hemond, H.F., Harvey, C.F., 2013. Transient Groundwater Dynamics in a Coastal Aquifer: The Effects of Tides, the Lunar Cycle and the Beach Profile. Water Resources Research. doi: 10.1002/wrcr.20075.

Abril, G., 2007. Traque du carbone du Gerbier de Jonc à Macapa – Biogéochimie des eaux continentales et littorales et échanges de carbone atmosphérique. Dossier d'Habilitation à Diriger des Recherches, Partie B, Juin 2007.

Aller, R.C., 1982. The effect of macrobenthos on chemical properties of marine sediments and overlying bottom water. In: McCall, P.L., Tevesz, M.J.S. (Eds), Animal-sediment relations. Plenum Press, New York, pp. 53-102.

Aller, R.C., 1994. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. Chemical Geology 114 (3-4), 331-345.

Almar, R., Ranasinghe, R., Senechal, N., Bonneton, P., Roelvink, D., Bryan, K., Marieu, V., Parisot, J.P., 2012. Video based detection of shorelines at complex meso- macrotidal beaches. Journal of Coastal Research 28, 1040-1048.

Alongi, D.M., Tirendi, F., Dixon, P., Trott, L.A., Brunskill, G.J., 1999. Mineralization of organic matter in intertidal sediments of a tropical semienclosed delta. Estuarine, Coastal and Shelf Science 48 (4), 451-467.

Andersen, F.O., Hargrave, B.T., 1984. Effects of *Spartina detritus* enrichment on aerobic/anaerobic benthic metabolism in an intertidal sediment. Marine Ecology Progress Series 16, 161-171.

Andersen, F.O., and Kristensen, E., 1988. The influence of macrofauna on estuarine benthic community metabolism : a microcosm study. Marine Biology 99, 591-603.

Anderson, L., 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. Analytica Chimica Acta 110, 123-128.

Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., LutherIII, 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., Jorissen, F.J., Chaillou, G., Abu-Zied, R., Fontanier, C., 2002. Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic: Early diagenesis and biotic recovery. Journal of Marine Research 60 (6), 835-854.

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., Smith, T., Mouret, A., Deborde, J., Bujan, S., Poirier, P., Lecroart, P., 2009. Tidal sands as biogeochemical reactors. Estuarine, Coastal and Shelf Science 84, 84-90.

Armonies, W., and Reise, K., 2000. Faunal diversity across a sandy shore. Marine Ecology Progress Series 196, 49-57.

Ataie-Ashtiani, B., Volker, R.E, Lockington, D.A., 1999. Tidal effects on sea water intrusion in unconfined aquifers. Journal of Hydrology 216 (1-2), 17-31.

Ataie-Ashtiani, B., Volker, B.E., Lockington, B.A., 2001. Tidal effects on groundwater dynamics in unconfined aquifers. Hydrological Processes 15, 655-669.

Avery, G.B., Kieber, R.J., Taylor, K., 2008. Nitrogen release from surface sand of a high-energy sandy beach face along the Southeastern Coast of North Carolina, USA. Biogeochemistry 89, 357-365.

Avery, G.B., Kieber, R.J., Taylor, K.J., Dickson-Brown, J.L., 2012. Dissolved organic carbon release from surface sand of a high energy beach along the Southeastern Coast of North Carolina, USA. Marine Chemistry 132, 23-27.

## -B-

Bachelet, G., et Dauvin, J.-C., 1993. Distribution quantitative de la macrofaune benthique des sables intertidaux du Bassin d'Arcachon. Oceanologica Acta 16, 83-97.

Bakhtyar, R., Brovelli, A., Barry, D.A., Robinson, C., Li, L., 2012. Transport of variable-density solute plumes in beach aquifers in response to oceanic forcing. Advances in Water Resources. doi: http:// dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.11.009.

Bally, R., 1983. Intertidal zonation on sandy beaches of the west coast of South Africa. Cahiers de Biologie Marine 24, 85-103.

Basu, A.R., Jacobsen, S.B., Poreda, R.J., Dowling, C.B., Aggarwal, P.K., 2001. Large groundwater strontium flux to the oceans from the Bengal Basin and the marine strontium isotope record. Science 293, 1470-1473.

Beck, A.J., Cochran, J.K., Sanudo-Wilhelmy, S.A., 2010. The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. Marine Chemistry 121, 145-156.

Beck, A.J., and Cochran, M.A., 2013. Controls on solid-solution partitioning of radium in saturated marine sands. Marine Chemistry 156, 38-48.

Berelson, W.H., Heggie, D., Longmore, A., Kilgore, T., Nicholson, G., Skyring, G., 1998. Benthic nutrient recycling in Port Phillip Bay, Australia. Estuarine, Coastal and Shelf Science 46, 917-934.

Bergamino, L., Lercari, D., Defeo, O., 2011. Food web structure of sandy beaches : temporal and spatial variation using stable isotope analysis. Estuarine, Coastal and Shelf Science 91, 536-543.

Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press, 241 pages.

Berni, C., Mignot, E., Michallet, H., Dalla-Costa, C., Grasso, F., Lagauzère, M., 2009. Diversity of bed evolution at wave and tidal scales on Truc Vert beach. Journal of Coastal Research 56 (2), 1726-1730.

Billerbeck, M., Werner, U., Bosselmann, K., Walpersdorf, E., Huettel, M., 2006. Nutrient release from an exposed intertidal sand flat. Marine Ecology Progress Series 316, 35-51.

Blanchet, H., 2004. Structure et fonctionnement des peuplements benthiques du Bassin d'Arcachon. Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 331 pages.

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, 561-576. Bokuniewicz, H., Buddemeier, R., Maxwell, B., Smith, C., 2003. The typological approach to submarine groundwater discharge (SGD). Biogeochemistry 66, 145-158.

Bonneton, P., Bruneau, N., Marche, F., Castelle, B., 2010. Large-scale vorticity generation due to dissipating waves in the surf zone. Discrete and Continuous Dynamical Systems - Series B, 13, 729-73.

Booij, K., Helder, W., Sundby, B., 1991. Rapid redistribution of oxygen in a sandy sediment induced by changes in the flow velocity of the overlaying water. Netherlands Journal of Sea Research 28, 149-165.

Borges, A.V., Schiettecatte, L.S., Abril, G., Delille, B., Gazeau, F., 2006. Carbon dioxide in European coastal waters. Estuarine, Coastal and Shelf Science 70 (3), 375-387.

Borges, A.V., and Abril, G., 2011. Carbone dioxide and methane dynamics in estuaries. In: Treatise on Coastal and Estuarine Science. Biogeochemistry 8, 119-161.

Bouchet, G., Clavier, J., Garrigue, C., 1994. Oxygen and carbon dioxide fluxes at the water-sediment interface of a tropical lagoon. Marine Ecology Progress Series 107, 185-193.

Boudreau, B.P., Huettel, M., Forster, S., Jahnke, R.A., Maclachlan, A., Middelburg, J.J., Nielsen, P., Sansone, F., Taghon, G., VanRaaphorst, W., Webster, I., Weslawski, J.M., Wiberg, P., Sundby, B., 2001. Permeable marine sediments: overturning an old paradigm. EOS Transaction, American Geophysical Union 82, 133-136.

Boufadel, M.C., 2000. A mechanistic study of nonlinear solute transport in a groundwater-surface water system under steady state and transient hydraulic conditions. Water Resources Research 36, 2549-2565.

Bouillon, S., Frankignoulle, M., Dehairs, F., Velimirov, B., Eiler, A., Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V., 2003. Inorganic and organic carbon biogeochemistry in the Gautami Godavari estuary (Andhra Pradesh, India) during pre-monsoon: the local impact of extensive mangrove forests. Global Biogeochemical Cycles 17, 1114.

Bouillon, S., Borges, A.V., Castaneda-Moya, E., Diele, K., Dittmar, T., Duke, N.C., Kristensen, E., Lee, S.Y., Marchand, C., Middelburg, J.J., Rivera-Monroy, V.H., Smith III, T.J., Twiley, R.R., 2008. Mangrove production and carbon sinks: a revision of global budget estimates. Global Biogeochemical Cycles 22. doi: 10.1029/2007GB003052.

Bouillon, S., Yambélé, A., Spencer, R.G.M., Gillikin, D.P., Mernes, P.J., Six, J., Merckx, R., Borges, A.V., 2012. Organic matter sources, fluxes and greenhouse gas exchange in the Oubangui River (Congo River basin). Biogeosciences 9, 2045-2062.

Bowen, J.L., Kroeger, K.D., Tomasky, G., Pabich, W.J., Cole, M.L., Carmichael, R.H., Valiela, I., 2007. A review of land-sea coupling by groundwater discharge of nitrogen to New England estuaries: Mechanisms and effects. Applied Geochemistry 22, 175-191.

Brazeiro, A., 1999. Community patterns in sandy beaches of Chile: Richness, composition, distribution ad abundance of species. Revista Chilena de Historia Natural 72, 93-105.

BRGM, rapport n° 5680, 2008. Géologie et hydrogéologie des réservoirs plio-quaternaires dans le pourtour du bassin d'Arcachon.

Bronk, D.A., 2002. Dynamics of DON. In : Hansell, D.A, and Carlson, C.A. (Eds). Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, San Diego, pp. 153-247.

Bronk, D.A., See, J.H., Bradley, P., Killberg, L., 2007. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. Biogeosciences 4, 283-296.

Burdige, D.J., 2002. Sediment Pore Waters. In: Hansell, D.A., and Carlson, C.A. (Eds). Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, San Diego, pp. 579-609.

Burdige, D.J., 2011. Estuarine and coastal sediments – coupled biogeochemical cycling. In: Treatise on Estuarine and Coastal Science, vol. 5 (R. Laane and J.J Middelburg, eds). Elsevier, pp. 279-316.

Burger, J., 1991. Foraging behavior and the effect of human disturbance on the piping plover (*Charadrius melodus*). Journal of Coastal Research 7, 39-52.

Burnett, W.C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W.S., Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. Biogeochemistry 66, 3-33.

Burnett, W.C., Aggarwal, P.K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J.E., Charette, M.A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K.M., Loveless, A., Moore, W.S., Oberdorfer, J.A., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A.M.G., Rajar, R., Ramessur, R.T., Scholten, J., Stieglitz, T., Tanigushi, M., Turner, J.V., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. Science of the Total Environment 367, 498-543.

Butel, R., Dupuis, H., Bonneton, P., 2002. Spatial variability of wave conditions on the French Aquitanian coast using in-situ data. Journal of Coastal Research 36, 96-108.

Butman, D., and Raymond, P.A., 2011. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. Nature Geoscience 4 (12), 839-842.

# -C-

Canton, M., 2009. Dynamique des éléments biogènes dans le continuum fluvio-estuarien de la zone hydrologique d'influence du Bassin d'Arcachon. Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 191 pages.

Canton, M., Anschutz, P., Naudet, V., Molnar, N., Mouret, A. Francecshi, M., Naessens, F., Poirier, D., 2010. Impact of a solid waste disposal on nutrient dynamics in a sandy catchment. Journal of Contaminant Hydrology 116, 1-15.

Canton, M., Anschutz, P., Coynel, A., Polsenaere, P., Auby, I., Poirier, D., 2012. Nutrient export to an Eastern Atlantic coastal zone: first modeling and nitrogen mass balance. Biogeochemistry 107, 361-377.

Cardenas, M.B., Cook, P.L.M, Jiang, H., Traykovski, P., 2008. Constraining denitrification in permeable wave-influenced marine sediment using linked hydrodynamic and biogeochemical modeling. Earth and Planetary Science Letters 275, 127-137.

Cardenas, M.B., 2010. Thermal skin effect of pipes in streambeds and its applications on groundwater flux estimation using diurnal temperature signals. Water Resources Research 46, doi: 10.1029/2009wr008528.

Castelle, B., Bonneton, P., Dupuis, H., Sénéchal, N., 2007. Double bar beach dynamics on the high-energy meso-macrotidal French Aquitanian Coast: A review. Marine Geology 245, 141-159. Cauwet, G., 1994. HTCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater : influence of catalyst on blank estimation. Marine Chemistry 47, 55-64.

Cauwet, G., 2002. DOM in the Coastal Zone. In : Hansell, D.A., and Carlson, C.A. (Eds). Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, San Diego, pp. 579-609.

Cayocca, F., 2001. Long-term morphological modeling of a tidal inlet: the Arcachon Basin, France. Coastal Engineering 42, 115-142.

Cermelj, B., Ogring, N., Faganeli, J., 2001. Anoxic mineralization of biogenic debris in near-shore marine sediment (Gulf of Trieste, northern Adriatic). Science of the Total Environment 266, 143-152.

Chaillou, G., 2003. La dynamique biogéochimique des espèces redox dans les sediments modernes du Golfe de Gascogne. Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 249 pages.

Charbonnier, C., Anschutz, P., Poirier, D., Bujan, S., Lecroart, C., in press. Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. Marine Chemistry 155, 10-21.

Charette, M.A., and Sholkovitz, E.R., 2002. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. Geophysical Research Letters 29(10), 85-1.

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.

Charette, M.A., and Sholkovitz, E.R., 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of pore waters. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 811-826.

Chassagne, R.L., Lecroart, P., Beaugendre, H., Capo, S., Parisot, J.P., Anschutz, P., 2012. Silicic acid flux to the ocean from tidal permeable sediments: A modeling study. Computers and Geosciences 43, 52-62.

Chen, C.T.A., and Borges, A.V., 2009. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean : Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric  $CO_2$ . Deep-Sea Research II 56, 578-590.

Chipman, L., Huettel, M., Laschet, M., 2012. Effect of benthic-pelagic coupling on dissolved organic carbon concentrations in permeable sediments and water column in the northeastern Gulf of Mexico. Continental Shelf Research 45, 116-125.

Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. Ecosystems 10, 171-184.

Colombini, I., Chelazzi, L., 2003. Influence of marine allochthonous input on sandy beach communities. Oceanography and Marine Biology, Annual Review 41: 115-159.

Cook, P.L.M., Wenzhöfer, F., Glud, R.N., Janssen, F., Huettel, M., 2007. Benthic solute exchange and carbon mineralization in two shallow subtidal sandy sediments: Effect of advective pore-water exchange. Limnology and Oceanography 52(5), 1943-1963.

Copin-Montégut, G., and Avril, B., 1993. Vertical distribution and temporal variation of dissolved organic carbon in the North-Western Mediterranean Sea. Deep-Sea Research Part I 40 (10), 1963-1972.

Cyronak, T., Santos, I.R., McMahon A., Eyre, B.D., 2013. Carbon cycling hysteresis in permeable carbonate sands over a diel cycle : Implications for ocean acidification. Limnology and Oceanography 58 (1), 131-143.

D'Andrea, A.F., Aller, R.C., Lopez, G.R., 2002. Organic matter flux and reactivity on a South Carolina sandflat: The impacts of porewater advection and macrobiological structures. Limnology and Oceanography 47, 1056-1070.

Davies, J.L., 1972. Geographic Variation in Coastal Development. Longmans, London, 204 pp.

De Beer, D., Wenzhöfer, F., Ferdelman, T.G., Boehme, S.E., Huettel, M., Van Beusekom, J.E.E., Böttcher, M.E., Musat, N., Dubilier, N., 2005. Transport and mineralization rates in North Sea sandy intertidal sediments, Sylt-Romo Basin, Wadden Sea. Limnology and Oceanography 50, 113-127.

Deborde, J., 2007. Processus biogéochimiques des zones intertidales des systèmes lagunaires : le Bassin d'Arcachon (SW, France). Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 203 pages.

Deborde, J., Anschutz, P., Chaillou, G., Etcheber, H., Commarieu, M.V., Lecroart, P., Abril, G., 2007. The dynamics of phosphorus in turbid estuaries: Example of the Gironde estuary (France). Limnology and Oceanography 52, 256-268.

Defeo, O., Jaramillo, E., Lyonnet, A., 1992. Community structure and intertidal zonation of the macroinfauna on the Atlantic coast of Uruguay. Journal of Coastal Research 8, 830-839.

Defeo, O., McLachlan, A., Schoeman, D.S., Schlacher, T.A., Dugan, J., Jones, A., Lastra, M., Scapini, F., 2009. Threats to sandy beach ecosystems: A review. Estuarine, Coastal and Shelf Science 81, 1-12.

Defeo, O., and McLachlan, A., 2013. Global patterns in sandy beach macrofauna: Species richness, abundance, biomass and body size. Geomorphology, doi: 10.1016/j.geomorph.2013.04.013.

Deflandre, B., Mucci, A., Gagné, J.P., Guignard, C., Sundby, B., 2002. Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. Geochimica et Cosmochimica Acta 66 (14), 2547-2558.

Delgard, M.L., Deflandre, B., Metzger, E., Nuzzio, D., Capo, S., Mouret, A., Anschutz, P., 2012. In situ study of short-term variations of redox species chemistry in intertidal permeable sediments of the Arcachon lagoon. Hydrobiologia 699, 69-84.

Delgard, M.L., 2013. Etude des effets et du rôle des herbiers à Zostera noltii sur la biogéochimie des sédiments intertidaux. Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 171 pages.

De Melo Apoluceno, D., Howa, H., Dupuis, H., Oggian, G., 2002. Morphodynamics of ridge and runnel systems during summer. Journal of Coastal Research 36, 222-230.

De Sieyes, N.R., Yamahara, K.M., Paytan, A., Boehm, A.B., 2011. Submarine Groundwater Discharge to a High-Energy Surf Zone at Stinson Beach, California, Estimated Using Radium Isotopes. Estuaries and Coasts 34, 256-268.

Dexter, D.M., 1983. Community structure of intertidal sandy beaches in New South Wales, Australia. In : Sandy beaches as ecosytems, A. McLachlan and T. Erasmus (eds.), pp. 321-380, The Hague : Dr W. Junk. Dexter, D.M., 1990. The effect of exposure and seasonality on sandy beach community structure in Portugal. Ciência Biologica, Ecologica e Systematica. Portugal 10, 31-50.

Dollar, S.J., Smith, S.V., Vink, S.M., Obrebski, S., Hollibaugh, J.T., 1991. Annual cycle of benthic nutrient fluxes in Tomales Bay, California, and contribution of the benthos to total ecosystem metabolism. Marine Ecology Progress Series 79, 115-125.

Dorsett, A., Cherrier, J., Martin, J.B., Cable, J.E., 2011. Assessing hydrologic and biogeochemical controls on pore-water dissolved inorganic carbon cycling in a subterranean estuary : A <sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C mass balance approach. Marine Chemistry 127, 76-89.

Dove, P.M., 1994. The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25°C to 300°C. American Journal of Sciences 294, 665-712.

Duarte, C.M., 1995. Submerged aquatic vegetation in relation to different regimes. Ophelia 41, 87-112.

Dugan, J.E, Hubbard, D.M., Page, H.M., Schimel, J.P., 2011. Marine Macrophyte Wrack Inputs and Dissolved Nutrients in Beach Sands. Estuaries and Coasts 34 (4), 839-850.

## -E-

Ehrenhauss, S., Witte, U., Janssen, F., Huettel, M., 2004. Decomposition of diatoms and nutrients dynamics in permeable North Sea sediments. Continental Shelf Research 24, 721-737.

Eleftheriou, A., and Nicholson, M.D., 1975. The effects of exposure on beach fauna. Cahiers de Biologie Marine 16, 695-710.

Emerson, S., and Hedges, J., 2003. Sediment diagenesis and benthic fluxes. In: Treatise on geochemistry, Elsevier Editions, 293-319.

Emery, K.O., 1968. Relict sediments on continental shelves of the world. Bulletin of American Association of Petrology and Geology 52, 445-464.

Engeland, T.V., Soetaert, K., Knuijt, A., Laane, R.W.P.M., Middelburg, J.J., 2010. Dissolved organic nitrogen dynamics in the North Sea : A time series analysis (1995-2005). Estuarine, Coastal and Shelf Science 89, 31-42.

Etcheber, H., Relexans, J.C., Beliard, M., Weber, O., Buscail, R., Heussner, S., 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). Deep-Sea Research Part II : Topical studies in Oceanography 46, 2249-2288.

## -F-

Falter, J.L., and Sansone, F.J., 2000. Hydraulic control of pore water geochemistry within the oxic-suboxic zone of permeable sediment. Limnology and Oceanography 45, 550-557.

Foragen, K.E., Sansone, F.J., De Carlo, E.H., 2013. Porewater Temporal Variability in a Wave-impacted Permeable Nearshore Sediment. Marine Chemistry 149, 74-84.

Forja, J.M., and Gomez-Parra, A., 1998. Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. Marine Ecology Progress Series 164, 95-105.

Forja, J.M., Ortega, T., DelValls, T.A., Gomez-Parra, A., 2004. Benthic

fluxes of inorganic carbon in shallow coastal ecosystems of the Iberian Peninsula. Marine Chemistry 85, 141-156.

Forster, S., Huettel, M., Ziebis, W., 1996. Impact of boundary layer flow velocity on oxygen utilization in coastal sediments. Marine Ecology Progress Series 143, 173-185.

Franco, M., Vanaverbeke, J., Van Oevelen, D., Soetaert, K., Costa, M.J., Vincx, M., Moens, T., 2010. Respiration partitioning in constrasting subtidal sediments: seasonality and response to a sprinf phytoplankton deposition. Marine Ecology 31, 276-290.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 43(7), 1075-1090.

# -G-

Gailhard, I., Gros, P., Durbec, J.P., Beliaeff, B., Belin, C., Nézan, E., Lassus, P., 2002. Variability patterns of microphytoplankton communities along the French coasts. Marine Ecology Progress Series 242, 39-50.

Garcia, H.E., and Gordon, L.I., 1992. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. Limnology and Oceanography 37, 1307-1312.

Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., 1971. Evolution of Sedimentary Rocks. W.W. Norton and Co Eds, New York.

Gibbs, R.J., 1981. Sites of river derived sedimentation in the ocean. Geology 9, 77-80.

Giblin, A.E., Hopkinson, C.S., Tucker, J., 1997. Benthic metabolism and nutrient cycling in Boston Harbor, Massachusetts. Estuaries 20, 346-364.

GIEC, 2001. Climate Change 2001 : The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Houghton, J.T.Y., Ding, D.J., Griggs, et al. (eds.).Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pages.

GIEC, 2007. Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. Publié sous la direction de Pachauri, R.K., Reisinger, A., et l'Equipe de rédaction principale du GIEC. GIEC, Genève, Suisse, 103 pages.

Gillikin, D.P., and Bouillon, S., 2007. Determination of  $\delta^{18}$ O of water and  $\delta^{13}$ C of dissolved inorganic carbon using a simple modification of an elemental analyzer – isotope ratio mass spectrometer EA-IRMS : an evaluation. Rapid communications in Mass Spectrometry 21, 1475-1478.

Giordani, P., Hammond, D.E., Berelson, W.M., Montanari, G., Poletti, R., Milandri, A., Frignani, M., Langone, L., Ravaioli, M., Rovatti, G., Rabbi, E., 1992. Benthic fluxes and nutrient budgets for sediments in the Northern Adriatic Sea : burial and recycling efficiencies. Science of the Total Environment Suppl., 251-275.

Gonçalves, S.C., Anastacio, P.M., Pardal, M.A., Cardoso, P.G., Ferreira, S.M., Marques, J.C., 2009. Sandy beach macrofaunal communities on the western coast of Portugal – Is there a steady structure under similar exposed conditions? Estuarine, Coastal and Shelf Science 81, 555-568.

Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Part II. Analyst 77, 661-671.

Gribsholt, B., and Kristensen, E., 2002. Effects of bioturbation and plant roots on salt marsh biogeochemistry: A mesocosm study. Marine Ecology Progress Series 241, 71-87.

Griffoen, J., 1994. Uptake of phosphate by iron hydroxides during seepage in relation to development of groundwater composition in coastal areas. Environmental Science and Technology 28, 675-681.

Grunwald, M., Dellwig, O., Kohlmeier, C., Badewien, T.H., Beck, M., Kotzur, S., Kowalski, N., Liebezeit, G., Brumsack, H.J., 2010. Nutrient dynamics in a back barrier tidal basin of the Southern North Sea: Time-series, model simulations, and budget estimates. Journal of Sea Research 64, 199-212.

Gypens, N., Borges, A.V., Lancelot, C., 2009. Effect of eutrophication on air-sea  $CO_2$  fluxes in the coastal Southern North Sea: a model study of the past 50 years. Global Change Biology 15 (4), 1040-1056.

# -H-

Hammond, D.E., Fuller, C., Harmon, D., Hartman, B., Korosec, M., Miller, L.G., Rea, R., Warren, S., Berelson, W., Hager, S.W., 1985. Benthic fluxes in San Francisco Bay. Hydrobiologia 129, 69-90.

Hansell, D.A., and Carlson, C.A., 2002. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, Elsevier, Londres, 774 pages.

Hargrave, B.T., 1973. Coupling carbon flows through some pelagic and benthic communities. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 30, 1317-1326.

Hargrave, B.T., and Philips, G.A., 1981. Annual in situ carbon dioxide and oxygen flux across a subtidal marine sediment. Estuarine, Coastal and Shelf Science 12, 725-737.

Harris, L., Nel, R., Smale, M., Schoeman, D., 2011. Swashed away? Storm impacts on sandy beach macrofaunal communities. Estuarine, Coastal and Shelf Science 94, 210-221.

Hemminga, M.A, 1998. The root/rhizome system of seagrasses: an asset and a burden. Journal of Sea Research 39 (3-4), 183-196.

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.

Hopkinson, C.S., 1987. Nutrient regeneration in shallow-water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, USA. Marine Biology 94, 127-142.

Horn, D.P., 2002. Beach groundwater dynamics. Geomorphology 48, 121-146.

Hu, X., and Burdige, D.J., 2007. Enriched stable carbon isotopes in the pore-waters of carbonate sediments dominated by seagrasses : evidence for coupled carbonate dissolution and reprecipitation. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 129-144.

Huettel, M., and Gust, G., 1992. Solute release mechanisms from confined sediment cores in stirred benthic chambers and flume flows. Marine Ecology Progress Series 82, 187-197.

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.

Huettel, M., and Rusch, A., 2000. Transport and degradation of phytoplancton in permeable sediment. Limnology and Oceanography 45, 534-549.

Huettel, M., and Webster, I.T., 2001. Porewater flow in permeable sediments. In: Boudreau, B.P., and Jorgensen, B.B. (Eds), The benthic boundary layer. Oxford University Press, pp. 144-179.

Huettel, M., Roy, H., Precht, E., Ehrenhauss, S., 2003. Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. Hydrobiologia, 494, 231-236.

Hulth, S., Aller, R.C., Gilbert, F., 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1), 49-66.

# -J-

Jahnke, R., 1985. A model of microenvironments in deep-sea sediments: formation and effects on porewater profiles. Limnology and Oceanography 30 (5), 956-965.

Jahnke, R., Richards, M., Nelson, J., Robertson, C., Rao, A., Jahnke, D., 2005. Organic matter remineralization and porewater exchange rates in permeable South Atlantic Bight continental shelf sediments. Continental Shelf Research 25 (12-13), 1433-1452.

James, R.J., 2000. From beaches to beach environments: linking the ecology, human-use and management of beaches in Australia. Ocean and Coastal Management 43, 495-514.

Janssen, F., Huettel, M., Witte, U., 2005. Pore-water advection and solute fluxes in permeable marine sediments (II): Benthic respiration at three sandy sites with different permeabilities (German Bight, North Sea). Limnology and Oceanography 50, 779-792.

Jaramillo, E., McLachlan, A., Coetzee, P., 1993. Intertidal zonation patterns of macroinfauna over a range of exposed sandy beaches in south central Chile. Marine Ecology Progress Series 101, 105-118.

Jones, A.R., Gladstone, W., Hacking, N.J., 2007. Australian sandy-beach ecosystems and climate change: ecology and management. Australian Zoologist 34, 190-202.

Jones, D.A, and Pierpoint, C.J., 1997. Ecology and taxonomy of the genus Eurydice (Isopoda: Cirolanidae) from sand beaches on the Iberian Peninsula. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 77, 55-76.

Junoy, J., Bernardo-Madrid R., Castellanos, C., Riera, R., Vieitez, J.M., 2012. A temporal study of the macroinfauna of the beach most affected by the Prestige oil-spill (O Rostro, NW Spain). Revista de Investigacion Marina 19(6), 368-371.

-K-

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.

Kim, T.H., Waska, H., Kwon, E., Suryaputra, I.G.N., Kim, G., 2012. Production, degradation, and flux of dissolved organic matter in the subterranean estuary of a large tidal flat. Marine Chemistry 142-144, 1-10.

Kim, T.H., Kwon, E., Kim, I., Lee, S.A., Kim, G., 2013. Dissolved organic matter in the subterranean estuary of a volcanic island, Jeju: Importance of dissolved organic nitrogen fluxes to the ocean. Journal of Sea Research 78, 18-24.

Koné, Y.J-M., and Borges, A.V., 2008. Dissolved inorganic carbon dynamics in the waters surrounding forested mangroves of the Ca Mau Province (Vietnam). Estuarine, Coastal and Shelf Science 77 (3), 409-421.

Koroleff, F., 1976. Determination of NH4-N. In: Grasshoff, K. (eds), Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie, pp. 127-133.

Koroleff, F., 1977. Simultaneous persulphate oxidation of phosphorus and nitrogen compounds in water. In: Grasshoff, K., Report of the Baltic Intercalibration Workshop. Annex. Interim Commission for the Protection of the Environment of the Baltic Sea, pp. 52-53.

Kostka, J.E., Luther III, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58 (7), 1701-1710.

Kristensen, E., Holmer, M., Bussarawit, N., 1991. Benthic metabolism and sulphate reduction in a southeast Asian mangrove swamp. Marine Ecology Progress Series 73, 93-103.

Kristensen, E., King, G.M., Holmer, M., Banta, G.T., Jensen, M.H., Hansen, K., Bussarawit, N., 1994. Sulfate reduction, acetate turnover and carbon metabolism in sediments of the Ao Nam Bor mangrove, Phuket, Thailand. Marine Ecology Progress Series 109, 245-255.

Kristensen, E., 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasing on the role of burrowing animals. Hydrobiologia 426, 1-24.

Kroeger, K.D., Cole, M.L., Valiela, I., 2006. Grondwater-transported dissolved organic nitrogen exports from coastal watersheds. Limnology and Oceanography 51 (5), 2248-2261.

Kroeger, K.D., and Charette, M.A., 2008. Nitrogen biogeochemistry of submarine groundwater discharge. Limnology and Oceanography 53 (3), 1025-1039.

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.

Lafon, V., De Melo Apoluceno, D., Dupuis, H., Michel, D., Howa, H., Froidefond, J.M., 2004. Morphodynamics of nearshore rhythmic sandbars in a mixed-energy environment (SW France): I. Mapping beach changes using visible satellite imagery. Estuarine, Coastal and Shelf Science 61 (2), 289-299.

Lagardère, J.P., 1966. Recherches sur la biologie et l'écologie de la

macrofaune des substrats meubles de la côte des Landes et de la côte basque. Bulletin du Centre d'Etude et de Recherche Scientifiques, Biarritz, 6, 143-209.

Lanyon, J.A., Eliot, I.G., Clarke, D.J., 1982. Groundwater-level variation during semidiurnal spring tidal cycles on a sandy beach. Australian Journal of Marine and Freshwater Research 33, 377-400.

Laruelle, G.G., Dürr, H.H., Slomp, C.P., Borges, A.V., 2010. Evaluation of sinks and sources of CO2 in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. Geophysical Research Letters 37, LI5607, doi :10.1029/2010GL043691.

Li, L., Barry, D.A., Pattiaratchi, C.B., 1997. Numerical modelling of tideinduced beach water table fluctuations. Coastal Engineering 30 (1-2), 105-123.

Li, L., Barry, D.A., 1999. Submarine groundwater discharge and associated chemical input to a coastal sea. Water Resources Research 35 (11), 3253-3259.

Libello, 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.

Lopez, P., Vidal, M., Lluch, X., Morgui, J.A., 1995. Sediment metabolism in a Transitional Continental/Marine Area: the Albufera of Majorca (Balearic Islands, Spain). Marine and Freshwater Research 46, 45-53.

# -M-

Magenheimer, F.J., 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.

Mahaut, M.L., Sibuet, M., Shirayama, Y., 1995. Weight-dependent respiration rates in deep-sea organisms. Deep-Sea Research 42, 1575-1582.

Maher, D.T., Santos, I.R, Golsby-Smith, L., Gleeson, J., Eyre, B.D., 2013. Groundwater-derived dissolved inorganic and organic carbon exports from a mangrove tidal creek: The missing mangrove carbon sink? Limnology and Oceanography 58 (2), 475-488.

Malan, D.E., and McLachlan, A., 1991. In situ benthic oxygen fluxes in a nearshore coastal marine system: a new approach to quantify the effect of wave action. Marine Ecology Progress Series 73, 69-81.

Martens, C.S., and Klump, V., 1984. Biogeochemical cycling in an organicrich coastal marine basin : 4. An organic carbon budget for sediments dominated by sulfate reduction and methanogenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 1987-2004.

Masselink, G., and Kroon, A., 2009. *Morphology* and Morphodynamics of Sandy beaches. In : Isla, F.I., Iribarne, O. (Eds.), Coastal zones and Estuaries. Encyclopedia of Life Support Systems pp 221-243.

McLachlan, A., 1983. Sandy beach ecology : A review. In : Sandy beaches as ecosystems, A. McLachlan and T. Erasmus (eds.), pp 321-380. Junk, The Hague, The Netherlands.

McLachlan, A., Eliot, I.G., Clarke, D.J., 1985. Water filtration through reflective microtidal beaches and shallow sublittoral sands and its implications for an inshore ecosystem in Western Australia. Estuarine, Coastal and Shelf Science 21, 91-104.

McLachlan, A., 1990. Dissipative beaches and macrofauna communities on exposed intertidal sands. Journal of Coastal Research 1, 57-71.

McLachlan, A., 1990. Water filtration by dissipative beaches. Limnology and Oceanography 34, 774-780.

McLachlan, A., Jaramillo, E., Donn, T.E., Wessels, F., 1993. Sandy beach macrofauna communities and their control by the physical environment: A geographical comparison. Journal of Coastal Research 15S, 27-38.

McLachlan, A., Turner, I., 1994. The interstitial environment of sandy beaches. Marine Ecology 15, 177-211.

McLachlan, A., and Jaramillo, E., 1995. Zonation on sandy beaches. An Annual Review. Oceanography and Marine Biology 33, 305-335.

McLachlan, A., and Brown, A., 2006. The ecology of sandy shores. Seconde édition, Academic Press, Californie, 373 pages.

McManus, J., 2000. Handbook of Beach and Shoreface Morphodynamics. Short, A.D. (eds). Wiley, Chichester, 379 p.

Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.N., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in sea water at atmospheric pressure. Limnology and Oceanography 18, 897-907.

Meybeck, M., 1993. Riverine transport of atmospheric carbon : sources, global typology and budget. Water, Air and Soil Pollution 70, 443-463.

Micaleff, A., and Williams, A.T., 2002. Theoretical strategy considerations for beach management. Ocean and Coastal Management 45, 261-275.

Michel, D., and Howa, H., 1994. Morphological evolution of a littoral sand bank, modelisation of its dynamics. Annals Geophysical, European Geophysical Union, Part II, 12, p.240.

Michel, D., and Howa, H., 1999. Short-term morphodynamic response of a ridge and runnel system on a mesotidal sandy beach. Journal of Coastal Research 15, 428-437.

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., Soetaert, K., 2004. The role of sediments in shelf ecosystem dynamics. In: Robinson, A.R., McCarthy, J., Rothschild, B.J. (Eds.), The Sea Volume 13.

Miyajima, T., Yamada, Y., Hanba, Y.T., Yoshii, K., Koitabashi, T., Wada, E., 1995. Determining the stable isotope ratio of total dissolved inorganic carbon in lake water by GC/C/IRMS. Limnology and Oceanography 40, 994-1000.

Mook, W.G., 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle – Principles and applications. Technical Documents in Hydrology 39 (1), UNESCO, Paris.

Moore, W.S., Large groundwater inputs to coastal waters revealed by <sup>226</sup>Ra enrichments. Nature 380, 612-614.

Moore, W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of groundwater and seawater. Marine Chemistry 65 (1-2), 111-125.

Moore, W.S., 2006. The role of submarine groundwater discharge in coastal biogeochemistry. Journal of Geochemical Exploration 88 (1-3), 389-393.

Moore, W.S., Sarmiento, J.L., Key, R.M., 2008. Submarine groundwater discharge revealed by <sup>228</sup>Ra distribution in the upper Atlantic Ocean. Nature Geosciences 1, 309-311.

Mortimer, R.J.G., Krom, M.D., Watson, P.G., Frickers, P.E., Davey, J.T., Clifton, R.J., 1999. Sediment-Water Exchange of Nutrients in the Intertidal Zone of the Humber Estuary, UK. Marine Pollution Bulletin 37 (3-7), 261-279. Mouret, A., 2009. Biogéochimie benthique: processus communs et divergences entre les sédiments littoraux et ceux des marges continentales – Comparaison entre le Bassin d'Arcachon et le Golfe de Gascogne. Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 152 pages.

Moussié, B., et Moussié, C., 1966. Nappe libre d'eau douce en équilibre dynamique sur l'eau salée dans le cas d'une presqu'île. Comptes rendus Académiques.

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.

Munilla, T., and San Vicente, C., 2005. Suprabenthic biodiversity of Catalan beaches (NW Mediterranean). Acta Oecologica 27, 81-91.

Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 42, 31-36.

-N-

Naylor, E., 1972. British marine isopods. In: Synopses of the Bristish Fauna n°3. Academic Press (London).

Nielsen, P., 1990. Tidal dynamics of the water table in beaches. Water Resources Research 26 (9), 2127-2134.

## -O-

Ogrinc, N., Faganeli, J., Pezdic, J., 2003. Determination of organic carbon mineralization in near-shore marine sediments (Gulf of Trieste, Northern Adriatic) using stable carbon isotopes. Organic Geochemistry 34, 681-692.

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.

## -P-

Pedreros, R., Howa, H., Michel, D., 1996. Application of grain-size-trend analysis for the determination of sediment transport pathways in intertidal areas. Marine Geology 135, 35-49.

Polerecky, L., Franke, U., Werner, U., Grunwald, B., De Beer, D., 2005. High spatial resolution measurements of oxygen consumption rates in permeable sediments. Limnology and Oceanography Methods 3, 75-85.

Polsenaere, P., 2011. Echanges de CO<sub>2</sub> atmosphérique dans la lagune d'Arcachon et relations avec le métabolisme intertidal. Thèse de 3eme cycle, Université Bordeaux 1, 259 pages.

Precht, E., Franke, U., Polerecky, L., Huettel, M., 2004. Oxygen dynamics in permeable sediments with wave-driven pore water exchange. Limnology and Oceanography 49, 693-705.

Precht, E., and Huettel, M., 2004. Rapid wave-driven advective pore water exchange in a permeable coastal sediment. Journal of Sea Research 51, 93-107.

Rauch, M., Denis, L., 2008. Spatio-temporal variability in benthic mineralization processes in the eastern English Channel. Biogeochemistry 89: 163-180.

Rauch, M., Denis, L., Dauvin, J.C., 2008. The effects of Phaeocystis globosa bloom on the dynamics of the mineralization processes in intertidal permeable sediment in the eastern English Channel (Wimereux, France). Marine Pollution Bulletin 56: 1284-1293.

Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In : The Sea II, John Wiley, New York, 26-27.

Reise, K., Herre, E., and Sturm, M., 1994. Biomass and abundance of macrofauna in intertidal sediments of Königshafen in the northern Wadden Sea. Helgoländer Meeresuntersuchungen, 48, 201-215.

Riedel, T., Lettmann, K., Schnetger, B., Beck, M., Brumsack, H.J., 2011. Rates of trace metal and nutrient diagenesis in an intertidal creek bank. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 134-147.

Riedl, R.J., Macmahan, E.A., 1969. High energy beaches. In : Odum, H.T., Copeland, B.J., Mcmahan, E.A. (Eds.), Coastal Ecological Systems of the United States. Federal Water Pollution Control Administration, pp. 197-269.

Riedl, R.J., Machan, R., 1972. Hydrodynamic patterns in lotic intertidal sands and their bioclimatological implications. Marine Biology 13, 179-209.

Roberts, C.M., and Hawkins, J.P., 1999. Extinction risk in the sea. Trends in Ecology an Evolution 14, 241-246.

Robinson, C., Li, L., Barry, D.A., 2007. Effect of tidal forcing on a subterranean estuary. Advances in Water Resources 30, 851-865.

Robinson, C., Brovelli, A., Barry, D.A., Li, L., 2009. Tidal influence on BTEX biodegradation in sandy coastal aquifers. Advances in Water Resources 32, 16-28.

Rocha, C., 1998. Rhythmic ammonium regeneration and flushing in intertidal sediments of the Sado estuary. Limnology and Oceanography 43, 823-831.

Rocha, C., 2008. Sandy sediments as active biogeochemical reactors: compounds cycling in the fast lane. Aquatic Microbial Ecology 53, 119-127.

Rodil, I.F., Lastra, M., Sanchez-Mata, A.G., 2006. Community structure and intertidal zonation of the macroinfauna in intermediate sandy beaches in temperate latitudes: North coast of Spain. Estuarine, Coastal and Shelf Science 67, 267-279.

Rumbold, D.G., Davis, P.W., Perretta, C., 2001. Estimating the effect of beach nourishment on *Caretta caretta* (loggerhead sea turtle) nesting. Restoration Ecology 9, 304-310.

Rush, A., Huettel, M., Forster, S., 2000. Particulate Organic Matter in Permeable Marine Sands – Dynamics in Time and Depth. Estuarine, Coastal and Shelf Science 51, 399-414.

Rush, A., Forster, S., Huettel, M., 2001. Bacteria, diatoms and detritus in an intertidal sandflat subject to advective transport across the water-sediment interface. Biogeochemistry 55, 1-27. Rush, A., Huettel, M., Wild, C., Reimers, C.E., 2006. Benthic oxygen consumption and organic matter turnover in organic-poor, permeable shelf sands. Aquatic Geochemistry 12, 1-19.

Ruttenberg, K.C., 2003. The Global Phosphorus Cycle. In: Turekian, K.K., Holland, D.J., (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsevier Publications, pp. 585-643.

Rysgaard, S., Thamdrup, B., Risgaard-Petersen, N., Fossing, H., Berg, P., Christensen, P.B., Dalsgaard, T., 1998. Seasonal carbon and nutrient mineralization in a high-Artic coastal marine sediment, Young Sound, Northeast Greenland. Marine Ecology Progress Series 175, 261-276.

-S-

Santos, I.R., Burnett, W.C., Dittmar, T., Suryaputra, IG.N.A., Chanton, J., 2009. Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 1325-1339.

Santos, I.R., Eyre, B.D., Glud, R.N., 2012. Influence of porewater advection on denitrification in carbonate sands: Evidence from repacked sediment column experiments. Geochimica et Cosmochimica Acta 96, 247-258.

Santos, I.R., Eyre, B.D., Huettel, M., 2011. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: a review. Estuarine, Coastal and Shelf Science, doi: 10.1016/j.ecss.2011.10.024.

Schlacher, T.A., Schoeman, D.S., Lastra, M., Jones, A., Dugan, J., Scapini, F., McLachlan, A., 2006. Neglected ecosystems bear the brunt of change. Ethology, Ecology and Evolution 18, 349-351.

Schlacher, T.A., Schoeman, D.S., Dugan, J., Lastra, M., Jones, A., Scapini, F., McLachlan, A., 2008. Sandy beach ecosystems: key features, management challenges, climate change impacts, and sampling issues. Marine Ecology 29, 70-90.

Schlacher, T.A., and Thompson, L., 2013. Spatial structure on oceanexposed sandy beaches : faunal zonation metrics and their variability. Marine Ecology Progress Series 478, 43-55.

Sénéchal, N., Abadie, S., Gallagher, E., MacMahan, J., Masselink, G., Michallet, H., Reniers, A., Ruessink, B., Russell, P., Sous, D., Turner, I., Ardhuin, F., Bonneton, P., Bujan, S., Capo, S., Certain, R., Pedreros, R., Garlan, T., 2011. The ECORS-Truc Vert'08 nearshore field experiment: presentation of a threedimensional morphologic system in a macro-tidal environment during consecutive extreme storm conditions. Ocean Dynamics 61, 2073-2098.

Sharp, J.H., 1993. The dissolved organic carbon controversy : an update. Oceanography 6, 45-50.

Sharp, J.H., Beauregard, A.Y., Burdige, D., Cauwet, G., Curless, S.E., Lauck, R., Nagel, K., Ogawa, H., Parker, A.E., Primm, O., Pujo-Pay, M., Savidge, W.B., Seitzinger, S., Spyres, G., Styles, R., 2004. A direct instrument comparison for measurement of total dissolved nitrogen in seawater. Marine Chemistry 84, 181-193.

Shum, K.T., Sundby, B., 1996. Organic matter processing in continental shelf sediments – the subtidal pump revisited. Marine Chemistry 53, 81-87.

Slomp, C.P., and Van Cappellen, P., 2004. Nutrients inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. Journal of Hydrology 295, 64-86.

Sobek, S., Algesten, G., Berström, A.K., Jansson M., Tranvik, L.J., 2003. The catchment and climate regulation of  $pCO_2$  in boreal lakes. Global Change Biology 9, 630-641.

Spiker, E.C., 1980. The behavior of  ${}^{14}C$  and  ${}^{13}C$  in estuarine water : effects of in situ CO<sub>2</sub> production and atmospheric exchange. Radiocarbon 22 (3), 647-654.

Spiteri, C., Regnier, P., Slomp, C.P., Charette, M.A., 2006. pH-dependent iron oxide precipitation in a subterranean estuary. Journal of Geochemical Exploration 88 (1-3 Spec. Iss.), 399-403.

Spiteri, C., Slomp, C., Tuncay, K., Meile, C., 2008. Modeling biogeochemical processes in subterranean estuaries: Effect of flow dynamics and redox conditions on submarine groundwater discharge of nutrients. Water Resource Research 44, W04701.

Spiteri, C., Slomp, C., Charette, M.A., Tuncay, K., Meile, C., 2008. Flow and nutrient dynamics in a subterranean estuary (Waquoit Bay, MA, USA): Field data and reactive transport modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 3398-3412.

Stookey, L.L., 1970. Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron. Analytical Chemistry 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., and Morgan, J., 1996. Aquatic chemistry (3<sup>rd</sup> edition). J. Wiley and Sons (eds), New York.

Swarzenski, P.W., Orem, W.H., McPherson, B.F., Baskaran, M., Wan, Y., 2006. Biogeochemical transport in the Loxahatchee River estuary, Florida: The role of submarine groundwater discharge. Marine Chemistry 101, 248-265.

Swarzenski, P.W., Izbicki, J.A., 2009. Coastal groundwater dynamics off Santa Barbara, California: Combining geochemical tracers, electromagnetic seepmeters, and electrical resistivity. Estuarine, Coastal and Shelf Science 83, 77-89.

# -T-

Taniguchi, M., Burnett, W.C., Cable, J.E., Turner, J.V., 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. Hydrological Processes 16 (11), 2115-2129.

Taniguchi, M., and Iwakawa, H., 2004. Submarine groundwater discharge in Osaka Bay, Japan. Limnology 5, 25-32.

Tissier, M., Bonneton, P., Marche, F., Chazel, F., Lannes, D., 2012. A new approach to handle wave breaking in fully non-linear Boussinesq models. Coastal Engineering 67, 54-66.

Tremoulet, A., 2007. Mesure du  $\delta^{13}$ C du DIC : mise au point et application à l'étude et la dynamique du carbone dans deux ecosystèmes contrastés. Rapport de Master 2, spécialité ENVOLH, Université Bordeaux 1. Stage realize sous la direction de G. Abril et N. Savoye.

Turner, I., 1993. Water table outcropping on macro-tidal beaches: A simulation model. Marine Geology 115, 227-238.

Turner, I., and Nielsen, P., 1997. Rapid watertable fluctuations within the beachface: implications for swash zone sediment mobility? Coastal Engineering 32, 45-59.

Turner, I., and Masselink, G., 1998. Swash infiltration – exfiltration and sediment transport. Journal of Geophysical Research 103 (C13), 30813-30824.

## -U-

Ushida, H., Takeshi, K., Ikuo, K., Masao, K., 2008. In Situ Calibration of Optode-Based Oxygen Sensors. J. Atm. Ocean. Tech. 25, 2271-2281.

## -V-

Valderrama, J.C., 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. Marine Chemistry 10, 109-122.

Vale, M., Cabral, H., Andrade, F., 2010. Distribution and structure of the upper sublittoral macrobenthic communities of Troia sand beaches (Setubal, Portugal) and their relationship with environmental factors. Journal of Environmental Monitoring 12, 964-972.

Van Cappellen, P., and 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 (3), 197-243.

Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., Van Cappellen, P., 2000. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. Applied Geochemistry 15, 785-790.

## -W-

Wendt, G.E., and McLachlan, A., 1985. Zonation and biomass of the intertidal macrofauna along a South African sandy beach. Cahiers de Biologie Marine 26, 1-14.

Werner, U., Bird, P., Wild, C., Ferdelman, T., Polerecky, L., Eickert, G., Jonstone, R., Hoegh-Guldberg, O., De Beer, D., 2006. Spatial patterns of aerobic and anaerobic mineralization rates and oxygen penetration dynamics in coral reef sediments. Marine Ecology Progress Series 309, 93-105.

Wilson, A. M., Gardner, L. R., 2006. Tidally driven groundwater flow and solute exchange in a marsh: Numerical simulations. Water Resources Research 42. doi: 10.1029/2005WR004302.

Windom, H., and Niencheski, F., 2003. Biogeochemical processes in a freshwater-seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. Marine Chemistry 83, 121-130.

Wollast, R., 1991. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources, and sinks. In: Mantoura, R.F.C., Martin, J.M., and Wollast, R., (Eds), Ocean Margin Processes in Global Change, 469 pages.

Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cyclein the coastal and in open ocean. In: The Sea: the global coastal ocean, Wiley and Sun, 213-252.

Wood, E.D., 1967. Determination of nitrate in seawater by cadmiumcopper reduction to nitrite. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 47, 23-31.

Wright, L.D., and Short, A.D., 1984. Morphodynamic variability of surf zone and beaches: a synthesis. Marine Geology 56, 93-118.

# -X-

Xin, P., Robinson, C., Li, L., Barry, D.A., Bakhtyar, R., 2010. Effects of wave forcing on a subterranean estuary. Water Resources Research 46. doi:10.1029/2010WR009632.

## -Z-

Zektzer, I.S., Ivanov, V.A, Meskheteli, A.V., 1973. The problem of direct groundwater discharge to the seas. Journal of Hydrology 20 (1), 1-36.

Zetsche, E., Bulling, M.T., Witte, U., 2012. Permeability of intertidal sandflats: Impacts of temporal variability on sediment metabolism. Continental Shelf Research 42, 41-50.

Ziebis, W., Huettel, M., Forster, S., 1996. Impact of biogenic sediment topography on oxygen fluxes in permeable seabeds. Marine Ecology Progress Series 140, 227-237.
# ANNEXES

# Annexe 1

# Les méthodes d'analyse (modifié d'après Mouret, 2009 et Canton, 2009)

# Table des matières

| 1. Les composés dissous                      |     |
|--|-----|
| 1.1. Les phosphates                          |     |
| 1.2. Le fer dissous                          |     |
| 1.3. La silice dissoute                      | 223 |
| 1.4. Les nitrites                            |     |
| 1.5. Nitrates + Nitrites                     |     |
| 1.6. Ammonium par colorimétrie               |     |
| 1.7. Alcalinité totale                       |     |
| 1.8. Le Carbone Organique Dissous            |     |
| 1.9. Azote et Phosphore Organiques Dissous   | 231 |
| 1.10. Le $\delta^{13}$ C du DIC              | 233 |
| 2. Analyses sur la fraction solide           | 237 |
| 2.1. Extraction acétone de la chlorophylle a | 237 |
| 2.2. Le Carbone Organique Particulaire (COP) |     |
| 2.3. Attaque HCl.                            | 239 |
| 2.4. Calcimétrie                             |     |
|  |     |

# 1. Les composés dissous

## 1.1. Les phosphates (Murphy and Riley, 1962)

<u>Principe</u>: en milieu acide et en présence d'antimoine, les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe devenant bleu au contact d'acide ascorbique. L'intensité du bleu ainsi formé est proportionnelle à la concentration en phosphates de la solution et est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 5%.

#### <u>Réactifs :</u>

(1) Solution de molybdate d'ammonium Dissoudre à chaud (50°C) 15 g de molybdate d'ammonium dans 500 mL d'eau milli-Q. A conserver à l'abri de la lumière.

(2) Solution d'acide sulfurique 2,5 M

Verser, par petits incréments, 140 mL d'acide sulfurique pur (97%) dans 900 mL d'eau milli-Q.



Cette réaction est fortement exothermique : réaliser le mélange (sous hotte avec gants et lunettes de protection, comme pour toutes les manipulations d'acide) dans une bassine remplie d'eau et de pains de glace.

(3) Solution d'oxytartre de potassium et d'antimoine Dissoudre à froid 0,68 g de K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> dans 500 mL d'eau milli-Q.

(4) Solution d'acide ascorbique

Dissoudre à froid 1,08 g d'acide ascorbique dans 10 mL d'eau milli-Q.

Le réactif final, noté RF, est un mélange des solutions (1), (2), (3) et (4), dans les proportions suivantes :



Les solutions (1), (2) et (3) étant stables, elles peuvent être mélangées au préalable, formant la solution appelée MSA, pouvant être stockée au frais durant plusieurs mois. La solution (4) en revanche est instable : elle doit être préparée le jour-même du dosage et ajoutée au MSA au dernier moment.

#### Dosage:

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable. Les étalons sont des solutions dont la concentration en phosphates est connue. Ils sont conçus par dilution d'une solution « stock » très concentrée en phosphates avec une solution dépourvue de phosphates et de même matrice que les échantillons à analyser (exemple : eau milli-Q pour les échantillons d'eau douce ; eau de mer blanche pour les échantillons marins). Généralement, les phosphates sont dosés sur les échantillons acidifiés au  $HNO_3$ : les étalons doivent alors être acidifiés de manière similaire.

La solution stock utilisée, de concentration 5 mM, est obtenue en dissolvant 0,6807 g de  $\rm KH_2PO_4$  dans 1L d'eau milli-Q.

Les étalons ont des concentrations comprises entre 0  $\mu M$  (blanc) et 20  $\mu M,$  valeur limite de la gamme de linéarité concentration vs. coloration.

Le mélange étalon ou échantillon – réactif se fait dans une cuve pour spectrophotomètre de la manière suivante :

- 50 μL de réactif final RF
- 500 μL d'étalon ou d'échantillon

Pour des échantillons ayant de faibles concentrations en phosphates, il est conseillé d'utiliser une cuve pour spectrophotomètre ayant un trajet optique de 5 cm. Le mélange étalon/ échantillon - réactif se fait alors dans des tubes en plastique et dans les proportions suivantes :

- 600 µL de réactif final RF
- 6 mL d'étalon ou d'échantillon

Après 5 minutes d'attente, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 885 nm. Les concentrations des échantillons sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage obtenue avec les valeurs d'absorbance des étalons.

#### 1.2. Le fer dissous (Stookey, 1970)

<u>Principe</u>: en milieu tamponné neutre (4 < pH < 9), l'ion Fe<sup>2+</sup> réagit avec la ferrozine pour former un complexe stable violet. Les eaux destinées à l'analyse du fer dissous sont acidifiées afin de maintenir les ions ferreux sous forme dissoute. Une partie de ces ions réduits peut toutefois être oxydée en Fe<sup>3+</sup>, qui est sous forme dissoute en milieu acide. De l'acide ascorbique est donc utilisé lors du dosage pour réduire les ions ferriques en ions ferreux (Viollier et al., 2000). Le pourcentage d'erreur de cette méthode est d'environ 5%.

#### <u>Réactifs :</u>

(1) Solution d'acétate d'ammonium Dissoudre à froid 38,54 g d'acétate d'ammonium dans 100 mL d'eau milli-Q.

(2) Solution de ferrozine

Dissoudre à froid 0,514 g de ferrozine dans 100 mL d'eau milli-Q.

#### (3) Solution d'acide ascorbique

Dissoudre à froid 1,08 g d'acide ascorbique dans 10 mL d'eau milli-Q.

Le réactif final, noté RF, est le mélange, en proportions égales (50/50) des solutions (1) et (2). Stable, il peut se stocker au frais plusieurs mois tandis que la solution (4) doit être préparée le jour du dosage.

#### Dosage:

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable.

La solution stock utilisée, de concentration 200 ppm, est obtenue par la méthode suivante :

- préparer le mélange suivant : 25 mL d'eau milli-Q et 10 mL d'acide sulfurique pur
- ajouter 0,702 g de Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- compléter à 500 mL d'eau milli-Q

Les étalons ont des concentrations comprises entre 0 ppm (blanc) et 15 ppm, valeur limite de la gamme de linéarité concentration vs. coloration. Dans une cuve pour spectrophotomètre, on ajoute :

- $50 \,\mu\text{L}$  de solution (4)
- 500 μL d'étalon ou d'échantillon
- 1 mL de réactif final RF

Après 5 minutes d'attente, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à 562 nm. Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage.

# 1.3. La silice dissoute (Mullin and Riley, 1955; Strickland and Parsons, 1972)

<u>Principe</u>: une solution d'heptamolybdate forme avec la silice dissoute (acide silicique) un complexe silicomolybdique donnant une coloration bleue intense après réduction. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 15%.

#### <u>Réactifs :</u>

#### (1) Solution d'heptamolybdate

Dissoudre à chaud (50°C) 12,67 g de (NH<sub>4</sub>)6Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 4H<sub>2</sub>O dans 100 mL d'eau milli-Q. Mélanger ensuite avec 100 mL d'acide sulfurique à 4,5 M (obtenus en mélangeant, par petits incréments, 25 mL d'acide sulfurique pur dans 75 mL d'eau milli-Q). Cette solution peut être stockée au frais pendant plusieurs mois.



Cette réaction est fortement exothermique : réaliser le mélange (sous hotte avec gants et lunettes de protection, comme pour toutes les manipulations d'acide) dans une bassine remplie d'eau et de pains de glace.

#### (2) Solution d'acide oxalique

Dissoudre à froid 1 g de  $C_6H_2O_4$ ,  $2H_2O$  dans 10 mL d'eau milli-Q. Cette solution est instable et doit être préparée le jour du dosage.

#### (3) Solution d'acide ascorbique

Dissoudre à froid 280 mg d'acide ascorbique dans 10 mL d'eau milli-Q. Cette solution est instable et doit être préparée le jour du dosage.



Ne pas utiliser de matériel en verre (contamination).

#### Dosage:

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable.

Les étalons ont des concentrations comprises entre 0  $\mu$ M (blanc) et 150  $\mu$ M, valeur limite de la gamme de linéarité concentration vs. coloration. Dans une cuve pour spectrophotomètre, on ajoute :

- $20 \,\mu\text{L}$  de solution (1)
- 500 µL d'étalon ou d'échantillon
- mélange et 15 minutes d'attente
- $20 \ \mu L$  de solution (2)
- mélange
- $10 \,\mu\text{L}$  de solution (3)
- mélange et 30 minutes d'attente

L'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 810 nm. Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage.

## 1.4. Les nitrites (Strickland and Parsons, 1972)

<u>Principe</u>: en milieu acide (pH < 2), les ions nitrites forment de l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> qui réagit avec la sulfanilamide pour former un complexe diazoïque. En présence de N-Naphtyl-1-éthylènediamine, ce complexe devient rose. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration en nitrites de la solution. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 5%.

#### <u>Réactifs</u>:

(1) Solution de sulfanilamide

Dissoudre à froid 2,5 g de sulfanilamide avec 13 mL d'HCl concentré et 250 mL d'eau milli-Q.



Effectuer le mélange eau-acide au préalable (sous hotte et avec gants et lunettes de protection). Veiller à mettre l'acide dans l'eau et non l'inverse (risque de projections). (2) Solution de N-Naphtyl-1-éthylènediamine

Dissoudre à froid autant de mg de N-Naphtyl-1-éthylènediamine que de mL d'eau milli-Q. Cette solution est instable et doit être préparée le jour du dosage.

<u>Dosage</u>:

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable.

La solution stock utilisée, de concentration 1 mM, est obtenue en dissolvant 35 mg de NaNO<sub>2</sub> dans 500 mL d'eau milli-Q.

Les étalons ont des concentrations comprises entre 0  $\mu$ M (blanc) et 20  $\mu$ M.

Le mélange étalon ou échantillon – réactif se fait dans une cuve pour spectrophotomètre de la manière suivante :

- $10 \,\mu\text{L}$  de solution (1)
- 500 µL d'étalon ou d'échantillon
- mélange et 8 minutes d'attente
- $10 \ \mu L$  de solution (2)
- mélange et 15 minutes d'attente

L'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 543 nm. Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage.

#### 1.5. Nitrates + Nitrites (Wood, 1967; Anderson, 1979)

<u>Principe</u>: la méthode utilisée est celle de l'injection en flux continu (FIA pour Flow Injection Analysis). L'échantillon, tamponné par une solution de chlorure d'ammonium, passe dans une colonne de cadmium traitée au cuivre qui sert à réduire les nitrates en nitrites. C'est donc la somme des nitrites initialement présents dans l'échantillon et des nitrites formés par la réduction des nitrates qui est mesurée. Les réactifs utilisés sont les mêmes que pour le dosage classique des nitrites (section précédente). Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 5%.

Schéma du circuit de circulation :



Préparation d'une colonne de cadmium :

Mettre les grains de cadmium dans un petit flacon.

Verser du HCl 2N (86 mL d'HCl concentré dans 500 mL d'eau milli-Q) et mélanger. Vider et re-remplir le flacon d'HCl 2N plusieurs fois (2 ou 3), en veillant à ce que les grains de cadmium ne soient jamais en contact avec l'air.

De la même façon, rincer 2 ou 3 fois à l'eau milli-Q.

Rincer 2 ou 3 fois au sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>, 1 g dans 50 mL d'eau milli-Q).

Enfin, rincer au  $NH_4Cl$  (10 g dans 1L d'eau milli-Q), qui constituera la solution de stockage des grains de cadmium.

Prendre un petit tuyau en plastique souple (longueur environ 10 cm ; diamètre environ 3 mm) et boucher l'une de ses extrémités avec de la laine de verre fine. Fixer un robinet sur cette extrémité et remplir le tuyau de NH<sub>4</sub>Cl. Quand il n'y a plus aucune bulle d'air dans le système, fermer le robinet.

Remplir une seringue de 10 mL de NH<sub>4</sub>Cl, sans bulle d'air, et aspirer des grains de cadmium. Fixer ensuite l'embout de la seringue sur l'extrémité libre du tuyau et tapoter pour faire tomber les grains de cadmium dans le système. Faire cela plusieurs fois, jusqu'à ce que le tuyau soit rempli aux deux tiers environ.

Mettre de la laine de verre fine à l'extrémité libre du tuyau et ajouter du  $NH_4Cl$  pour chasser les bulles d'air présentes. Enfin, fermer la colonne de cadmium en mettant un connecteur plastique à chaque extrémité du tuyau souple.

#### Réactifs :

(1) Solution de sulfanilamide

Dissoudre à froid 2,5 g de sulfanilamide avec 13 mL d'HCl concentré et 250 mL d'eau milli-Q.



Effectuer le mélange eau-acide au préalable (sous hotte et avec gants et lunettes de protection). Veiller à mettre l'acide dans l'eau et non l'inverse (risque de projections).

(2) Solution de N-Naphtyl-1-éthylènediamine

Dissoudre à froid autant de mg de N-Naphtyl-1-éthylènediamine que de mL d'eau milli-Q. Cette solution est instable et doit être préparée le jour du dosage.

(3) Solution de chlorure d'ammonium Dissoudre à froid 10 g de NH<sub>4</sub>Cl dans 1L d'eau milli-Q.

#### Dosage:

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable.

La solution stock utilisée, de concentration 5 mM, est obtenue en dissolvant 252,8 g de KNO $_3$  dans 500 mL d'eau milli-Q.

L'échantillon ou l'étalon est injecté dans une boucle, préalablement rincée avec l'échantillon ou l'étalon, et qui est connectée au circuit de circulation via un système de valves. L'absorbance est mesurée en continu par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 543 nm. Les absorbances maximales sont relevées, et l'écart de ces valeurs avec la ligne de base (circulation des réactifs uniquement) permet de déterminer les concentrations à partir de la courbe d'étalonnage.

# 1.6. Ammonium par colorimétrie (Koroleff, 1976)

<u>Principe</u>: en milieu légèrement basique, l'ammonium forme une monochloramine avec l'acide dichlorocyanurique. Cette dernière réagit avec le phénol pour former un composé de couleur bleu d'indo-phénol dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en ammonium. La réaction est accélérée par le nitroprussiate. Le pourcentage d'erreur de cette méthode, adaptée aux faibles concentrations en ammonium, est inférieur à 5%.

#### <u>Réactifs :</u>

(1) Solution de phénol-nitroprussiate

Dissoudre à froid 3,5 g de phénol et 40 mg de nitroprussiate de sodium dans 100 mL d'eau milli-Q. Ce réactif peut être stocké quelques semaines au frais et à l'abri de la lumière.



Vu la dangerosité du phénol, il est obligatoire de la manipuler sous hotte, avec gants, lunettes et masque de protection.

(2) Solution de dichlorocyanurate

Dissoudre à froid 28 g de citrate trisodique, 500 mg de dichlorocyanurate et 2,2 g de soude dans 100 mL d'eau milli-Q. Ce réactif se conserve au frais pendant 1 à 2 mois.

Pour les eaux douces, la quantité de sou de doit être abaissée à 1,4 g pour 100 mL de réactif.

<u>Dosage</u>:

Une gamme d'étalonnage doit être réalisée au préalable.

La solution stock utilisée, de concentration 10 mM, est obtenue en dissolvant 660,5 mg de  $\rm (NH_4)_2SO_4$  dans 1 L d'eau milli-Q.

Les étalons ont des concentrations comprises entre 0  $\mu$ M (blanc) et 20  $\mu$ M.

Le mélange étalon ou échantillon – réactif se fait dans une cuve pour spectrophotomètre de la manière suivante :

- $60 \,\mu\text{L}$  de solution (1)
- 2 mL d'étalon ou d'échantillon
- $60 \,\mu\text{L}$  de solution (2)

Après 8h d'attente à l'obscurité, l'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 630 nm. Les concentrations sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage.

# 1.7. Alcalinité totale

<u>Principe</u> : la mesure est réalisée par titration avec un acide fort (HCl). L'acide est progressivement ajouté jusqu'à la neutralisation complète des espèces alcalines. Le pH est mesuré en continu : il s'agit en effet du paramètre qui permet de déterminer l'équivalence, i.e. le moment précis où la neutralisation des alcalins a lieu. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 1%.

#### Préparation du titrateur (Metrohm 794 Basic Titrino):

Vérifier les différents branchements : titrateur-ordinateur et clavier alphanumérique-titrateur.

Vérifier que l'électrode de température est bien branchée au titrateur, au niveau des deux prises « jack » arrière, Pt100 et Pt1000.

Vérifier que le bloc pompe est bien enclenché sur le titrateur (rail coulissant).

Vérifier que l'électrode pH est bien branchée au titrateur (prise IND1). Cette électrode doit être toujours remplie de solution KCl. Elle doit également être conservée dans cette solution. La bague en caoutchouc au sommet de l'électrode doit être ouverte lors des mesures (équilibration avec la pression atmosphérique) mais fermée lors du stockage pour limiter l'évaporation de la solution de KCl.

Vérifier que la vitesse du piston est bien réglée sur 10 (valeur maximale) au niveau du bouton à droite sur le devant du bloc système.

Rincer les électrodes à l'eau déionisée et les sécher en tamponnant légèrement avec un sopalin (ne pas frotter pour éviter l'électricité statique).

Allumer le titrateur (interrupteur en bas à gauche à l'arrière) et l'ordinateur.

Appuyer plusieurs fois sur la touche « DOS » pour vider la réserve d'acide puis sur « STOP/FILL » pour remplir le cylindre (rinçage du système).

Vérifier qu'il n'y a pas de bulles d'air dans le système (réserve d'acide et tuyaux). Sinon, purger à l'aide de la commande du piston (DOS et STOP/FILL) jusqu'à l'élimination des bulles.

#### Calibration de la sonde pH:

Appuyer plusieurs fois sur la touche « Mode » du clavier alphanumérique jusqu'à l'affichage de la mention « CAL » sur l'écran du titrateur. Tremper ensuite les électrodes dans la première solution de calibration (pH = 4,01), allumer l'agitateur puis appuyer sur « ENTER » puis « START » (clavier alphanumérique) pour lancer la mesure du pH. Rentrer la valeur de la solution pH à l'aide du clavier numérique puis appuyer sur « ENTER ». Eteindre l'agitateur, retirer l'électrode de la solution tampon, la rincer et la sécher puis la tremper dans la deuxième solution de calibration (pH = 7,00). Enclencher à nouveau l'agitateur. Rentrer la valeur de la solution pH puis appuyer sur « ENTER ». L'écran affiche alors les caractéristiques de la courbe d'étalonnage.

Vérifier la validité de la calibration en mesurant le pH des deux solutions tampons. Pour cela, appuyer plusieurs fois sur la touche « Mode » jusqu'à l'affichage de la mention « MEAS ». Faire « ENTER » puis « START ». La valeur de pH mesurée s'affiche sur l'écran du titrateur. Faire STOP pour arrêter la mesure. Une fois la sonde pH calibrée, commencer la titration.

### <u>Titration</u>:

Ouvrir le logiciel Tinet 2.5 sur l'ordinateur. Pour configurer les paramètres de la titration, entrer dans le menu « Méthodes ». Sélectionner Talk et indiquer le volume initial d'acide injecté (avant la titration) et le temps de pause requis entre cet ajout et le premier incrément d'acide de la titration. Dans notre cas, le volume initial a été fixé à 600  $\mu$ L et le temps de pause à 5 minutes. Cela permet en effet d'atteindre un pH proche de 6 au début de la titration et de concentrer la mesure sur le virage du pH correspondant à l'équivalence (généralement autour d'un pH de 4,3). La pause de 5 minutes permet le dégazage du CO<sub>2</sub> en excès formé lors de l'ajout initial d'acide, cet excès se traduisant par un biais sur les valeurs de pH. On observe suite à l'ajout initial d'acide une forte diminution du pH, due à la présence de l'acide mais également au CO<sub>2</sub> en excès dans l'échantillon, puis le pH remonte légèrement lors que ce CO<sub>2</sub> dégaze. Au bout de 5 minutes, le pH est stable et la titration peut commencer.

Si des changements sont effectués dans l'onglet « Méthodes », il faut aller dans fichier et faire « sauvegarder » pour que les changements soient effectifs pour les titrations suivantes.

Revenir au menu général et sélectionner le menu « Titration ».

Tarer la balance avec un petit bécher en verre, y verser environ 50 mL d'échantillon et peser à nouveau. Mettre l'échantillon à agiter et y tremper les électrodes. Veiller à ce qu'il n'y ait pas de gouttes sur les parois internes et externes du bécher (ce volume d'eau serait pesé mais non titré, d'où une erreur sur le résultat final). Cliquer sur START, icone rouge en haut de la page d'accueil du logiciel de titration. Une fenêtre s'affiche pour rappeler les paramètres à remplir sur le logiciel de titration, à savoir le nom de l'échantillon et son poids. Les paramètres IND2 et IND3 ne sont pas utilisés pour la titration et il n'y a pas besoin de remplir les cases correspondantes.

Appuyer sur F9 pour commencer la titration. Des incréments d'acide se font alors, de quantités variables selon les différences de pH mesurées. De même, la durée entre deux incréments d'acide varie selon les mesures : l'incrément suivant a lieu lorsque le pH est stable ou passé un délai préalablement fixé par l'utilisateur dans l'onglet « Méthodes ».

La mesure de pH s'arrête automatiquement lorsque des valeurs inférieures à 2,8 sont atteintes.

Le logiciel applique alors la fonction de Gran pour déterminer le point d'équivalence et calculer la valeur de l'alcalinité totale, définie comme suit :

Talk = [volume équivalent \*titre de l'acide (0,1)\*1000] / volume d'échantillon

Rincer et sécher les électrodes, placer un nouvel échantillon sur l'agitateur et lancer une nouvelle mesure.



Les mesures de pH sont sensibles aux variations thermiques : les échantillons et l'HCl doivent être à la température ambiante de la pièce avant de commencer les mesures.



Tester la reproductibilité des mesures sur des échantillons d'eau du robinet (2 ou 3) avant de commencer les mesures.

## 1.8. Le Carbone Organique Dissous (DOC)

<u>Principe</u>: l'analyse du DOC suit le principe de l'oxydation thermique. L'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue dans l'analyseur Shimadzu TOC 500. Il est introduit dans un tube chauffé à 680°C contenant un catalyseur. Ce dernier agit comme un oxydant et les composés de combustion et de dégradation sont transformés en CO2, analysé par détection infrarouge et quantifié à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

#### Préparation du matériel de prélèvement :

Des filtres GFF de 25 mm de diamètre et de porosité 0,7  $\mu m$  sont brûlés au four à 500°C durant 6h.

Après un premier rinçage à l'eau du robinet, la verrerie utilisée pour prélever et stocker les échantillons est nettoyée avec un détergent RBS dilué avec de l'eau bouillante (50 mL de détergent pur dans 1L d'eau du robinet bouillante).

Laisser tremper 15 minutes puis rincer 3 fois à l'eau du robinet et 3 fois à l'eau milli-Q.

Mettre à sécher à l'étuve pendant environ 1h puis emballer la verrerie dans du papier aluminium et faire brûler au four à 500°C pendant une nuit.

Les seringues de filtration ne sont pas nettoyées au détergent ni passées au four mais rincées une dizaine de fois à l'eau milli-Q et séchées à l'étuve.

#### Prélèvement sur le terrain :

Rincer la bouteille de prélèvement 2 ou 3 fois avec l'eau à échantillonner puis prélever l'échantillon en évitant tout contact entre la peau et l'eau prélevée.

Disposer un filtre GFF préalablement brûlé sur un dispositif métallique. Prélever l'échantillon placé dans la bouteille de prélèvement avec une seringue en verre puis placer le dispositif métallique contenant le filtre sur l'embout de la seringue. Rincer le filtre avec quelques gouttes d'échantillon puis filtrer le volume total de la seringue en plaçant le filtrat dans un flacon en verre préalablement nettoyé (voir section précédente).

Ajouter 50 µL d'HCl concentré à l'échantillon (volume d'environ 20-30 mL) afin d'éviter la dégradation du DOC et éliminer les ions carbonates et bicarbonates. Conserver les échantillons au réfrigérateur.

<u>Dosage</u>:

Le tube à combustion de l'analyseur est rempli d'un catalyseur et chauffé à  $680^{\circ}$ C. De l'oxygène pur passe dans ce tube, à un débit de 150 mL par minute. Quelques microlitres d'échantillon sont injectés automatiquement par l'appareil au travers du tube à catalyse : tout le DOC est alors transformé en monoxyde carbone puis en CO<sub>2</sub> au contact de l'oxygène et d'un catalyseur de platine.

Le  $CO_2$  produit passe ensuite dans une cellule de mesure infrarouge, où il génère un pic d'intensité d'une aire proportionnelle à la concentration en DOC de l'échantillon. Grâce à un étalonnage préalable, l'appareil convertit la valeur de l'aire en concentration de DOC en mg/L.

Les étalons sont préparés à partir d'une solution stock de concentration 1 g/L, obtenue en dissolvant 1,063 g d'hydrogénophtalate de potassium  $C_6H_4(COOK)$ , (COOH) dans 500 mL d'eau milli-Q.



Le chlore empêchant le bon fonctionnement de l'appareil, un piège à halogène est mis en place dans le circuit pour les mesures réalisées sur les échantillons d'eau de mer.

Il est en outre recommandé d'intercaler 3 ou 4 blancs entre deux échantillons salés.

1.9. Azote et Phosphore Organiques Dissous (DON et DOP; Valderrama, 1981)

<u>Principe</u>: le DON et le DOP sont simultanément oxydés jusqu'à leur plus fort degré d'oxydation, i.e. en nitrates et en phosphates. En présence de persulfate, le DON est oxydé en milieu basique tandis que le DOP est oxydé en milieu acide : le pH de la solution d'attaque doit donc évoluer au cours de la réaction. Il passe ainsi d'une valeur basique au début de la réaction (présence de soude dans le réactif) à une valeur acide en fin de réaction. Cette diminution du pH est liée à la formation d'acide sulfurique à partir du persulfate. Les produits d'oxydation (nitrates et phosphates) sont ensuite dosés suivant les méthodes classiques décrites ci-dessus.

#### <u>Réactifs :</u>

Pour 100 mL de réactif, dissoudre 6 g de persulfate et 3 g d'acide borique dans 28 mL de soude à 60 g/L puis compléter à 100 mL avec de l'eau milli-Q.



Très instable, ce réactif doit être préparé au tout dernier moment, lorsque les échantillons sont prêts et que l'eau de l'autoclave est chaude.



La préparation de la soude à 60 g/L est une réaction fortement exothermique : effectuer cette manipulation sous la hotte, avec gants et lunettes de protection (comme pour toute manipulation de solvant), dans une bassine contenant de l'eau froide et des pains de glace, et en diluant les pastilles de soude petit à petit dans l'eau milli-Q

#### Dosage:

Une gamme d'étalonnage multi-étalons doit être préparée, contenant nitrate (solution stock à 5 mM), ammonium (solution stock à 10 mM) et phosphate (solution stock à 1 mM), en veillant à ne pas dépasser 50  $\mu$ M d'azote oxydable, valeur seuil de validité de la mesure. Pour des échantillons d'eau de mer, utiliser de l'eau de mer artificielle (31 g de NaCl + 4,2 g de MgSO<sub>4</sub> + 193 mg de NaHCO<sub>3</sub>) pour constituer les étalons.

Les étalons sont réalisés de la manière suivante :

|              | Concentration<br>des étalons en N<br>total et P total | Concentration<br>en NO <sup>3<sup>-</sup></sup> et<br>volume de<br>solution stock | Concentration<br>en NH4 <sup>+</sup> et<br>volume de<br>solution stock | Concentration<br>en DIP et<br>volume de<br>solution stock |
|--------------|---|---|--|---|
|              |   | nécessaire  | nécessaire   | nécessaire  |
|              | N 50 $\mu$ M  | $10 \ \mu M$  | $40 \ \mu M$   | $5~\mu M$   |
|              | $P 5 \mu M$   | $200 \ \mu L$   | $400 \ \mu L$  | $500~\mu L$   |
| e,           |   |   |  |   |
| d d d d      | N 40 $\mu$ M  | $8 \ \mu M$   | $32 \ \mu M$   | $4 \ \mu M$   |
| sələ<br>10 r | $P 4 \mu M$   | $160 \ \mu L$   | $320 \ \mu L$  | $400 \ \mu L$   |
| Fic<br>10    |   |   |  |   |
| ,            | $ m N~25~\mu M$                                       | $5~\mu\mathrm{M}$   | $20 \ \mu M$   | $2,5 \ \mu M$   |
|              | Ρ2,5 μΜ   | $100 \ \mu L$   | $200 \ \mu L$  | $250~\mu\mathrm{L}$                                       |
|              |   |   |  |   |
|              | N 10 $\mu$ M  | $2~\mu\mathrm{M}$   | $8 \ \mu M$  | $1 \ \mu M$   |
|              | $P 1 \mu M$   | 100 μL  | $200 \ \mu L$  | $250~\mu{ m L}$   |
|              |   | 4 14  |  |   |
| de<br>L      | Ν 5 μΜ  |   | $4 \mu M$  | $0,5 \mu\mathrm{M}$                                       |
| es<br>m      | Ρ0,5 μΜ   | dilution par 2 de   | dilution par 2 de  | dilution par 2 de   |
| riold<br>250 |   | l'étalon précédent  | l'étalon précédent   | l'étalon précédent  |
| H ,          | Ν1μΜ  | $0,2~\mu M$   | 0,8 µM   | 0,1 μM  |
|              | P 0.1 uM  | dilution par 10 de  | dilution par 10 de   | dilution par 10 de  |
|              | ,   | l'étalon N 10   | l'étalon N 10  | l'étalon N 10   |
|              | Blanc   | 0 μM  | 0 µM   | 0 μΜ  |
|              |   | 0 μL  | 0 μL   | 0 µL  |

Dans des flacons en pyrex, on ajoute :

- 25 mL d'étalon et 3,125 mL de réactif

ou

- 8 mL d'échantillon et 1 mL de réactif

Les flacons sont ensuite hermétiquement fermés et placés dans un autoclave (déjà à température) à 120°C pendant 30 minutes.



Les flacons ne doivent pas être en contact avec l'eau de l'autoclave : les placer sur un tamis pour les surélever légèrement.

Les échantillons sont ensuite analysés selon les protocoles classiques de dosage des nitrates et des phosphates. Pour l'azote toutefois, la solution de NH<sub>4</sub>Cl à 10 g/L est remplacée par une solution à 100 g/L pour tamponner l'acidité de la matrice.

Les valeurs ainsi obtenues correspondent aux quantités d'azote total dissous et de phosphore total dissous présent dans l'échantillon. Pour accéder aux concentrations en DON et DOP, il faut soustraire à ces valeurs les concentrations en nitrates, nitrites, ammonium et phosphates de l'échantillon, connues par la réalisation des dosages correspondants sur d'autres aliquots.

### 1.10. Le $\delta^{13}C$ du DIC

<u>Principe</u>: la mesure du  $\delta^{13}$ C du DIC se fait à partir d'une méthode développée au laboratoire EPOC par G. Abril, adaptée de la méthode de Gillikin and Bouillon (2007). Il s'agit de convertir le DIC présent dans l'échantillon en CO<sub>2</sub> puis de mesurer le rapport isotopique de ce CO<sub>2</sub> à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un analyseur élémentaire Isoprime. Pour récupérer ce CO<sub>2</sub> et pouvoir l'injecter dans l'analyseur, un volume de tête, ou « headspace », d'hélium est crée dans les fioles étanches contenant les échantillons.

#### Prélèvement sur le terrain :

Récupérer de l'eau grâce au préleveur (Fig.1), préalablement rincé avec l'eau à échantillonner, et dont on pince l'extrémité en plastique souple pour que l'échantillon ne s'écoule pas.

Ne pas hésiter à bien remplir le préleveur afin d'avoir suffisamment d'échantillon pour ne pas échantillonner ensuite la partie superficielle de l'eau récoltée, au contact avec l'atmosphère.

Attendre 1 ou 2 minutes pour que les particules grossières (grains de sable ou débris coquilliers) sédimentent dans le fond du préleveur et n'aillent pas dans le flacon de prélèvement.

Mettre le tuyau en plastique souple au fond d'un flacon de prélèvement (en verre et d'une contenance de 100 mL environ) et laisser l'eau s'écouler afin de remplir le flacon, sans faire de bulle d'air (Fig.1). Généralement, laisser déborder le flacon d'environ deux fois son volume (pour cela, compter le temps de remplissage du flacon puis laisser passer deux fois ce temps).

Attention à limiter les turbulences dans le préleveur et le flacon afin d'éviter la formation de bulles d'air et les échanges entre l'air et l'échantillon (l'air, avec une valeur de  $d^{13}C$  d'environ -7‰, peut contaminer l'échantillon, c'est pourquoi il faut limiter les échanges air-eau).

Enlever rapidement et sans faire de bulles d'air le préleveur : la surface de l'eau au sommet du flacon doit être légèrement bombée.

Mettre rapidement un septum, toujours en évitant la

formation de bulles. Pour cela, appuyer légèrement sur les bords du septum en l'enfonçant, ce qui favorise l'expulsion de l'eau excédentaire et limite la pénétration de l'air dans le flacon.

Après avoir vérifié l'absence de bulles d'air, placer une capsule métallique et sertir le flacon. (on a alors un flacon hermétique, comme en Fig.2).

Ajouter ensuite 0.3 mL de chlorure mercurique saturé dans l'échantillon afin de tuer les micro-organismes. Pour cela, retourner le flacon tête vers le bas (Fig.3) et enfoncer profondément la seringue remplie de chlorure mercurique dans le septum; puis y planter également une aiguille seule, qui elle restera en surface.



Figure 1 : Prélèvement sur le terrain

Injecter le chlorure mercurique dans le flacon. L'eau en surpression est expulsée par l'aiguille seule.

Retirer l'aiguille et la seringue en veillant à ne pas aspirer d'échantillon au passage puis agiter le flacon pour homogénéiser.

Stocker les échantillons à l'obscurité en attendant de les analyser.





Figure 2 : Flacon serti

Figure 3: échantillon mercurique

Piégeage d'un au chlorure

Préparation des échantillons avant la mesure sur le spectromètre de masse :

Prendre un flacon en verre vide, y mettre un septum et une capsule et le sertir. Planter une aiguille seule dans le septum. Relier un tuyau en plastique souple à la bouteille d'hélium et fixer une aiguille à son extrémité ; ouvrir la bouteille d'hélium (un léger flux doit sortir du tuyau) et planter l'aiguille dans le septum

du flacon en verre (Fig.4). Celui-ci se vide de son air et se remplit ainsi lentement d'hélium que l'on pourra ensuite prélever pour réaliser les « headspaces » des échantillons. Laisser le système se purger pendant environ 15 minutes.

Pendant ce temps, peser les échantillons (eau + flacon en verre + septum + capsule).

Prendre une seringue en plastique de 50 mL, y fixer une aiguille et la planter dans le septum du flacon rempli d'hélium (Fig.5). Le piston remonte avec la surpression, remplissant la seringue d'hélium. Vider le gaz pour rincer cette





dernière. Répéter cette étape trois fois, puis prélever environ 30 mL d'hélium.

Retourner le flacon contenant l'échantillon tête vers le bas et planter une aiguille prolongée d'un tuyau en plastique souple dans le septum du flacon puis placer le tuyau souple dans un récipient quelconque servant de poubelle.

Au-dessus d'une bassine, planter la seringue remplie d'hélium dans le septum tout en appuyant sur le piston (Fig.6). Injecter ainsi les 30 mL d'hélium dans le flacon en prenant garde à ne pas aspirer d'échantillon (bien maintenir le piston enfoncé; Fig.7). Environ 30 mL d'échantillon sont alors expulsés par surpression via l'aiguille seule et sont envoyés directement dans la poubelle (ce système limite les risques de projection de l'échantillon, qui contient du chlorure mercurique). Schéma synthétique Fig.8.



Figure 5 : Prélèvement de l'hélium



Appuyer le piston de la seringue sur le fond de la bassine pour avoir plus de force et injecter ainsi plus facilement la totalité de l'hélium dans le flacon.



Figure 7 : Injection de l'hélium dans l'échantillon (étape 1)



Figure 6 : Injection de l'hélium dans l'échantillon (étape 2)



Figure 8 : Schéma théorique expliquant la réalisation d'un "headspace" (rapport de M2 d'Alix Trémoulet 2007, Université Bordeaux 1) Une fois l'hélium injecté, retirer la seringue et poser le flacon, toujours tête vers le bas, sur le récipient « poubelle » afin de laisser s'écouler l'eau s'échappant du flacon par surpression via l'aiguille seule.

Bien attendre qu'il n'y ait plus de surpression (arrêt de l'écoulement – cela prend une à deux minutes-), puis retirer l'aiguille du septum, et conserver le flacon à l'horizontale.

Peser à nouveau les échantillons.

Avec une seringue, ajouter 0.3 mL d'acide phosphorique 85% à chaque échantillon (Fig.9). Rincer 3 fois la seringue lors du prélèvement de l'acide.



L'acide phosphorique étant visqueux et assez difficile à prélever, en prendre 0,9 mL (seringue remplie) et acidifier trois échantillons à la suite.

Secouer énergiquement le flacon pour homogénéiser.

Après une attente minimale de 1h30, les échantillons peuvent alors être passés au spectromètre de masse.

Stocker les échantillons dans la pièce où est le spectromètre de masse afin qu'ils soient à une température stable et homogène.



Figure 9 : Acidification des échantillons

#### Mesure sur le spectromètre de masse :

Un standard interne, constitué de 45 mg de  $Na_2CO_3$  dissous dans 3 mL d'acide phosphorique concentré (la réaction se fait dans une fiole en verre hermétique remplie d'hélium), est utilisé pour corriger les mesures réalisées. En effet, l'écart entre la valeur théorique de cet étalon, préalablement déterminée à -4,5 ‰, et la mesure effectuée le jour du dosage des échantillons permet de déterminer le facteur de correction à appliquer aux mesures.

Les mesures sur le spectromètre de masse se font par séquence de 7 injections. La première séquence est constituée uniquement d'injections du standard afin de tester la reproductibilité des mesures.

Puis les séquences suivantes sont réalisées de la façon suivante : standard -5 injections d'échantillons - standard.



Les mesures effectuées sont valables si les pics de détection donnés par le spectromètre de masse sont compris entre 2 et 8 nA.

La moyenne des données obtenues pour le standard (Ms) sur une séquence permet de calculer le facteur de correction à appliquer aux échantillons analysés durant cette séquence de mesure, à savoir :

Coeff. Correction = -4.5 ‰ - Ms

Ce coefficient de correction est ajouté à chaque valeur de  $\delta^{13}C$  des échantillons passés durant la séquence de mesure.

Les valeurs obtenues sont ensuite corrigées du fractionnement isotopique existant lors du passage de la phase liquide (DIC) à la phase gazeuse ( $CO_2$  présent dans le headspace), d'après l'équation de Miyajima et al. (1995).

$$\delta^{13}C_{DIC} = \frac{V_{headspace} \times \delta^{13}C_{mesuré} + (V_{flacon} - V_{headspace}) \times \beta \times (\beta^{13}C_{mesuré} + \varepsilon_g^{a})}{V_{headspace} + (V_{flacon} - V_{headspace}) \times \beta}$$

où  $\beta$  est le coefficient de solubilité d'Ostwald (0,955 à 21°C).

 $\epsilon$  est le fractionnement isotopique correspondant au passage de la phase liquide à la phase solide, établi de la façon suivante :  $\epsilon$  = 373/ T°K + 0,19, soit, à 21°C, une valeur de -1,07871.

 $V_{\rm bouteille}$  et  $V_{\rm headspace}$  représentent respectivement le volume interne de la bouteille d'échantillon et du headspace réalisé.

### 2. Analyses sur la fraction solide

# 2.1. Extraction acétone de la chlorophylle a (Strickland and Parsons, 1972)

<u>Principe</u>: un volume important d'eau de mer (0,5 à 3 L) est filtré sur un filtre GFF de diamètre 47 mm et de porosité 0,7 µm. Ce filtre, conservé au congélateur à -80°C, sert par la suite pour une attaque à l'acétone, au cours de laquelle la chlorophylle a présente sur le filtre est extraite et concentrée dans la solution d'attaque. Un dosage par fluorescence permet enfin de déterminer la concentration en chlorophylle a de la solution d'attaque et, in fine, la quantité de chlorophylle a présente dans le volume d'eau de mer filtrée.

#### <u>Réactifs :</u>

(1) Solution d'acétone à 90% Mélanger 450 mL d'acétone concentré et 50 mL d'eau milli-Q.

(2) Solution d'HCl 3N Mettre 25 mL d'HCl concentré dans 75 mL d'eau milli-Q.

#### Dosage:

A l'obscurité, disposer les filtres dans des tubes en verre, puis ajouter 5 mL d'acétone 90%.

Broyer le filtre avec une spatule.

Ajouter 5 mL d'acétone 90%.

Boucher les tubes en verre et les disposer au réfrigérateur pendant 24h.

Sortir les échantillons du réfrigérateur et les homogénéiser en roulant les tubes avec les paumes (comme pour un biberon).

Centrifuger les échantillons : 5 minutes à 3000 tours/minute et à une température de 4°C.

Décoller les morceaux de filtre collés aux parois du tube et les remettre en suspension dans l'acétone.

Centrifuger à nouveau pendant 10 minutes puis laisser les échantillons à température ambiante afin que leur température se stabilise.

Pendant ce temps, prendre 3 nouveaux tubes en verre et les remplir de 5 mL d'acétone à 90%. Avec ces tubes, régler le zéro sur le fluorimètre.

Calibrer le fluorimètre avec un standard solide.

Prélever 5 mL d'échantillon et les placer dans un petit tube en verre. Placer le tube dans le fluorimètre et faire la mesure de Fo, i.e. la mesure de la concentration en chlorophylle a.

Puis transvaser les 5 mL d'échantillon dans un nouveau tube, et ajouter 70  $\mu$ L d'HCl 3N. Mélanger et faire la mesure de Fa au fluorimètre, i.e., la mesure de la concentration en phéopigments.

2.2. Le Carbone Organique Particulaire (COP; Etcheber et al., 1999)

<u>Principe</u>: le COP est mesuré avec un analyseur C/S de type LECO C-S 125. Ce dosage est basé sur l'absorbance du CO<sub>2</sub> dans le spectre infrarouge, ce gaz étant formé lors de la combustion du carbone particulaire de l'échantillon. Pour les mesures de COP, les échantillons sont préalablement décarbonatés pour éliminer la partie inorganique du carbone et conserver uniquement le COP. La source infrarouge est constituée d'un filament en nichrome porté à une température approximative de 850°C. Le CO<sub>2</sub> absorbe à une longueur d'onde précise : 4,3  $\mu$ m. Des filtres placés sur les détecteurs sélectionnent cette longueur d'onde. L'énergie infrarouge est absorbée lorsque le gaz passe dans la cuve de mesure. La différence d'absorption qui est alors mesurée est proportionnelle à la teneur en CO<sub>2</sub>. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 8%.

<u>Réactifs :</u>

(1) HCl 2N Mettre 20 mL d'HCl concentré dans 100 mL d'eau milli-Q.

(2) Lecosel I

(3) Accélérateur de combustion (limaille de fer, référence : 501-077)

#### Dosage:

Environ 50 mg (ou 100 mg pour des sédiments sableux) de sédiments secs broyés (pesés exactement) sont disposés dans des creusets en céramique. La décarbonatation est alors réalisée directement dans les creusets en utilisant du HCl 2N et en les laissant 24h sur une plaque chauffante.

Avant l'analyse, deux accélérateurs de combustion (la limaille de fer et le Lecosel I) sont ajoutés avec des cuillères calibrées. Après calibration de l'appareil, les creusets sont introduits au fur et à mesure dans le four du LECO par un système de piston.

#### 2.3. Attaque HCl (Deborde et al., 2007)

<u>Principe</u>: l'attaque HCl permet la dissolution acide des métaux. Pour le fer, cette attaque n'est pas sélective et extrait un mélange d'AVS, de carbonates, d'oxyhydroxydes de fer amorphes, de monosulfures de fer et de minéraux argileux. Le pourcentage d'erreur est d'environ 10 à 15% pour les concentrations finales obtenues.

<u>Réactifs</u>:

(1) HCl 1N Mettre 5 mL d'HCl concentré dans 55 mL d'eau milli-Q.

(2) Solution de molybdate d'ammonium Dissoudre à chaud (50°C) 15 g de molybdate d'ammonium dans 500 mL d'eau milli-Q. A conserver à l'abri de la lumière.

(3) Solution d'acide sulfurique 2,5 M Verser, par petits incréments, 140 mL d'acide sulfurique pur (97%) dans 900 mL d'eau milli-Q.



Cette réaction est fortement exothermique : réaliser le mélange (sous hotte avec gants et lunettes de protection, comme pour toutes les manipulations d'acide) dans une bassine remplie d'eau et de pains de glace.

(4) Solution d'oxytartre de potassium et d'antimoine Dissoudre à froid 0,68 g de K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> dans 500 mL d'eau milli-Q.

(5) Solution d'acide ascorbique Dissoudre à froid 1,08 g d'acide ascorbique dans 10 mL d'eau milli-Q.

Le réactif final, noté RF, est un mélange des solutions (2), (3) et (4) dans les proportions suivantes :

2/5 de (2) + 2/5 de (3) + 1/5 de (4)



Les solutions (2), (3) et (4) étant stables, elles peuvent être mélangées au préalable, formant la solution appelée  $MSA_{HCl}$ , pouvant être stockée au frais durant plusieurs mois. La solution (5) en revanche est instable : elle doit être préparée le jour-même du dosage.

<u>Réalisation de l'attaque</u> :

Environ 100 mg (ou 1 g pour les sédiments sableux) de sédiment secs (pesés exactement) sont placés dans un tube dans lequel on ajoute 10 mL de solution d'attaque HCl 1N. L'attaque peut également être effectuée sur des particules récupérées par filtration, par l'attaque directe des filtres séchés et pesés.

Le tube est ensuite agité pendant 24h. Après 15 minutes de centrifugation à 4000 tours/minutes, 1 mL de surnageant est prélevé et dilué 10 fois avec de l'eau milli-Q.

Dosage du phosphore  $(P_{HCl})$ :

Le phosphore libéré lors de l'attaque peut se doser à l'aide de la méthode colorimétrique présentée précédemment (section 1.1), mais légèrement modifiée pour la matrice HCl.

La gamme d'étalonnage doit ainsi être réalisée à partir d'une matrice HCl 1:10 correspondant aux échantillons d'attaque dilués.

Dans une cuve pour spectrophotomètre, on ajoute :

- $175 \ \mu L \ de \ MSA_{HCl}$
- 1 mL d'étalon ou d'échantillon
- $100 \ \mu L \ de \ solution (5)$

L'absorbance est lue à 885 nm, comme dans la méthode classique.

#### Dosage du fer (Fe<sub>HCl</sub>):

Le fer extrait par l'attaque peut se doser selon la méthode colorimétrique présentée précédemment (section 1.2), sans modification, et avec une gamme d'étalonnage effectuée à partir d'une matrice HCl 1:10.

#### 2.4. Calcimétrie

<u>Principe</u>: la teneur en  $CaCO_3$  d'un échantillon est déterminée à l'aide d'un calcimètre Bernard. Cet appareil permet de mesurer le volume de  $CO_2$  libéré suite à l'attaque de l'échantillon par du HCl, ce volume étant proportionnel à la quantité de  $CaCO_3$  initialement présent dans l'échantillon.

#### Description de l'appareil:

Le calcimètre Bernard se compose d'une ampoule et d'un tube gradué de 100 cm<sup>3</sup> remplis d'eau, d'un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>, d'un petit tube en verre et de deux bouchons percés adaptés pour le tube gradué et l'erlenmeyer (Fig.10).



Figure 10 : Description du calcimètre Bernard

Dosage:

Peser environ 500 mg de sédiment (mesure précise) et les placer dans l'erlenmeyer.

Remplir le petit tube en verre d'HCl concentré et le placer dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pince. Boucher l'erlenmeyer (Fig.11).

Modifier la hauteur de l'ampoule de manière à ce que son niveau d'eau soit à la même hauteur que le niveau d'eau du tube gradué (Fig.12). Noter le niveau, qui correspond à la pression atmosphérique.



Figure 11 : Erlenmeyer contenant l'échantillon et le tube d'acide



Figure 12 : Mise à niveau de l'eau contenue dans l'ampoule et le tube gradué

Incliner l'erlenmeyer de façon à renverser le petit tube rempli d'acide. Il y a alors une effervescence, correspondant à la dissolution des carbonates par l'acide. Attendre la fin de l'effervescence.



*Cette réaction est exothermique : attendre que l'échantillon revienne à température ambiante pour effectuer une mesure précise.* 

La pression dans le tube gradué est alors supérieure à la pression atmosphérique et le niveau d'eau du tube gradué est inférieur au niveau d'eau dans l'ampoule. Il convient de rétablir l'équilibre avec la pression atmosphérique en descendant l'ampoule jusqu'à obtenir le même niveau d'eau dans l'ampoule et le tube gradué, comme en Fig.12. Le  $CO_2$  dégagé lors de l'attaque acide est alors à l'équilibre avec la pression atmosphérique : mesurer le niveau d'eau dans le tube gradué.

La différence entre le niveau d'eau initial et le niveau d'eau final, tous deux à l'équilibre avec la pression atmosphérique, correspond au volume de  $CO_2$  libéré lors de l'attaque acide et est proportionnelle à la quantité de carbonates présents dans l'échantillon. Le pourcentage de  $CaCO_3$  de l'échantillon est donné par un abaque prenant en compte le poids de sédiment et la température ambiante.



A la fin de la manipulation, vérifier que l'acide était bien en excès en ajoutant à nouveau de l'acide sur l'échantillon : il ne doit pas y avoir effervescence.

# Annexe 2

Détail des données biogéochimiques des eaux de mer de surface de la plage du Truc Vert acquises de Février 2011 à Novembre 2012. Liste des abréviations :

Ref. ech.  $\rightarrow$  référence de l'échantillon

T°C → température (°C)

S → salinité

 $O_2$  (%)  $\rightarrow$  saturation en oxygène dissous (%)

 $O_2$  ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en oxygène dissous, en  $\mu$ mol/L, calculée d'après les mesures in situ de saturation en oxygène dissous, température et salinité

DIP ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en phosphore inorganique dissous, en  $\mu$ mol/L

 $NO_3^- + NO_2^- (\mu M) \rightarrow$  concentration en nitrates + nitrites, en  $\mu$ mol/L

 $H_4SiO_4 (\mu M) \rightarrow concentration en silice dissoute, en \mu mol/L$ 

 $\rm NH_{4^+}\,(\mu M)$  ightarrow concentration en ammonium, en  $\mu mol/L$ 

δ¹³C-DIC (‰) → valeur du δ¹³C du carbone inorganique dissous, en ‰

DOC ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en carbone organique dissous, en  $\mu$ mol/L

DON ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en azote organique dissous, en  $\mu$ mol/L

DOP ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en phosphore organique dissous, en  $\mu$ mol/L

Chl-a ( $\mu$ g/L)  $\rightarrow$  concentration en chlorophylle-a, en  $\mu$ g/L

AT (meq/kg) → valeur de l'alcalinité totale, en milliéquivalents/kg

TCO<sub>2</sub> (mM)  $\rightarrow$  concentration en carbone inorganique dissous (CO<sub>2</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), en mmol/L

 $pCO_2$  (ppm) → pression partielle en  $CO_2$ , exprimée en parties par million (ppm), calculée à partir des valeurs d'alcalinité totale et des mesures in situ de pH, température et salinité

Remarque : Les concentrations en fer dissous et nitrites ont été déterminées sur les échantillons mais quasiment toujours nulles, elles ne sont pas montrées ici.

| Date     | Ref.<br>ech. | т∘с  | S    | pН   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | ΝН₄+<br>(μМ) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | Chl-a<br>(µg/L) | AT<br>(meq/kg) | TCO2<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |  |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|--------------|---------------|--|
| 08/02/11 | 1b           | 11,4 | 35,0 | 8,11 | 102       | 273        | 0,1         | 3,9   | 4,2            | 0,3          | 0,49                         | 89          | 11,8        | 0,6         | 0,73            | 2,312          | 2,13         | 448           |  |
|          | 17b          | 11,0 | 35,1 | 8,09 | 101       | 270        | 0,1         | 3,7   | 2,0            | 0,6          | 0,41                         | 78          | 12,8        | 0,5         | 1,00            | 2,318          | 2,14         | 471           |  |
| 22/02/11 | 1c           | 11,5 | 34,7 | 8,21 | 92        | 246        | 0,2         | 3,4   | 2,5            | 0,4          | 1,04                         | 166         | 17,7        | 0,2         | -               | 2,329          | 2,10         | 347           |  |
|          | 17c          | 11,6 | 35,1 | 8,21 | 82        | 218        | 0,1         | 3,2   | 3,9            | 0,0          | 0,69                         | 193         | 11,2        | 0,1         | 4,95            | 2,305          | 2,07         | 342           |  |
| 08/03/11 | 1d           | 10,9 | 35,4 | 8,20 | 102       | 273        | 0,1         | 0,5   | 1,3            | 3,4          | 0,51                         | 156         | 13,6        | 0,1         | 0,75            | 2,314          | 2,09         | 350           |  |
|          | 14d          | 11,2 | 35,0 | 8,18 | -         | -          | 0,3         | 1,0   | 2,7            | 0,2          | -0,06                        | 266         | 23,0        | 0,0         | 1,12            | 2,306          | 2,09         | 370           |  |
| 22/03/11 | 1 f          | 11,8 | 34,2 | 8,11 | 98        | 261        | 0,2         | 4,3   | 5,9            | 1,3          | 0,14                         | 158         | 15,0        | 0,2         | 0,44            | 2,437          | 2,25         | 478           |  |
| 05/04/11 | 1h           | 15,7 | 34,2 | 8,18 | 100       | 246        | 0,3         | 6,1   | 6,3            | 1,4          | 0,34                         | 249         | 25,9        | 0,3         | 1,47            | 2,446          | 2,20         | 412           |  |
|          | 14h          | 16,9 | 34,2 | 8,22 | 99        | 235        | 0,1         | 1,4   | 4,5            | 1,3          | 0,68                         | 260         | 23,1        | 1,9         | 2,46            | 2,451          | 2,17         | 374           |  |
| 19/04/11 | 1i           | 15,2 | 34,5 | 8,18 | 98        | 244        | 0,0         | 3,2   | 5,1            | 2,5          | 0,25                         | 248         | 18,5        | 1,0         | 1,84            | 2,474          | 2,23         | 414           |  |
|          | 16i          | -    | 34,8 | 8,15 | 96        | 235        | 0,1         | 3,8   | 4,3            | 3,0          | 0,56                         | 275         | 37,8        | 0,4         | 2,99            | 2,488          | 2,35         | 398           |  |
| 05/05/11 | 1j           | 16,3 | 35,3 | 8,18 | 96        | 229        | 0,1         | 2,3   | 2,4            | 4,6          | 0,49                         | 292         | 17,4        | 0,1         | 2,04            | 2,302          | 2,05         | 384           |  |
|          | 10j          | 17,1 | 35,4 | 8,25 | 92        | 217        | 0,1         | 0,5   | 0,2            | 0,1          | 1,02                         | 219         | 28,2        | 0,1         | 1,45            | 2,311          | 2,02         | 319           |  |
| 19/05/11 | 1k           | 14,0 | 35,4 | 8,19 | 92        | 231        | 0,1         | 0,9   | 0,2            | 0,9          | 0,39                         | 269         | 10,7        | 0,3         | 8,66            | 2,473          | 2,22         | 394           |  |
|          | 12k          | 14,2 | 35,5 | 8,24 | 92        | 232        | 0,1         | 0,6   | 0,1            | 0,1          | 0,63                         | 382         | 9,0         | 0,2         | 7,43            | 2,462          | 2,18         | 343           |  |
| 06/06/11 | 11           | 18,1 | 35,4 | 8,25 | 99        | 230        | 0,4         | 1,3   | 1,2            | 0,3          | 0,91                         | 320         | 21,5        | 0,4         | 2,52            | 2,430          | 2,12         | 339           |  |
|          | 121          | 19,7 | 35,3 | 8,21 | 97        | 217        | 0,0         | 0,0   | 2,2            | 0,5          | 0,58                         | 451         | 9,7         | 0,5         | 4,08            | 2,462          | 2,16         | 390           |  |
| 17/06/11 | 1m           | 19,3 | 35,3 | 8,30 | 96        | 219        | 0,0         | 0,7   | 2,1            | 5,9          | 0,95                         | 332         | 5,8         | 0,2         | 0,93            | 2,457          | 2,10         | 300           |  |
| 01/07/11 | 1n           | 17,7 | 35,6 | 8,09 | 97        | 227        | 0,2         | 1,2   | 2,3            | 0,0          | 0,78                         | 233         | 19,7        | 0,2         | 3,63            | 2,442          | 2,22         | 525           |  |
|          | 7n           | 19,1 | 35,5 | 8,10 | 92        | 208        | 0,2         | 1,6   | 2,9            | 2,0          | 0,70                         | 79          | 28,7        | 0,8         | 2,38            | 2,482          | 2,24         | 527           |  |
| 13/07/11 | 10           | 18,7 | 35,2 | 8,12 | 94        | 216        | 0,1         | 2,2   | 2,7            | 0,3          | 0,72                         | 143         | 13,9        | 0,3         | 2,76            | 2,438          | 2,20         | 490           |  |
|          | 80           | 18,5 | 35,2 | 8,18 | 96        | 221        | 0,3         | 2,6   | 2,2            | 0,3          | 0,49                         | 115         | 0,4         | 0,0         | 3,96            | 2,430          | 2,16         | 414           |  |
|          |              |      |      |      |           |            |             |   |                |              |                              |             |             |             |                 |                |              |               |  |

| Date     | Ref.<br>ech. | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | Ο2<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +<br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>18</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | Chl-a<br>(µg/L) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|--------------|---------------|
| 01/08/11 | 1p           | 20,4 | 35,4 | 8,10 | 94        | 207        | 0,0         | 2,2   | 2,6            | 1,3          | 0,82                         | 117         | 17,9        | 0,2         | 1,62            | 2,437          | 2,19         | 524           |
|          | 10p          | 21,6 | 35,1 | 8,11 | 72        | 157        | 0,0         | 2,4   | 3,7            | 0,9          | 0,65                         | 117         | 16,3        | 0,2         | 1,51            | 2,447          | 2,19         | 520           |
| 31/08/11 | 1q           | 20,7 | 35,4 | 8,20 | 102       | 225        | 0,0         | 0,5   | 0,0            | 0,0          | 0,99                         | 416         | 11,2        | 0,5         | 0,47            | 2,460          | 2,16         | 403           |
|          | 15q          | 21,4 | 35,4 | 8,17 | 93        | 201        | 0,0         | 0,3   | 0,0            | 0,0          | 0,93                         | 133         | 87,1        | 0,4         | 0,69            | 2,432          | 2,14         | 436           |
| 13/09/11 | 1r           | 21,9 | 35,3 | 8,16 | 106       | 230        | 0,0         | 0,5   | 1,1            | 1,1          | 0,99                         | 400         | 44,5        | 0,9         | 3,19            | 2,437          | 2,15         | 452           |
|          | 11r          | 21,9 | 35,3 | 8,18 | 108       | 233        | 0,0         | 0,5   | 1,0            | 0,1          | 0,97                         | 161         | 24,4        | 0,4         | 4,78            | 2,440          | 2,14         | 428           |
| 27/09/11 | 1s           | 19,9 | 35,6 | 8,13 | 106       | 237        | 0,0         | 0,0   | 1,1            | 0,5          | 0,77                         | 159         | 26,2        | 0,4         | 5,65            | 2,443          | 2,18         | 481           |
|          | 12s          | 20,2 | 35,5 | 8,17 | 107       | 240        | 0,0         | 0,0   | 0,9            | 0,4          | 0,80                         | 115         | 13,3        | 0,3         | 6,50            | 2,446          | 2,16         | 433           |
| 13/10/11 | 1t           | 18,2 | 35,4 | 8,12 | 100       | 232        | 0,1         | 1,1   | 1,3            | 0,5          | 0,60                         | 160         | 17,8        | 0,4         | 17,93           | 2,204          | 1,98         | 439           |
|          | 9t           | 18,6 | 35,5 | 8,13 | 101       | 231        | 0,0         | 0,5   | 0,0            | 0,6          | 0,70                         | 112         | 16,1        | 0,4         | 14,13           | 2,192          | 1,96         | 425           |
| 27/10/11 | 1u           | 16,1 | 35,8 | 8,17 | 107       | 257        | 0,0         | 0,2   | 0,0            | 0,9          | 0,76                         | 238         | 26,2        | 0,0         | -               | 2,187          | 1,95         | 371           |
|          | 11u          | 16,0 | 35,5 | 8,17 | 106       | 256        | 0,0         | 0,2   | 0,4            | 0,2          | 0,56                         | 143         | 61,8        | 0,6         | 10,02           | 2,189          | 1,95         | 373           |
| 10/11/11 | 1v           | 15,9 | 35,6 | 8,18 | 100       | 242        | 0,9         | 1,8   | 4,9            | 1,0          | 0,54                         | 163         | 30,3        | 0,0         | 5,11            | 2,174          | 1,93         | 359           |
|          | 9v           | 16,1 | 35,5 | 8,18 | 106       | 256        | 0,3         | 2,0   | 5,0            | 1,1          | 0,84                         | 148         | 14,7        | 0,0         | 5,32            | 2,160          | 1,92         | 358           |
| 24/11/11 | 1w           | 14,5 | 35,2 | 8,13 | 100       | 250        | 0,3         | 3,1   | 1,1            | 1,5          | 0,48                         | 220         | 26,0        | 0,4         | 4,20            | 2,176          | 1,97         | 409           |
|          | 10w          | 13,7 | 35,4 | 8,23 | 98        | 249        | 0,2         | 2,9   | 0,0            | 0,7          | 0,60                         | 191         | 13,5        | 0,2         | 5,52            | 2,159          | 1,91         | 306           |
| 13/12/11 | 1x           | 14,0 | 35,4 | 8,16 | 101       | 254        | 0,2         | 3,4   | 2,0            | 0,4          | 0,64                         | 157         | 11,6        | 0,2         | 5,73            | 2,167          | 1,95         | 373           |
|          | 7x           | 13,7 | 35,4 | 8,18 | 102       | 259        | -           | 1,9   | 1,1            | 1,0          | 0,72                         | 230         | 9,9         | 0,3         | 6,01            | 2,172          | 1,95         | 353           |
| 13/01/12 | 1y           | 9,6  | 34,9 | 8,19 | 98        | 273        | 0,4         | 8,1   | 8,1            | 0,1          | 0,14                         | 138         | 0,2         | 2,2         | 5,41            | 2,132          | 1,93         | 329           |
|          | 10y          | 10,0 | 34,9 | 8,19 | 98        | 269        | 0,4         | 7,5   | 7,9            | 0,0          | 0,24                         | 274         | 3,4         | 1,8         | 3,49            | 2,119          | 1,92         | 327           |
| 24/01/12 | 1z           | 11,4 | 34,8 | 8,19 | 96        | 256        | 0,2         | 6,7   | 5,9            | 0,3          | -0,07                        | 141         | 10,6        | 1,2         | 4,51            | 2,104          | 1,90         | 329           |
|          | 17z          | 12,2 | 34,9 | 8,19 | 102       | 269        | 0,2         | 9,0   | 5,9            | 0,3          | 0,05                         | 218         | 12,0        | 0,9         | 4,80            | 2,111          | 1,90         | 332           |

| Date     | Ref.<br>ech.     | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +<br>NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>18</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | Chl-a<br>(µg/L) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|------------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|--------------|---------------|
| 09/02/12 | 1AA              | 7,4  | 35,0 | 8,23 | 98        | 285        | 0,3         | 1,9   | 1,5            | 1,1          | 0,25                         | 140         | 12,6        | 0,8         | 12,99           | 2,132          | 1,93         | 290           |
|          | 16AA             | 8,8  | 34,8 | 8,23 | 95        | 267        | 0,2         | 3,3   | 3,9            | 0,3          | 0,39                         | 138         | 16,4        | 0,4         | 12,40           | 2,150          | 1,94         | 296           |
| 08/03/12 | 1BB              | 9,9  | 35,0 | 8,20 | 100       | 275        | 0,0         | 2,6   | 0,8            | 1,4          | 0,05                         | 159         | 9,0         | 0,3         | $1,\!65$        | 2,277          | 2,06         | 343           |
|          | 15BB             | 10,2 | 34,9 | 8,19 | 100       | 275        | 0,0         | 5,8   | 2,9            | 1,1          | -0,05                        | 163         | 7,1         | 0,5         | 2,09            | 2,330          | 2,12         | 362           |
| 04/04/12 | 1CC              | 10,4 | 35,2 | 8,16 | 97        | 265        | 0,0         | 4,5   | 1,6            | 4,1          | -0,13                        | 259         | 5,4         | 0,4         | 1,97            | 2,286          | 2,09         | 384           |
|          | 13CC             | 12,2 | 35,0 | 8,13 | 93        | 245        | 0,0         | 4,2   | 1,8            | 1,6          | -0,11                        | 419         | 30,1        | 0,6         | 1,06            | 2,281          | 2,08         | 422           |
| 09/05/12 | 1DD              | 17,4 | 33,7 | 8,12 | 98        | 232        | 0,1         | 3,5   | 2,2            | 6,8          | 0,44                         | 633         | 31,3        | 0,2         | 0,88            | 2,209          | 2,00         | 445           |
|          | $15 \mathrm{DD}$ | 18,2 | 33,9 | 8,16 | 99        | 233        | 0,1         | 4,8   | 3,8            | 0,3          | -0,05                        | 418         | 13,3        | 0,5         | 0,73            | 2,237          | 2,00         | 406           |
| 22/05/12 | 1EE              | 14,1 | 35,0 | 8,14 | 98        | 248        | 0,0         | 1,3   | 1,5            | 1,7          | -1,89                        | 657         | 5,4         | 10,0        | 5,93            | 2,279          | 2,07         | 417           |
|          | 12EE             | 14,5 | 35,1 | 8,13 | 99        | 247        | 0,0         | 1,9   | 2,6            | 0,6          | 0,16                         | 540         | 25,2        | 4,2         | 2,93            | 2,281          | 2,07         | 430           |
| 21/06/12 | $1\mathrm{FF}$   | 19,8 | 35,0 | 8,19 | 100       | 225        | 0,0         | 1,8   | 2,0            | 6,0          | 0,26                         | 497         | 0,0         | 0,2         | 2,09            | 2,278          | 2,00         | 382           |
|          | 10FF             | 21,0 | 34,9 | 8,24 | 105       | 231        | 0,1         | 2,4   | 3,9            | 1,9          | -0,30                        | 493         | 3,8         | 1,3         | 1,11            | 2,301          | 1,99         | 339           |
| 23/07/12 | 1GG              | 19,9 | 35,2 | 8,09 | 84        | 189        | 0,1         | 1,7   | 2,1            | 3,5          | -1,24                        | 525         | 23,3        | 0,2         | 0,68            | 2,295          | 2,07         | 505           |
|          | 14GG             | 20,2 | 35,1 | 8,11 | 90        | 203        | 0,1         | 0,6   | 1,7            | 1,1          | 0,32                         | 596         | 13,1        | 0,2         | 0,97            | 2,310          | 2,07         | 484           |
| 02/08/12 | $1 \mathrm{HH}$  | 20,9 | 34,7 | 8,15 | 87        | 191        | 0,1         | 0,7   | 1,1            | 1,1          | 0,05                         | 615         | 35,7        | 0,3         | 0,77            | 2,277          | 2,02         | 432           |
|          | $11 \mathrm{HH}$ | 21,1 | 34,8 | 8,18 | 90        | 198        | 0,1         | 1,0   | 1,3            | 1,1          | 0,01                         | 344         | 14,3        | 0,3         | 1,10            | 2,275          | 2,00         | 397           |
| 31/08/12 | 1ii              | 18,6 | 34,3 | 8,06 | 96        | 221        | 0,3         | 7,4   | 14,2           | 8,7          | -0,22                        | 471         | 6,3         | 0,4         | 0,56            | 2,297          | 2,10         | 546           |
|          | 10ii             | 20,0 | 35,2 | 8,16 | 99        | 223        | 0,2         | 3,0   | 7,1            | 0,8          | 0,30                         | 493         | 25,9        | 0,2         | 1,34            | 2,287          | 2,03         | 416           |
| 17/09/12 | 1jj              | 19,8 | 35,4 | 8,14 | 102       | 229        | 0,1         | 0,9   | 3,3            | 0,8          | 0,61                         | 204         | 26,0        | 0,7         | 0,88            | 2,272          | 2,02         | 435           |
|          | 13jj             | 19,9 | 35,4 | 8,16 | 91        | 204        | 0,1         | 1,7   | 3,1            | 8,8          | 1,24                         | 92          | 3,0         | 0,7         | 0,72            | 2,286          | 2,02         | 415           |
| 02/10/12 | 1KK              | 18,1 | 35,4 | 8,17 | 97        | 226        | 0,1         | 1,7   | 2,9            | 0,5          | 0,90                         | 279         | 28,7        | 0,1         | 0,73            | 2,261          | 2,01         | 393           |
|          | 10KK             | 18,6 | 35,4 | 8,15 | 97        | 222        | 0,1         | 1,3   | 2,4            | 2,5          | 1,18                         | 475         | 36,4        | 0,0         | 0,91            | 2,292          | 2,04         | 422           |

| Date     | Ref.<br>ech. | T°C  | S    | pН   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | Chl-a<br>(µg/L) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|--------------|---------------|
| 30/10/12 | 1LL          | 14,9 | 35,1 | 8,35 | 100       | 248        | 0,3         | 3,7   | 4,9            | 5,7          | 0,00                         | 208         | 18,8        | 0,0         | -               | 2,314          | 2,04         | 315           |
|          | 12LL         | 15,4 | 35,1 | 8,23 | 100       | 245        | 0,1         | 2,5   | 3,5            | 0,1          | 0,06                         | 197         | 32,6        | 0,1         | -               | 2,299          | 2,03         | 332           |
| 14/11/12 | 1NN          | 14,0 | 35,3 | 8,24 | 96        | 241        | 0,1         | 1,5   | 2,8            | 0,2          | -0,30                        | 223         | 8,3         | 0,4         | -               | 2,301          | 2,03         | 320           |
|          | 15NN         | 15,2 | 35,5 | 8,24 | 97        | 239        | 0,1         | 1,6   | 2,2            | 0,0          | 0,18                         | 72          | 19,6        | 0,6         | -               | 2,324          | 2,05         | 325           |
| 29/11/12 | 1PP          | 12,0 | 35,2 | 8,20 | 93        | 245        | 0,4         | 3,5   | 6,1            | 0,6          | -0,27                        | 147         | 8,9         | 0,7         | -               | 2,314          | 1,91         | 325           |
|          | 9PP          | 12,1 | 34,9 | 8,26 | 95        | 250        | 0,4         | 3,7   | 6,6            | 0,1          | -1,16                        | 172         | 19,8        | 0,5         | -               | 2,311          | 2,05         | 301           |

# Annexe 3

Détail des données biogéochimiques des eaux interstitielles de la plage du Truc Vert acquises de Février 2011 à Novembre 2012.
Liste des abréviations :

Ref. ech.  $\rightarrow$  référence de l'échantillon

Dist. (m)  $\rightarrow$  localisation du prélèvement sur la plage par rapport au pied de dune, en mètres

 $T^{\circ}C \rightarrow température (^{\circ}C)$ 

S → salinité

 $O_2$  (%)  $\rightarrow$  saturation en oxygène dissous (%)

 $O_2$  ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en oxygène dissous, en  $\mu$ mol/L, calculée d'après les mesures in situ de saturation en oxygène dissous, température et salinité

DIP ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en phosphore inorganique dissous, en  $\mu$ mol/L

 $NO_3^- + NO_2^- (\mu M) \rightarrow$  concentration en nitrates + nitrites, en  $\mu$ mol/L

 $H_4SiO_4 (\mu M) \rightarrow$  concentration en silice dissoute, en  $\mu$ mol/L

 $\rm NH_{4^+}\,(\mu M)$  ightarrow concentration en ammonium, en  $\mu mol/L$ 

δ¹³C-DIC (‰) → valeur du δ¹³C du carbone inorganique dissous, en ‰

DOC ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en carbone organique dissous, en  $\mu$ mol/L

DON ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en azote organique dissous, en  $\mu$ mol/L

DOP ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en phosphore organique dissous, en  $\mu$ mol/L

AT (meq/kg) → valeur de l'alcalinité totale, en milliéquivalents/kg

TCO<sub>2</sub> (mM)  $\rightarrow$  concentration en carbone inorganique dissous (CO<sub>2</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), en mmol/L

 $pCO_2$  (ppm) → pression partielle en  $CO_2$ , exprimée en parties par million (ppm), calculée à partir des valeurs d'alcalinité totale et des mesures in situ de pH, température et salinité

Remarque : Les concentrations en fer dissous et nitrites ont été déterminées sur les échantillons mais quasiment toujours nulles, elles ne sont pas montrées ici.

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο2<br>(μM) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
| 08/02/11 | 10b          | 105          | 14,7 | 34,9 | 7,90 | 75        | 188        | 0,1         | 17,5  | 12,6           | 0,1          | -                            | -           | 8,0         | 0,0         | -              | -            | -             |
|          | 9b           | 100          | 11,9 | 34,5 | 8,03 | 79        | 209        | 0,1         | 13,2  | 9,0            | 0,9          | 0,30                         | 119         | 12,0        | 0,5         | 2,319          | 2,17         | 559           |
|          | 8b           | 90           | 12,3 | 34,6 | 8,00 | 77        | 200        | 0,1         | 14,0  | 9,4            | 1,1          | 0,29                         | 190         | 12,2        | 0,1         | 2,346          | 2,20         | 613           |
|          | 7b           | 80           | 12,3 | 35,2 | 8,02 | 80        | 210        | 0,2         | 10,8  | 8,2            | 0,1          | 0,36                         | 222         | 9,7         | 0,1         | 2,301          | 2,15         | 567           |
|          | 6b           | 70           | 10,0 | 35,2 | 8,11 | 91        | 249        | 0,2         | 7,3   | 7,3            | 0,7          | 0,62                         | 228         | 15,9        | 1,3         | 2,286          | 2,11         | 436           |
|          | 5b           | 60           | 9,8  | 35,1 | 8,08 | 91        | 249        | 0,2         | 8,9   | 4,5            | 2,8          | 0,41                         | 210         | 13,1        | 2,9         | 2,319          | 2,16         | 479           |
|          | 4b           | 50           | 10,2 | 35,2 | 8,08 | 82        | 226        | 0,1         | 4,3   | 4,2            | 0,0          | 0,70                         | 315         | 9,6         | 0,3         | 2,300          | 2,14         | 476           |
|          | 3b           | 40           | 9,2  | 35,0 | 8,10 | 84        | 235        | 0,1         | 4,3   | 3,6            | 0,0          | 0,69                         | 348         | 16,2        | 0,3         | 2,303          | 2,14         | 449           |
| 22/02/11 | 2c           | 110          | 12,7 | 31,8 | 7,81 | 22        | 56         | 0,1         | 23,9  | 17,2           | 0,1          | -0,88                        | 251         | 15,2        | 0,1         | 2,213          | 2,15         | 960           |
|          | 3c           | 100          | 12,3 | 33,7 | 7,88 | 29        | 77         | 0,2         | 27,3  | 16,0           | 0,0          | -0,89                        | 128         | 8,3         | 0,1         | 2,271          | 2,18         | 810           |
|          | 4c           | 90           | 11,6 | 34,6 | 7,94 | 25        | 67         | 0,2         | 30,0  | 15,1           | 0,1          | -1,05                        | 90          | 14,0        | 0,1         | 2,371          | 2,26         | 717           |
|          | 5c           | 80           | 11,8 | 33,9 | 7,98 | 47        | 125        | 0,2         | 27,8  | 14,0           | 0,7          | -0,62                        | 84          | 9,8         | 0,0         | 2,374          | 2,25         | 654           |
|          | 6c           | 70           | 11,8 | 34,1 | 7,97 | 43        | 114        | 0,1         | 23,9  | 13,5           | 0,0          | -0,87                        | 58          | 7,1         | 0,1         | 2,384          | 2,26         | 672           |
|          | 7c           | 60           | 11,9 | 34,4 | 7,94 | 50        | 131        | 0,2         | 23,7  | 13,6           | 0,0          | -0,70                        | 62          | 11,7        | 0,1         | 2,372          | 2,26         | 721           |
|          | 8c           | 50           | 12,1 | 34,1 | 8,01 | 75        | 198        | 0,2         | 12,2  | 11,2           | 1,1          | -0,20                        | 74          | 13,8        | 0,3         | 2,287          | 2,15         | 583           |
|          | 9c           | 40           | 12,1 | 33,5 | 8,10 | 77        | 205        | 0,2         | 7,1   | 6,9            | 1,4          | 0,37                         | 67          | 15,4        | 0,1         | 2,223          | 2,05         | 451           |
|          | 10c          | 30           | 11,6 | 34,1 | 8,14 | 81        | 217        | 0,2         | 5,1   | 5,5            | 3,1          | 0,73                         | 108         | 21,1        | 0,1         | 2,269          | 2,08         | 410           |
| 08/03/11 | 2d           | 130          | 15,0 | 33,2 | 7,97 | -         | -          | 0,1         | 20,7  | 22,7           | 2,4          | -1,71                        | 108         | 3,6         | 0,0         | 2,437          | 2,30         | 716           |
|          | 3d           | 120          | 15,9 | 32,8 | 7,84 | 72        | 176        | 0,2         | 15,7  | 29,9           | 1,5          | -2,35                        | 229         | 7,9         | 0,0         | 2,473          | 2,38         | 1025          |
|          | 5d           | 110          | 17,1 | 31,9 | 7,90 | 74        | 178        | 0,1         | 20,0  | 29,9           | 3,1          | -2,84                        | 116         | 33,5        | 0,5         | 2,318          | 2,21         | 843           |
|          | 6d           | 100          | 16,2 | 32,1 | 7,78 | 70        | 175        | 0,2         | 21,4  | 26,4           | 0,9          | -3,89                        | 68          | 30,0        | 0,3         | 2,152          | 2,09         | 1044          |
|          | 7d           | 90           | 14,8 | 34,8 | 7,96 | 75        | 187        | 0,2         | 14,0  | 13,1           | 0,4          | -0,15                        | 88          | 32,2        | 0,3         | 2,291          | 2,15         | 678           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | т∘с  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO2<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 8d           | 80           | 13,7 | 35,1 | 8,06 | 76        | 193        | 0,3         | 14,3  | 11,8           | 1,0          | 0,13                         | 64          | 28,4        | 0,1         | 2,345          | 2,17         | 529           |
|          | 9d           | 70           | 12,6 | 34,7 | 7,98 | 62        | 162        | 0,3         | 17,9  | 10,8           | 0,8          | -0,36                        | 85          | 30,8        | 0,2         | 2,349          | 2,21         | 647           |
|          | 10d          | 60           | 11,9 | 35,0 | 7,99 | 64        | 170        | 0,3         | 16,4  | 11,3           | 1,7          | -0,11                        | 84          | 35,2        | 0,2         | 2,318          | 2,18         | 616           |
|          | 11d          | 50           | 11,2 | 34,9 | 8,00 | 88        | 237        | 0,3         | 8,6   | 8,6            | 1,5          | -0,08                        | 212         | 39,8        | 0,1         | 2,291          | 2,16         | 590           |
|          | 4d           | 40           | 15,2 | 35,0 | 8,04 | 95        | 236        | 0,2         | 3,3   | 3,9            | 1,3          | 0,11                         | 199         | 27,8        | 0,0         | 2,315          | 2,14         | 558           |
|          | 12d          | 38           | 11,2 | 35,1 | 8,07 | 89        | 238        | 0,3         | 6,9   | 6,0            | 3,3          | -0,81                        | 96          | 31,3        | 0,2         | 2,330          | 2,16         | 500           |
|          | 13d          | 30           | 11,7 | 35,1 | 8,15 | 89        | 237        | 0,3         | 1,9   | 3,7            | 3,9          | 0,64                         | 469         | 8,1         | 0,2         | 2,313          | 2,11         | 404           |
| 22/03/11 | 4f           | 153          | 14,9 | 33,6 | 8,01 | 86        | 215        | 0,1         | 14,9  | 12,6           | 1,1          | -1,79                        | 132         | 75,7        | 0,4         | 2,520          | 2,36         | 666           |
|          | 5f           | 143          | 14,8 | 32,6 | 7,96 | 84        | 212        | 0,1         | 15,4  | 15,4           | 4,4          | -0,87                        | 131         | 16,6        | 0,6         | 2,537          | 2,40         | 769           |
|          | 6f           | 133          | 14,8 | 34,4 | 7,97 | 72        | 178        | 0,1         | 12,6  | 3,0            | 0,5          | -1,17                        | 101         | 21,9        | 1,1         | 2,563          | 2,41         | 744           |
|          | 7f           | 123          | 16,9 | 32,7 | 7,93 | 93        | 225        | 0,1         | 15,6  | 21,9           | 1,0          | -0,72                        | 126         | 22,3        | 0,2         | 2,326          | 2,20         | 776           |
|          | 8f           | 113          | 15,2 | 32,8 | 7,84 | 79        | 197        | 0,2         | 19,9  | 23,2           | 0,8          | -0,37                        | 102         | 17,9        | 0,2         | 2,275          | 2,19         | 934           |
|          | 9f           | 103          | 13,3 | 34,4 | 7,98 | 85        | 217        | 0,3         | 10,2  | 9,1            | 6,9          | 0,21                         | 118         | 14,6        | 0,3         | 2,394          | 2,25         | 666           |
|          | 10f          | 93           | 13,3 | 34,0 | 8,01 | 74        | 189        | 0,2         | 16,1  | 11,6           | 0,4          | -0,79                        | 105         | 10,2        | 0,2         | 2,546          | 2,39         | 659           |
|          | 11f          | 83           | 13,1 | 34,6 | 7,96 | 43        | 111        | 0,2         | 20,6  | 9,1            | 2,4          | -0,67                        | 89          | 25,6        | 2,6         | 2,525          | 2,39         | 738           |
|          | 12f          | 73           | 11,8 | 34,8 | 7,99 | 83        | 218        | 0,3         | 10,2  | 8,7            | 0,4          | -0,10                        | 83          | 11,9        | 1,5         | 2,445          | 2,31         | 651           |
|          | 13f          | 63           | 11,9 | 34,7 | 8,05 | 92        | 243        | 0,3         | 5,4   | 7,1            | 7,3          | 1,06                         | 159         | 23,4        | 2,4         | 2,405          | 2,24         | 550           |
|          | 14f          | 53           | 12,1 | 34,9 | 8,08 | 98        | 259        | 0,2         | 4,5   | 4,7            | 0,3          | 0,78                         | -           | 40,0        | 8,5         | 2,445          | 2,26         | 517           |
|          | 15f          | 43           | 12,1 | 35,0 | 8,08 | 99        | 261        | 0,2         | 5,4   | 3,9            | 0,3          | 0,97                         | 123         | 15,9        | 0,6         | 2,458          | 2,28         | 519           |
|          | 16f          | 33           | 13,1 | 34,6 | -    | 93        | 241        | 0,4         | 3,6   | 4,3            | 1,5          | 0,02                         | 243         | 15,0        | 0,6         | 2,436          | -            | -             |
| 05/04/11 | 5h           | 120          | 17,9 | 33,8 | 8,14 | 86        | 202        | 0,1         | 7,2   | 12,6           | 0,7          | -0,33                        | 288         | 12,9        | 0,2         | 2,432          | 2,19         | 467           |
|          | 6h           | 110          | 17,0 | 34,1 | 7,99 | 71        | 169        | 0,1         | 11,1  | 12,3           | 1,3          | -0,35                        | 220         | 35,3        | 1,4         | 2,373          | 2,21         | 670           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C      | s    | pН   | 02<br>(%) | Ο2<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|----------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 7h           | 100          | 16,1     | 34,2 | 8,04 | 59        | 143        | 0,1         | 17,5  | 10,2           | 1,1          | -0,50                        | 196         | 9,1         | 0,2         | 2,485          | 2,30         | 610           |
|          | 8h           | 90           | 14,8     | 34,5 | 7,98 | 56        | 140        | 0,1         | 14,4  | 12,0           | 0,6          | -0,39                        | 199         | 5,0         | 0,3         | 2,497          | 2,35         | 705           |
|          | 9h           | 80           | 14,8     | 33,7 | 7,89 | 50        | 124        | 0,2         | 21,7  | 12,4           | 1,0          | -0,68                        | 209         | 14,2        | 0,9         | 2,443          | 2,33         | 875           |
|          | 10h          | 70           | 15,1     | 33,0 | 7,91 | 61        | 154        | 0,2         | 32,8  | 12,5           | 1,3          | -0,75                        | 228         | 28,8        | 2,2         | 2,418          | 2,30         | 831           |
|          | 11h          | 60           | 14,9     | 34,4 | 8,08 | 81        | 201        | 0,3         | 11,7  | 7,7            | 1,2          | 0,11                         | 259         | 25,1        | 0,5         | 2,450          | 2,26         | 534           |
|          | 12h          | 50           | 14,6     | 34,2 | 8,22 | 78        | 197        | 0,4         | 4,4   | 4,8            | 2,6          | 0,55                         | 351         | 64,4        | 0,4         | 2,503          | 2,24         | 375           |
|          | 13h          | 40           | 14,8     | 34,4 | 8,19 | 75        | 187        | 0,3         | 3,9   | 5,0            | 1,4          | 0,60                         | 492         | 14,1        | 0,5         | 2,450          | 2,20         | 398           |
| 19/04/11 | 2i           | 170          | 16,1     | 34,6 | 8,10 | 64        | 155        | 0,0         | 8,6   | 8,7            | 1,7          | -0,33                        | 334         | 10,0        | 0,4         | 2,537          | 2,32         | 530           |
|          | 3i           | 160          | 16,5     | 33,1 | 8,11 | 78        | 190        | 0,0         | 12,4  | 12,2           | 0,8          | 0,03                         | 215         | 27,9        | 0,5         | 2,542          | 2,33         | 527           |
|          | 4i           | 150          | 16,5     | 32,0 | 8,01 | 51        | 125        | 0,0         | 18,4  | 19,9           | 1,7          | -2,25                        | 167         | 7,1         | 0,4         | 2,715          | 2,55         | 742           |
|          | 5i           | 140          | 17,7     | 34,4 | 8,16 | 95        | 224        | 0,0         | 10,3  | 12,9           | 2,7          | -0,82                        | 211         | 8,4         | 0,4         | 2,475          | 2,22         | 447           |
|          | 6i           | 130          | 17,3     | 34,4 | 7,99 | 75        | 176        | 0,0         | 14,9  | 15,9           | 2,7          | -1,15                        | 247         | 9,0         | 0,3         | 2,402          | 2,24         | 678           |
|          | 7i           | 120          | 17,5     | 34,1 | 8,08 | 79        | 187        | 0,1         | 10,8  | 13,0           | 3,1          | -1,26                        | 211         | 3,0         | 0,3         | 2,413          | 2,21         | 541           |
|          | 8i           | 110          | 16,6     | 25,6 | 8,18 | 65        | 166        | 0,1         | 16,8  | 13,5           | 4,3          | 0,25                         | 200         | 10,6        | 0,6         | 2,610          | 2,41         | 494           |
|          | 9i           | 100          | 17,0     | 34,3 | 8,01 | 49        | 117        | 0,1         | 20,0  | 10,3           | 4,4          | -0,18                        | 183         | 5,6         | 7,6         | 2,512          | 2,34         | 673           |
|          | 10i          | 90           | 16,5     | 34,8 | 8,02 | 54        | 128        | 0,1         | 11,6  | 9,6            | 5,1          | -0,17                        | 195         | 19,3        | 0,8         | 2,442          | 2,26         | 630           |
|          | 11i          | 80           | 15,2     | 35,3 | 7,94 | 68        | 168        | 0,2         | 11,9  | 10,1           | 6,1          | -0,34                        | 211         | 10,6        | 0,7         | 2,484          | 2,34         | 775           |
|          | 12i          | 70           | 15,8     | 35,2 | 8,04 | 85        | 207        | 0,2         | 7,0   | 8,4            | 3,8          | 0,22                         | 242         | 6,9         | 0,6         | 2,437          | 2,25         | 590           |
|          | 13i          | 60           | $15,\!6$ | 35,2 | 8,05 | 88        | 215        | 0,2         | 8,4   | 6,3            | 5,5          | -1,35                        | 277         | 20,4        | 0,4         | 2,455          | 2,27         | 578           |
|          | 14i          | 50           | 15,9     | 35,1 | 8,05 | 88        | 214        | 0,3         | 5,7   | 6,2            | 4,3          | 0,42                         | 243         | 6,9         | 0,5         | 2,365          | 2,18         | 559           |
|          | 15i          | 40           | 15,5     | 34,9 | 8,19 | 96        | 234        | 0,3         | 5,4   | 6,2            | 5,9          | 0,48                         | 843         | 60,2        | 0,7         | 2,516          | 2,25         | 409           |
| 05/05/11 | 2j           | 115          | 17,2     | 34,8 | 8,03 | 77        | 181        | 0,1         | 7,2   | 9,3            | 0,6          | 0,30                         | 113         | 4,1         | 0,0         | 2,311          | 2,13         | 584           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο2<br>(μM) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 3ј           | 105          | 17,2 | 31,5 | 8,09 | 68        | 164        | 0,2         | 9,5   | 9,0            | 0,7          | 0,01                         | 97          | 4,4         | 0,0         | 2,343          | 2,15         | 524           |
|          | 4j           | 95           | 17,9 | 36,1 | 7,85 | 3         | 8          | 0,3         | -   | 14,6           | 0,5          | -0,91                        | 257         | -           | 0,0         | 2,411          | 2,29         | 967           |
|          | 5j           | 85           | 17,9 | 35,4 | 7,85 | 40        | 92         | 0,3         | 21,4  | 11,5           | 0,7          | -0,90                        | 227         | 2,9         | 0,7         | 2,323          | 2,21         | 936           |
|          | 6j           | 75           | 18,0 | 35,5 | 8,06 | 79        | 183        | 0,4         | 6,5   | 7,7            | 0,1          | 0,31                         | 193         | 4,0         | 0,0         | 2,271          | 2,07         | 530           |
|          | 7j           | 65           | 18,0 | 35,4 | 8,14 | 86        | 200        | 0,3         | 4,0   | 5,7            | 0,9          | 0,39                         | 191         | 8,6         | 0,6         | 2,331          | 2,09         | 440           |
|          | 8j           | 55           | 18,3 | 35,5 | 8,18 | 85        | 195        | 0,3         | 3,0   | 4,4            | 0,8          | 0,62                         | 306         | 6,5         | 0,2         | 2,316          | 2,05         | 392           |
|          | 9j           | 45           | 17,6 | 35,4 | 8,15 | 93        | 217        | 0,4         | 2,8   | 5,0            | 1,8          | 0,65                         | 390         | 26,6        | 0,3         | 2,309          | 2,07         | 422           |
| 19/05/11 | 2k           | 140          | 14,9 | 34,7 | 8,04 | 43        | 106        | 0,2         | 14,7  | 11,2           | 2,8          | -0,67                        | 340         | 16,0        | 0,2         | 2,314          | 2,14         | 558           |
|          | 3k           | 130          | 14,7 | 34,0 | 8,05 | 55        | 137        | 0,2         | 17,9  | 10,5           | 2,8          | -0,37                        | 442         | 18,5        | 1,3         | 2,460          | 2,28         | 582           |
|          | 4k           | 120          | 14,7 | 35,0 | 8,04 | 11        | 28         | 0,2         | 33,2  | 11,0           | 5,5          | -0,94                        | 242         | 20,7        | 0,3         | 2,552          | 2,37         | 614           |
|          | 5k           | 110          | 15,0 | 35,3 | 8,02 | 33        | 82         | 0,2         | 17,9  | 8,7            | 1,0          | -1,01                        | 238         | 11,5        | 0,1         | 2,537          | 2,36         | 643           |
|          | 6k           | 100          | 15,3 | 35,4 | 8,04 | 59        | 143        | 0,2         | 5,7   | 1,9            | 1,1          | -0,68                        | 264         | 7,5         | 0,4         | 2,485          | 2,30         | 598           |
|          | 7k           | 90           | 15,5 | 35,4 | 8,04 | 61        | 147        | 0,2         | 6,8   | 5,5            | 3,2          | -0,59                        | 232         | 9,7         | 0,8         | 2,460          | 2,27         | 593           |
|          | 8k           | 80           | 15,5 | 35,5 | 8,11 | 69        | 167        | 0,3         | 2,1   | 0,1            | 0,6          | -0,04                        | 209         | $^{8,5}$    | 0,2         | 2,455          | 2,24         | 491           |
|          | 9k           | 70           | 15,9 | 35,6 | 8,14 | 86        | 207        | 0,4         | 5,7   | 5,4            | 0,5          | 0,13                         | 308         | 14,7        | 0,4         | 2,452          | 2,21         | 454           |
|          | 10k          | 60           | 16,7 | 35,5 | 8,15 | 94        | 223        | 0,3         | 5,5   | 4,7            | 0,0          | -0,10                        | 225         | 8,8         | 1,3         | 2,462          | 2,21         | 447           |
|          | 11k          | 50           | 15,9 | 35,5 | 8,17 | 86        | 208        | 0,3         | 3,8   | 0,2            | 0,3          | 0,37                         | 296         | 11,2        | 0,3         | 2,447          | 2,19         | 418           |
| 06/06/11 | 21           | 130          | 20,6 | 30,9 | 7,83 | 57        | 123        | 0,2         | 21,9  | 33,0           | 0,9          | -1,56                        | 243         | 9,6         | 0,3         | 2,323          | 2,23         | 1060          |
|          | 31           | 120          | 19,9 | 32,5 | 7,86 | 33        | 76         | 0,2         | 28,4  | 19,7           | 0,3          | -0,87                        | 271         | 20,0        | 0,4         | 2,498          | 2,38         | 1033          |
|          | 41           | 110          | 19,9 | 35,7 | 7,95 | 39        | 87         | 0,2         | 17,2  | 13,7           | 0,0          | -0,68                        | 338         | 14,4        | 0,3         | 2,493          | 2,32         | 793           |
|          | 51           | 100          | 19,4 | 35,6 | 7,99 | 68        | 152        | 0,2         | 10,6  | 10,9           | 0,3          | -0,21                        | 265         | 10,1        | 0,3         | 2,416          | 2,23         | 689           |
|          | 61           | 90           | 18,9 | 35,5 | 8,10 | 76        | 173        | 0,2         | 5,0   | 9,9            | 1,0          | -1,28                        | 311         | 14,3        | 0,3         | 2,396          | 2,16         | 508           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>18</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 71           | 80           | 19,5 | 35,5 | 8,15 | 81        | 183        | 0,3         | 3,8   | 10,0           | 2,0          | 0,74                         | 249         | 20,2        | 0,4         | 2,405          | 2,14         | 447           |
|          | 81           | 70           | 20,9 | 35,8 | 8,06 | 74        | 161        | 0,4         | 9,1   | 9,1            | 1,7          | 0,50                         | 262         | 22,2        | 0,3         | 2,417          | 2,19         | 580           |
|          | 91           | 60           | 20,3 | 35,5 | 8,12 | 81        | 178        | 0,3         | 33,8  | 9,9            | 4,5          | 0,52                         | 319         | 55,0        | 0,6         | 2,441          | 2,19         | 497           |
|          | 10l          | 50           | 20,5 | 35,3 | 8,04 | 76        | 167        | 0,3         | 7,8   | 9,3            | 0,8          | 0,23                         | 377         | 20,4        | 0,8         | 2,409          | 2,20         | 610           |
|          | 111          | 40           | 21,3 | 35,6 | 8,09 | 62        | 134        | 0,4         | $5,\!6$   | 7,1            | 4,5          | 0,86                         | 677         | 60,1        | 0,6         | 2,456          | 2,21         | 547           |
| 17/06/11 | 2m           | 140          | 21,3 | 33,4 | 7,91 | 19        | 41         | 0,1         | 16,7  | 19,5           | 1,2          | -0,56                        | 289         | 7,7         | 0,1         | 2,517          | 2,37         | 923           |
|          | 3m           | 130          | 19,8 | 35,2 | 8,02 | 46        | 104        | 0,2         | 20,0  | 10,1           | 1,2          | -0,33                        | 212         | 54,5        | 0,2         | 2,381          | 2,19         | 632           |
|          | 4m           | 120          | 21,0 | 35,4 | 7,96 | 33        | 73         | 0,3         | 28,6  | 11,4           | 1,4          | -0,71                        | 203         | 7,6         | 0,4         | 2,476          | 2,30         | 779           |
|          | 5m           | 110          | 21,9 | 35,3 | 8,14 | 70        | 151        | 0,3         | 10,2  | 8,7            | 1,3          | 0,36                         | 206         | 9,3         | 0,4         | 2,433          | 2,16         | 476           |
|          | 6m           | 100          | 21,3 | 35,1 | 8,18 | 80        | 175        | 0,3         | 18,4  | 7,8            | 0,5          | -1,28                        | 196         | 5,0         | 0,2         | 2,440          | 2,15         | 426           |
|          | 7m           | 90           | 20,4 | 35,4 | 8,18 | 81        | 182        | 0,3         | 9,1   | 7,3            | 1,1          | 0,32                         | 400         | 13,3        | 0,2         | 2,430          | 2,14         | 420           |
|          | 8m           | 80           | 19,5 | 35,5 | 8,25 | 88        | 200        | 0,2         | 7,2   | 7,0            | 1,7          | -0,01                        | 249         | 12,7        | 0,3         | 2,443          | 2,12         | 344           |
| 01/07/11 | 2n           | 110          | 20,0 | 35,4 | 7,92 | 71        | 158        | 0,5         | 5,1   | 11,5           | 0,3          | -0,07                        | 71          | 8,1         | 0,0         | 2,442          | 2,29         | 843           |
|          | 3n           | 100          | 20,3 | 35,7 | 7,73 | 58        | 127        | 0,4         | 22,1  | 15,0           | 0,1          | -0,27                        | 102         | 27,8        | 0,2         | 2,411          | 2,33         | 1349          |
|          | 4n           | 90           | 19,5 | 35,7 | 7,95 | 76        | 171        | 0,3         | 9,1   | 8,4            | 1,3          | 0,25                         | 109         | 7,8         | 0,1         | 2,441          | 2,27         | 773           |
|          | 5n           | 80           | 18,9 | 35,5 | 8,05 | 79        | 179        | 0,3         | 2,8   | 7,6            | 0,0          | 0,51                         | 296         | 6,0         | 0,6         | 2,453          | 2,24         | 595           |
|          | 6n           | 70           | 18,8 | 35,5 | 8,09 | 84        | 191        | 0,3         | 3,7   | 6,2            | 0,4          | 0,52                         | 341         | 32,4        | 1,9         | 2,475          | 2,24         | 539           |
| 13/07/11 | 20           | 100          | 18,3 | 35,3 | 8,00 | 51        | 116        | 0,2         | 13,7  | 5,7            | 0,4          | -0,26                        | 86          | 7,0         | 0,1         | 2,471          | 2,29         | 681           |
|          | 30           | 90           | 18,9 | 35,6 | 7,91 | 28        | 64         | 0,2         | 27,8  | 9,7            | 0,0          | -0,59                        | 104         | 11,0        | 0,1         | 2,484          | 2,34         | 868           |
|          | 40           | 80           | 18,8 | 35,6 | 8,00 | 67        | 151        | 0,3         | 14,3  | 7,7            | 0,2          | -0,06                        | 49          | 8,8         | 0,1         | 2,455          | 2,27         | 678           |
|          | 50           | 70           | 19,0 | 35,1 | 8,06 | 88        | 202        | 0,3         | 9,6   | 7,5            | 0,1          | 0,13                         | 121         | 10,7        | 0,2         | 2,393          | 2,18         | 567           |
|          | 60           | 60           | 19,6 | 35,4 | 8,14 | 94        | 211        | 0,3         | 4,3   | 5,6            | 0,0          | 0,49                         | 131         | 14,9        | 0,2         | 2,421          | 2,16         | 464           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | т∘с  | s    | pH   | O2<br>(%) | O₂<br>(µM) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>18</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 70           | 50           | 19,4 | 35,5 | 8,15 | 96        | 215        | 0,4         | 3,3   | 4,6            | 0,5          | 0,50                         | 193         | 22,9        | 0,3         | 2,436          | 2,17         | 453           |
| 01/08/11 | 2p           | 130          | 21,8 | 35,2 | 7,92 | 0         | 0          | 0,2         | 5,0   | 12,7           | 0,9          | -1,49                        | 115         | 16,1        | 0,1         | 2,616          | 2,49         | 1195          |
|          | 3p           | 120          | 20,7 | 34,6 | 7,95 | 0         | 0          | 0,1         | 25,9  | 6,1            | 6,4          | -1,62                        | 128         | 12,2        | 0,3         | 2,584          | 2,41         | 839           |
|          | 4p           | 110          | 20,8 | 35,5 | 7,99 | 22        | 49         | 0,2         | 14,6  | 6,2            | 1,2          | -0,39                        | 165         | 13,0        | 0,1         | 2,528          | 2,33         | 733           |
|          | 5p           | 100          | 21,6 | 35,9 | 8,00 | 18        | 40         | 0,1         | 21,5  | 6,9            | 4,6          | -0,92                        | 123         | 18,3        | 0,2         | 2,544          | 2,34         | 722           |
|          | 6p           | 90           | 22,4 | 35,7 | 7,96 | 16        | 35         | 0,4         | 13,5  | 7,6            | 1,7          | -1,36                        | 138         | 46,5        | 0,4         | 2,640          | 2,44         | 842           |
|          | 7p           | 80           | 21,9 | 36,0 | 7,78 | 20        | 42         | 1,0         | 22,2  | 6,0            | 0,6          | -1,88                        | 495         | 65,9        | 0,7         | 2,720          | 2,60         | 1368          |
|          | 8p           | 70           | 21,6 | 35,5 | 7,96 | 62        | 134        | 0,8         | 12,0  | 6,7            | 0,0          | -0,23                        | 197         | 45,1        | 0,3         | 2,507          | 2,32         | 793           |
|          | 9p           | 60           | 21,9 | 35,7 | 7,92 | 40        | 86         | 1,6         | 9,1   | 7,8            | 0,1          | -0,40                        | 263         | 71,9        | 0,9         | 2,492          | 2,33         | 876           |
| 31/08/11 | 2q           | 180          | 22,1 | 32,8 | 7,85 | 15        | 32         | 0,0         | 19,7  | 17,9           | 0,6          | -3,36                        | 119         | 24,4        | 0,4         | 2,672          | 2,54         | 1161          |
|          | 3q           | 170          | 20,8 | 33,1 | 7,76 | 27        | 60         | 0,0         | 20,8  | 15,6           | 0,6          | -2,58                        | 99          | 24,5        | 0,6         | 2,619          | 2,53         | 1401          |
|          | 4q           | 160          | 21,4 | 33,5 | 7,94 | 22        | 49         | 0,0         | 24,1  | 8,0            | 0,4          | -1,76                        | 120         | 19,0        | 1,6         | 2,505          | 2,34         | 850           |
|          | 5q           | 150          | 21,6 | 34,7 | 7,99 | 0         | 0          | 0,0         | 11,6  | 8,8            | 0,9          | -1,03                        | 119         | 17,4        | 0,9         | 2,579          | 2,38         | 761           |
|          | 6q           | 140          | 20,9 | 30,2 | 7,99 | 0         | 0          | 0,1         | 27,0  | 10,9           | 0,9          | -0,86                        | 93          | 20,0        | 0,5         | 2,675          | 2,51         | 823           |
|          | 7q           | 130          | 20,5 | 35,6 | 7,89 | 0         | 0          | 0,1         | 4,1   | 14,2           | 1,7          | -1,19                        | 112         | 23,4        | 0,9         | 2,545          | 2,40         | 954           |
|          | 8q           | 125          | 21,0 | 35,9 | 7,95 | 37        | 81         | 0,1         | 10,0  | 8,0            | 0,6          | -0,43                        | 144         | 17,0        | 7,4         | 2,500          | 2,32         | 803           |
|          | 9q           | 120          | 20,7 | 35,9 | 8,00 | 58        | 127        | 0,1         | 9,2   | 10,0           | 0,0          | -0,94                        | 164         | 17,3        | 2,8         | 2,442          | 2,24         | 685           |
|          | 10q          | 110          | 20,9 | 35,7 | 8,09 | 71        | 156        | 0,1         | 7,6   | 6,6            | 1,9          | 0,09                         | 175         | 36,4        | 4,2         | 2,459          | 2,21         | 545           |
|          | 11q          | 100          | 20,7 | 35,8 | 8,06 | 77        | 170        | 0,2         | 13,5  | 6,0            | 0,3          | -0,05                        | 162         | 18,3        | 16,3        | 2,433          | 2,21         | 582           |
|          | 12q          | 90           | 21,2 | 35,6 | 8,11 | 74        | 161        | 0,3         | 6,8   | 4,1            | 0,1          | 0,23                         | 170         | 14,4        | 1?4         | 2,428          | 2,17         | 511           |
|          | 13q          | 80           | 21,3 | 35,5 | 8,10 | 71        | 153        | 0,2         | 8,1   | 3,3            | 0,0          | 0,30                         | 131         | 20,7        | 0,7         | 2,414          | 2,17         | 523           |
|          | 14q          | 70           | 22,0 | 35,5 | 8,08 | 76        | 165        | 0,3         | 3,8   | 2,1            | 0,5          | 0,48                         | 267         | 29,8        | 0,6         | 2,421          | 2,18         | 558           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
| 13/09/11 | 2r           | 120          | 21,5 | 30,8 | 7,90 | 0         | 0          | 0,1         | 24,3  | 16,5           | 2,8          | -0,83                        | 115         | 19,4        | 0,4         | 2,626          | 2,49         | 1018          |
|          | 3r           | 110          | 22,2 | 35,4 | 7,90 | 1         | 2          | 0,3         | 0,5   | 15,1           | 3,8          | -1,22                        | 130         | 22,7        | 0,8         | 2,585          | 2,42         | 964           |
|          | 4r           | 100          | 22,0 | 35,5 | 7,93 | 22        | 48         | 0,1         | 24,3  | 13,2           | 0,1          | -0,52                        | 180         | 18,3        | 0,5         | 2,483          | 2,31         | 853           |
|          | 5r           | 90           | 22,3 | 35,7 | 8,02 | 69        | 145        | 0,2         | 7,8   | 5,3            | 0,0          | -0,08                        | 182         | 21,3        | 0,6         | 2,423          | 2,21         | 657           |
|          | 6r           | 80           | 21,8 | 35,5 | 8,07 | 70        | 152        | 0,2         | 9,7   | 8,0            | 0,7          | 0,26                         | 193         | 30,4        | 1,2         | 2,437          | 2,20         | 576           |
|          | 7r           | 70           | 22,0 | 35,4 | 8,12 | 72        | 156        | 0,2         | 4,6   | 5,3            | 0,2          | 0,33                         | 197         | 59,9        | 0,9         | 2,453          | 2,19         | 508           |
|          | 8r           | 60           | 21,7 | 35,4 | 8,14 | 72        | 156        | 0,2         | 2,7   | 3,1            | 0,3          | 0,49                         | 143         | 23,7        | 8,3         | 2,437          | 2,16         | 476           |
|          | 9r           | 50           | 21,8 | 35,5 | 8,12 | 59        | 128        | 0,3         | 3,5   | 5,1            | 0,6          | 0,44                         | 255         | 45,3        | 1,1         | 2,453          | 2,19         | 506           |
|          | 10r          | 40           | 22,4 | 35,5 | 8,08 | 76        | 162        | 0,4         | 3,0   | 7,7            | 1,4          | 0,51                         | 318         | 52,7        | 1,1         | 2,434          | 2,19         | 563           |
| 27/09/11 | 2s           | 152          | 21,0 | 33,5 | 8,00 | 85        | 188        | 0,0         | 10,0  | 3,6            | 0,8          | -3,06                        | 98          | 15,6        | 0,1         | 2,712          | 2,51         | 785           |
|          | 3s           | 150          | 21,1 | 34,1 | 8,04 | 63        | 139        | 0,0         | 6,6   | 5,9            | 0,1          | -2,70                        | 97          | 12,6        | 0,5         | 2,620          | 2,40         | 678           |
|          | 4s           | 140          | 21,0 | 35,1 | 8,09 | 75        | 164        | 0,1         | 1,3   | 5,4            | 0,3          | 0,11                         | 102         | 11,7        | 0,3         | 2,450          | 2,21         | 547           |
|          | 5s           | 130          | 20,4 | 33,0 | 8,11 | 64        | 144        | 0,1         | 23,4  | 7,0            | 0,4          | -0,03                        | 93          | 16,5        | 0,7         | 2,483          | 2,25         | 535           |
|          | 6s           | 120          | 19,4 | 30,5 | 8,07 | 40        | 93         | 0,1         | 27,4  | 8,2            | 0,3          | -0,71                        | 215         | 13,4        | 0,6         | 2,754          | 2,55         | 674           |
|          | 7s           | 110          | 21,5 | 35,7 | 7,87 | 6         | 13         | 0,1         | 31,3  | 13,3           | 0,6          | -0,96                        | 163         | 37,0        | 0,9         | 2,510          | 2,37         | 1000          |
|          | 8s           | 100          | 20,3 | 35,5 | 7,75 | 22        | 49         | 0,1         | 30,0  | 12,3           | 0,3          | -0,82                        | 102         | 10,8        | 1,4         | 2,394          | 2,31         | 1276          |
|          | 9s           | 90           | 19,5 | 35,5 | 8,01 | 53        | 119        | 0,3         | 11,8  | 6,2            | 0,4          | -0,28                        | 137         | 20,9        | 0,4         | 2,463          | 2,27         | 668           |
|          | 10s          | 80           | 20,2 | 35,6 | 8,04 | 76        | 170        | 0,3         | 10,8  | 6,8            | 0,3          | -0,17                        | 108         | 25,6        | 0,3         | 2,442          | 2,23         | 615           |
|          | 11s          | 70           | 20,3 | 35,7 | 8,06 | 72        | 161        | 0,3         | 9,5   | 4,3            | 1,0          | -0,10                        | 255         | 32,9        | 0,3         | 2,446          | 2,22         | 584           |
| 13/10/11 | 2t           | 120          | 16,1 | 28,9 | 7,99 | 32        | 82         | 0,1         | 32,1  | 12,8           | 0,6          | -0,53                        | 98          | 36,3        | 2,2         | 2,470          | 2,34         | 730           |
|          | 3t           | 110          | 17,4 | 35,5 | 7,93 | 9         | 20         | 0,1         | 21,8  | 10,4           | 0,9          | -0,83                        | 104         | 9,7         | 0,6         | 2,267          | 2,13         | 739           |
|          | 4t           | 100          | 18,8 | 35,5 | 7,81 | 25        | 56         | 0,1         | 22,6  | 14,5           | 1,7          | -0,96                        | 112         | 29,5        | 0,3         | 2,246          | 2,15         | 1010          |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C      | S    | pН   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|----------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 5t           | 90           | 18,6     | 35,4 | 7,95 | 9         | 20         | 0,1         | 27,6  | 10,8           | 0,7          | -0,71                        | 130         | 51,0        | 0,5         | 2,256          | 2,10         | 708           |
|          | 6t           | 80           | 18,3     | 35,3 | 7,96 | 36        | 83         | 0,1         | 23,7  | 9,7            | 0,7          | -0,39                        | 133         | 37,7        | 2,9         | 2,216          | 2,06         | 676           |
|          | 7t           | 70           | 17,8     | 35,6 | 8,03 | 53        | 124        | 0,3         | 11,6  | 6,0            | 0,2          | -0,02                        | 116         | 21,9        | 0,4         | 2,191          | 2,01         | 552           |
|          | 8t           | 60           | 18,3     | 35,6 | 8,08 | 69        | 158        | 0,2         | 2,4   | 3,1            | 0,8          | 0,44                         | 126         | 27,2        | 0,5         | 2,200          | 1,99         | 487           |
| 27/09/11 | 2u           | 150          | 13,9     | 33,3 | 7,96 | 53        | 136        | 0,0         | 25,1  | 14,3           | 0,7          | -0,84                        | 135         | 29,3        | 0,1         | 2,364          | 2,24         | 704           |
|          | 3u           | 140          | 14,8     | 35,5 | 7,96 | 42        | 103        | 0,1         | 24,4  | 15,8           | 1,0          | -0,95                        | 196         | 9,6         | 0,0         | 2,255          | 2,12         | 663           |
|          | 4u           | 130          | 16,1     | 35,4 | 7,81 | 39        | 94         | 0,1         | 32,2  | 21,5           | 0,4          | -1,01                        | 161         | 9,9         | 0,0         | 2,194          | 2,11         | 958           |
|          | 5u           | 120          | 16,0     | 35,5 | 7,85 | 38        | 92         | 0,0         | 6,8   | 14,6           | 0,9          | -1,15                        | 211         | 53,1        | 0,1         | 2,258          | 2,15         | 890           |
|          | 6u           | 110          | 15,6     | 35,6 | 7,87 | 70        | 170        | 0,1         | 15,4  | 12,0           | 0,8          | -0,35                        | 228         | 14,1        | 0,0         | 2,133          | 2,03         | 794           |
|          | 7u           | 100          | 15,2     | 35,6 | 8,05 | 92        | 227        | 0,0         | 13,4  | 9,0            | 0,5          | -0,18                        | 139         | 62,8        | 0,1         | 2,191          | 2,01         | 510           |
|          | 8u           | 90           | 15,0     | 35,4 | 8,08 | 97        | 239        | 0,0         | 15,6  | 7,3            | 1,9          | -0,32                        | 243         | 55,5        | 0,2         | 2,218          | 2,03         | 478           |
|          | 9u           | 80           | 14,9     | 34,2 | 8,07 | 91        | 227        | 0,1         | 16,8  | 5,7            | 1,2          | -0,35                        | 230         | 36,6        | 0,1         | 2,173          | 2,00         | 486           |
|          | 10u          | 70           | 15,2     | 35,3 | 8,09 | 92        | 226        | 0,1         | 6,8   | 6,2            | 0,8          | -0,43                        | 151         | 33,0        | 0,1         | 2,163          | 1,97         | 454           |
| 10/11/11 | 2v           | 140          | $15,\!6$ | 35,7 | 8,16 | 85        | 207        | 0,2         | 5,5   | 10,3           | 0,8          | 0,29                         | 155         | 10,3        | 1,2         | 2,159          | 1,93         | 375           |
|          | 3v           | 130          | 15,9     | 35,6 | 8,09 | 79        | 191        | 0,2         | 6,9   | 11,6           | 1,7          | -0,03                        | 132         | 17,2        | 1,0         | 2,150          | 1,95         | 453           |
|          | 4v           | 120          | 15,4     | 35,5 | 8,08 | 64        | 156        | 0,2         | 25,9  | 11,1           | 0,4          | -0,29                        | 123         | 10,5        | 0,2         | 2,204          | 2,01         | 476           |
|          | 5v           | 110          | 15,3     | 35,7 | 8,16 | 90        | 219        | 0,2         | 5,7   | 9,7            | 0,5          | 0,41                         | 125         | 12,1        | 0,5         | 2,171          | 1,94         | 376           |
|          | 6v           | 100          | 15,3     | 35,2 | 8,03 | 58        | 142        | 0,3         | 17,3  | 12,9           | 0,7          | -0,30                        | 126         | 12,2        | 0,3         | 2,187          | 2,02         | 540           |
|          | 7v           | 90           | 14,9     | 35,5 | 8,09 | 92        | 227        | 0,4         | 8,8   | 11,1           | 0,4          | -0,08                        | 128         | 18,3        | 0,1         | 2,164          | 1,97         | 452           |
|          | 8v           | 80           | 15,5     | 35,7 | 8,15 | 100       | 246        | 0,5         | 4,1   | 7,6            | 1,1          | 0,43                         | 124         | 19,8        | 0,1         | 2,187          | 1,96         | 390           |
| 24/11/11 | 2w           | 140          | 15,3     | 35,6 | 7,90 | 48        | 117        | 0,2         | 21,6  | 21,2           | 0,7          | -0,69                        | 110         | 22,6        | 0,1         | 2,206          | 2,09         | 759           |
|          | 3w           | 130          | 14,8     | 34,8 | 7,97 | 56        | 139        | 0,2         | 20,8  | 18,1           | 1,0          | -0,80                        | 95          | 30,6        | 0,2         | 2,200          | 2,06         | 634           |

| Date     | Ref.<br>ech.   | Dist.<br>(m) | T°C  | s    | pH   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>18</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|----------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 4w             | 120          | 14,1 | 34,9 | 7,96 | 57        | 144        | 0,2         | 21,8  | 17,3           | 0,5          | -0,46                        | 135         | 19,6        | 0,3         | 2,157          | 2,03         | 632           |
|          | $5 \mathrm{w}$ | 110          | 14,0 | 35,0 | 8,05 | 51        | 129        | 0,2         | 18,8  | 11,8           | 1,1          | -0,34                        | 102         | 20,1        | 0,1         | 2,212          | 2,04         | 513           |
|          | 6w             | 100          | 13,2 | 35,2 | 8,14 | 95        | 245        | 0,3         | 7,8   | 12,6           | 0,7          | 0,14                         | 149         | 18,5        | 0,3         | 2,194          | 1,99         | 397           |
|          | 7w             | 90           | 13,2 | 35,2 | 8,16 | 97        | 250        | 0,3         | 5,5   | 8,6            | 1,0          | 0,32                         | 106         | 25,2        | 0,2         | 2,185          | 1,97         | 375           |
|          | 8w             | 80           | 13,3 | 35,2 | 8,17 | 95        | 243        | 0,4         | 4,3   | 6,1            | 1,5          | 0,44                         | 142         | 35,9        | 0,2         | 2,175          | 1,96         | 363           |
|          | 9w             | 70           | 12,5 | 35,3 | 8,23 | 97        | 252        | 0,5         | 5,1   | 4,3            | 1,6          | 0,36                         | 256         | 51,9        | 0,4         | 2,193          | 1,95         | 309           |
| 13/12/11 | 2x             | 120          | 13,6 | 35,4 | 8,15 | 86        | 218        | 0,3         | 12,1  | 8,7            | 0,6          | 0,26                         | 214         | 11,4        | 0,0         | 2,199          | 1,99         | 388           |
|          | 3x             | 110          | 13,6 | 35,6 | 8,13 | 92        | 234        | 1,7         | 8,5   | 7,8            | 0,5          | 0,25                         | 142         | 13,8        | -           | 2,186          | 1,98         | 406           |
|          | $4\mathbf{x}$  | 100          | 13,4 | 35,5 | 8,16 | 96        | 244        | 0,6         | 6,4   | 4,2            | 0,8          | 0,41                         | 202         | 16,9        | 0,0         | 2,185          | 1,97         | 374           |
|          | 5x             | 90           | 13,3 | 35,5 | 8,19 | 98        | 249        | 0,5         | 3,8   | 2,8            | 2,7          | 0,47                         | 328         | 15,3        | 0,2         | 2,181          | 1,95         | 344           |
|          | 6x             | 80           | 13,8 | 35,9 | 8,19 | 94        | 235        | 0,4         | 4,0   | 4,5            | 4,2          | 0,53                         | 229         | 19,0        | 0,7         | 2,184          | 1,95         | 344           |
| 13/01/12 | 2y             | 130          | 11,8 | 35,3 | 8,04 | 76        | 199        | 0,6         | 12,9  | 15,4           | 0,1          | -0,24                        | 84          | 2,9         | 1,0         | 2,086          | 1,94         | 484           |
|          | Зу             | 120          | 10,6 | 35,2 | 8,10 | 64        | 175        | 0,5         | 12,3  | 8,6            | 0,4          | -0,28                        | 106         | 2,6         | 2,8         | 2,127          | 1,96         | 418           |
|          | 4y             | 110          | 10,4 | 35,1 | 8,12 | 80        | 218        | 0,4         | 16,2  | 10,5           | 0,1          | -0,31                        | 133         | 35,1        | 2,3         | 2,128          | 1,95         | 397           |
|          | 5y             | 100          | 9,8  | 35,1 | 8,14 | 94        | 258        | 0,5         | 9,8   | 11,5           | 0,6          | -0,19                        | 162         | 35,3        | 0,9         | 2,134          | 1,95         | 375           |
|          | 6y             | 90           | 9,9  | 35,1 | 8,15 | 96        | 264        | 0,4         | 7,7   | 9,7            | 0,1          | -0,26                        | 188         | 6,3         | 1,0         | 2,140          | 1,96         | 367           |
|          | 7y             | 80           | 9,5  | 35,1 | 8,17 | 98        | 273        | 0,4         | 6;7   | 8,8            | 0,3          | -0,03                        | 214         | 12,0        | 3,3         | 2,142          | 1,95         | 347           |
|          | 8y             | 70           | 9,3  | 35,1 | 8,17 | 96        | 268        | 0,4         | 7,9   | 8,0            | 0,1          | -0,07                        | 153         | 11,7        | 1,0         | 2,130          | 1,94         | 345           |
|          | 9y             | 60           | 9,0  | 35,1 | 8,18 | 97        | 273        | 0,4         | 6,0   | 5,5            | 0,4          | 0,11                         | 175         | 6,5         | 1,2         | 2,131          | 1,94         | 335           |
| 24/01/12 | 3z             | 190          | 11,8 | 35,0 | 8,11 | 80        | 211        | 0,3         | 13,1  | 13,0           | 0,1          | -0,29                        | 123         | 26,8        | 0,7         | 2,142          | 1,96         | 415           |
|          | 5z             | 185          | 11,7 | 34,9 | 8,14 | 82        | 219        | 0,3         | 8,3   | 9,9            | 0,3          | -0,01                        | -           | 8,2         | 0,7         | 2,127          | 1,94         | 381           |
|          | 4z             | 180          | 11,9 | 34,7 | 8,14 | 87        | 230        | 0,4         | 7,5   | 8,8            | 0,1          | 0,19                         | 146         | 10,1        | 2,3         | 2,128          | 1,94         | 382           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | s    | pН   | 02<br>(%) | Ο2<br>(μM) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 6z           | 170          | 12,8 | 34,8 | 8,10 | 89        | 230        | 0,3         | 9,4   | 12,3           | 0,3          | -0,12                        | 133         | 11,3        | 0,8         | 2,095          | 1,92         | 421           |
|          | 7z           | 160          | 12,5 | 34,9 | 8,14 | 95        | 248        | 0,3         | 7,1   | 10,0           | 0,1          | 0,01                         | 113         | 11,9        | 1,1         | 2,101          | 1,91         | 378           |
|          | 8z           | 150          | 12,5 | 35,0 | 8,14 | 89        | 232        | 0,3         | 8,8   | 10,5           | 0,1          | 0,03                         | 148         | 12,7        | 0,6         | 2,156          | 1,96         | 388           |
|          | 9z           | 140          | 12,5 | 35,0 | 8,15 | 94        | 245        | 0,3         | 7,3   | 8,7            | 0,3          | 0,14                         | 113         | 12,7        | 0,8         | 2,104          | 1,91         | 369           |
|          | 10z          | 130          | 12,2 | 34,8 | 8,13 | 78        | 205        | 0,4         | 13,7  | 10,2           | 0,6          | -0,21                        | 109         | 13,8        | 1,2         | 2,114          | 1,93         | 391           |
|          | 11z          | 120          | 12,2 | 34,9 | 8,10 | 73        | 192        | 0,3         | 16,7  | 10,6           | 0,3          | -0,81                        | 107         | 16,2        | 0,9         | 2,140          | 1,96         | 428           |
|          | 12z          | 110          | 11,5 | 35,0 | 8,10 | 89        | 237        | 0,3         | 15,0  | 6,7            | 0,4          | -0,32                        | 139         | 21,3        | 0,8         | 2,130          | 1,96         | 423           |
|          | 13z          | 100          | 10,9 | 34,4 | 8,11 | 92        | 248        | 0,3         | 10,2  | 8,6            | 0,3          | -0,18                        | 148         | 28,9        | 1,1         | 2,092          | 1,92         | 405           |
|          | 14z          | 90           | 11,8 | 34,9 | 8,13 | 96        | 253        | 0,4         | 9,6   | 8,0            | 0,3          | -0,01                        | 153         | 24,6        | 1,0         | 2,113          | 1,93         | 389           |
|          | 15z          | 80           | 11,2 | 34,9 | 8,16 | 96        | 258        | 0,4         | 8,1   | 7,4            | 0,3          | 0,13                         | 138         | 21,0        | 1,5         | 2,119          | 1,92         | 358           |
|          | 16z          | 70           | 11,6 | 34,9 | 8,16 | 98        | 261        | 0,4         | 7,5   | 7,5            | 0,2          | -0,43                        | 187         | 21,7        | 1,3         | 2,117          | 1,92         | 359           |
| 09/02/12 | 2AA          | 190          | 7,0  | 34,6 | 8,21 | 98        | 289        | 0,1         | 4,0   | 4,1            | 1,1          | 0,07                         | 207         | 21,4        | 1,2         | 2,123          | 1,93         | 305           |
|          | 3AA          | 180          | 7,4  | 34,6 | 8,20 | 82        | 239        | 0,3         | 10,4  | 7,8            | 1,3          | -0,04                        | 148         | 10,9        | 0,6         | 2,145          | 1,96         | 318           |
|          | 4AA          | 170          | 7,1  | 34,7 | 8,20 | 99        | 292        | 0,2         | 3,8   | 5,7            | 0,4          | 0,18                         | 133         | 22,1        | 0,6         | 2,116          | 1,93         | 312           |
|          | 5AA          | 160          | 7,3  | 35,1 | 8,21 | 95        | 276        | 0,4         | 5,2   | 6,4            | 0,4          | 0,08                         | 128         | 12,9        | 0,6         | 2,130          | 1,94         | 305           |
|          | 6AA          | 150          | 9,7  | 30,8 | 8,01 | 42        | 120        | 0,4         | 22,5  | 16,3           | 0,6          | -0,89                        | 135         | 10,2        | 0,6         | 2,308          | 2,20         | 595           |
|          | 7AA          | 140          | 9,1  | 32,6 | 8,03 | 59        | 169        | 0,3         | 16,2  | 19,4           | 0,6          | -1,51                        | 130         | 44,0        | 0,6         | 2,174          | 2,05         | 519           |
|          | 8AA          | 130          | 8,7  | 34,4 | 8,07 | 71        | 202        | 0,2         | 5,0   | 9,1            | 0,2          | -0,35                        | 125         | 31,4        | 1,0         | 2,074          | 1,93         | 437           |
|          | 9AA          | 120          | 8,1  | 33,0 | 8,11 | 59        | 172        | 0,4         | 15,8  | 14,9           | 0,1          | -0,22                        | 156         | 19,3        | 0,5         | 2,109          | 1,96         | 404           |
|          | 10AA         | 110          | 6,9  | 34,8 | 8,18 | 63        | 185        | 0,2         | 11,9  | 11,2           | 0,2          | -0,16                        | 132         | -           | 0,6         | 2,140          | 1,96         | 332           |
|          | 11AA         | 100          | 6,6  | 34,6 | 8,10 | 84        | 250        | 0,2         | 8,8   | 8,8            | 0,6          | -0,01                        | 143         | 11,3        | 0,9         | 2,123          | 1,98         | 406           |
|          | 12AA         | 90           | 6,0  | 33,8 | 8,14 | 87        | 263        | 0,2         | 12,1  | 12,1           | 0,2          | -0,19                        | 109         | 8,1         | 0,6         | 2,091          | 1,94         | 361           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 13AA         | 80           | 4,6  | 35,2 | 8,18 | 94        | 293        | 0,2         | 10,2  | 10,9           | 0,6          | -0,01                        | 130         | 12,5        | 0,1         | 2,145          | 1,98         | 326           |
|          | 14AA         | 70           | 4,4  | 35,2 | 8,21 | 96        | 299        | 0,3         | 5,2   | 7,7            | 0,5          | 0,04                         | 118         | 14,7        | 0,2         | 2,151          | 1,97         | 302           |
|          | 15AA         | 60           | 4,6  | 35,0 | 8,22 | 91        | 284        | 0,3         | 5,0   | 7,1            | 1,2          | 0,03                         | 144         | 4,5         | 0,3         | 2,141          | 1,96         | 293           |
| 08/03/12 | 2BB          | 190          | 10,2 | 35,1 | 8,17 | 92        | 253        | 0,1         | 4,9   | 8,0            | 0,1          | 0,31                         | 186         | 2,4         | 0,3         | 2,277          | 2,07         | 372           |
|          | 3BB          | 180          | 10,2 | 35,1 | 8,16 | 82        | 225        | 0,1         | 7,4   | 8,5            | 0,1          | 0,16                         | 113         | 1,8         | 1,0         | 2,293          | 2,09         | 385           |
|          | 4BB          | 170          | 10,3 | 35,1 | 8,14 | 86        | 236        | 0,1         | 8,5   | 9,4            | 0,1          | 0,28                         | 126         | 11,4        | 1,1         | 2,307          | 2,12         | 409           |
|          | 5BB          | 160          | 11,8 | 32,0 | 8,07 | 32        | 86         | 0,1         | 29,2  | 10,5           | 1,3          | -0,98                        | 110         | 6,2         | 0,2         | 2,492          | 2,33         | 556           |
|          | 6BB          | 150          | 11,2 | 33,8 | 8,13 | 78        | 211        | 0,1         | 13,6  | 8,0            | 0,1          | -0,32                        | 127         | 11,6        | 0,3         | 2,359          | 2,17         | 438           |
|          | 7BB          | 140          | 12,2 | 33,9 | 8,09 | 64        | 170        | 0,1         | 13,4  | 8,2            | 0,0          | -0,33                        | 114         | 14,5        | 0,3         | 2,333          | 2,16         | 485           |
|          | 8BB          | 130          | 11,7 | 30,2 | 8,05 | 52        | 144        | 0,1         | 19,6  | 12,3           | 0,3          | -0,68                        | 125         | 11,2        | 0,7         | 2,501          | 2,36         | 598           |
|          | 9BB          | 120          | 11,2 | 31,2 | 8,10 | 49        | 136        | 0,1         | 13,0  | 6,6            | 0,3          | -2,70                        | 128         | 5,2         | 0,3         | 2,684          | 2,51         | 557           |
|          | 10BB         | 110          | 10,7 | 34,3 | 8,07 | 41        | 112        | 0,1         | 15,3  | 7,2            | 0,9          | -1,86                        | 140         | 6,5         | 0,9         | 2,381          | 2,22         | 513           |
|          | 11BB         | 100          | 9,6  | 35,1 | 8,11 | 85        | 236        | 0,1         | 7,0   | 10,6           | 0,7          | -0,15                        | 131         | 14,7        | 1,8         | 2,301          | 2,13         | 438           |
|          | 12BB         | 90           | 9,7  | 35,1 | 8,14 | 95        | 264        | 0,1         | 5,3   | 7,0            | 0,4          | 0,00                         | 139         | 7,5         | 2,6         | 2,325          | 2,14         | 410           |
|          | 13BB         | 80           | 9,7  | 35,1 | 8,16 | 97        | 270        | 0,1         | 4,9   | 4,8            | 0,6          | 0,16                         | 191         | 6,3         | 0,3         | 2,294          | 2,10         | 383           |
|          | 14BB         | 70           | 10,1 | 35,1 | 8,16 | 97        | 267        | 0,1         | 4,7   | 1,7            | 2,7          | -0,45                        | 192         | 12,9        | 0,4         | 2,313          | 2,11         | 388           |
| 04/04/12 | 2CC          | 160          | 11,5 | 35,2 | 8,04 | 84        | 224        | 0,1         | 8,2   | 4,6            | 2,7          | 0,01                         | 390         | 18,0        | 0,8         | 2,283          | 2,13         | 530           |
|          | 3CC          | 150          | 11,9 | 35,2 | 8,09 | 90        | 237        | 0,4         | 7,8   | 4,3            | 2,8          | -0,02                        | 213         | 8,5         | 0,2         | 2,281          | 2,10         | 467           |
|          | 4CC          | 140          | 11,5 | 35,2 | 8,11 | 88        | 235        | 0,2         | 7,1   | 3,0            | 2,6          | -0,42                        | 252         | 8,5         | 2,0         | 2,306          | 2,12         | 446           |
|          | 5CC          | 130          | 11,5 | 34,8 | 7,96 | 77        | 205        | 0,1         | 15,5  | 8,7            | 0,9          | -0,60                        | -           | 7,2         | 0,3         | 2,208          | 2,09         | 632           |
|          | 6CC          | 120          | 10,9 | 34,8 | 7,92 | 29        | 78         | 0,3         | 26,5  | 6,6            | 1,5          | -1,63                        | 233         | 9,9         | 0,2         | 2,289          | 2,18         | 721           |
|          | 7CC          | 110          | 11,4 | 35,3 | 8,02 | 81        | 215        | 0,2         | 16,7  | 5,0            | 1,5          | -0,51                        | 243         | 18,3        | 0,8         | 2,327          | 2,18         | 568           |

| Date     | Ref.<br>ech.    | Dist.<br>(m) | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|-----------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 8CC             | 100          | 11,5 | 35,3 | 8,08 | 91        | 241        | 0,3         | 6,4   | 4,8            | 1,7          | -0,23                        | 240         | 26,0        | 0,2         | 2,293          | 2,12         | 479           |
|          | 9CC             | 90           | 11,9 | 35,0 | 8,10 | 92        | 242        | 0,2         | 7,8   | 2,7            | 1,4          | -0,56                        | 239         | 26,5        | 1,0         | 2,282          | 2,10         | 456           |
|          | 10CC            | 80           | 12,0 | 35,0 | 8,09 | 91        | 240        | 0,3         | 7,1   | 5,5            | 1,4          | -0,97                        | 393         | 26,9        | 18,4        | 2,336          | 2,16         | 480           |
|          | 11CC            | 70           | 12,8 | 34,9 | 8,08 | 87        | 224        | 0,3         | 6,0   | 3,1            | 2,0          | -0,17                        | 365         | 34,1        | 0,4         | 2,304          | 2,13         | 489           |
|          | 12CC            | 60           | 13,4 | 11,8 | 8,22 | 86        | 258        | 0,5         | 47,5  | 1,3            | 6,1          | -4,72                        | 326         | 34,3        | 0,7         | 3,020          | 2,92         | 625           |
| 09/05/12 | 2DD             | 170          | 18,9 | 34,0 | 7,91 | 80        | 183        | 0,4         | 15,3  | 9,0            | 1,2          | -0,49                        | 614         | 5,2         | 0,4         | 2,230          | 2,10         | 789           |
|          | 3DD             | 160          | 18,5 | 33,7 | 7,94 | 95        | 221        | 0,2         | 11,0  | 8,3            | 0,9          | -0,69                        | 632         | 6,5         | 1,0         | 2,225          | 2,09         | 728           |
|          | 4DD             | 150          | 18,1 | 33,8 | 7,90 | 75        | 176        | 0,3         | 33,0  | 9,4            | 0,9          | -0,30                        | 622         | 2,3         | 0,5         | 2,241          | 2,12         | 808           |
|          | $5\mathrm{DD}$  | 140          | 19,5 | 30,5 | 7,72 | 34        | 79         | 0,1         | 40,5  | 25,6           | 0,8          | -2,28                        | 639         | 0,6         | 0,9         | 2,391          | 2,34         | 1422          |
|          | 6DD             | 130          | 23,4 | 32,9 | 8,08 | 100       | 217        | 0,0         | 15,3  | 14,4           | 0,6          | 0,05                         | 477         | 8,2         | 0,7         | 2,313          | 2,09         | 556           |
|          | 7DD             | 120          | 22,9 | 34,3 | 7,97 | 74        | 158        | 0,2         | 14,3  | 11,0           | 0,5          | -0,38                        | 565         | 6,2         | 3,7         | 2,237          | 2,06         | 705           |
|          | 8DD             | 110          | 21,3 | 34,5 | 7,93 | 49        | 107        | 0,2         | 14,3  | 8,8            | 0,8          | -0,61                        | 586         | 9,7         | 1,7         | 2,244          | 2,09         | 771           |
|          | 9DD             | 100          | 20,3 | 34,4 | 7,80 | 37        | 82         | 0,3         | 30,5  | 13,9           | 0,6          | -2,58                        | 681         | 5,5         | 0,9         | 2,307          | 2,21         | 1094          |
|          | 10DD            | 90           | 20,0 | 34,2 | 7,78 | 46        | 104        | 0,2         | 29,8  | 12,6           | 1,0          | -0,86                        | 627         | 3,6         | 1,2         | 2,292          | 2,20         | 1141          |
|          | 11DD            | 80           | 19,2 | 34,1 | 7,84 | 57        | 131        | 0,4         | 25,0  | 10,9           | 0,3          | -2,42                        | 571         | 5,3         | 1,4         | 2,253          | 2,15         | 956           |
|          | 12DD            | 70           | 19,5 | 34,1 | 7,95 | 91        | 207        | 0,4         | 17,0  | 8,1            | 0,8          | -0,13                        | -           | 10,4        | 0,9         | 2,214          | 2,07         | 710           |
|          | 13DD            | 60           | 18,6 | 32,3 | 8,03 | 95        | 222        | 0,5         | 11,8  | 6,0            | 0,4          | -1,15                        | 595         | 11,0        | 0,8         | 2,159          | 1,99         | 567           |
|          | 14DD            | 50           | 18,7 | 33,8 | 8,05 | 97        | 225        | 0,5         | 7,3   | 6,0            | 0,9          | -0,70                        | 738         | 16,9        | 1,1         | 2,224          | 2,04         | 546           |
| 22/05/12 | $2 \mathrm{EE}$ | 130          | 15,5 | 34,0 | 8,13 | 91        | 224        | 0,1         | 31,9  | 4,3            | 0,6          | -0,25                        | 579         | 25,5        | 1,0         | 2,284          | 2,07         | 439           |
|          | 3EE             | 120          | 15,4 | 35,2 | 8,10 | 92        | 225        | 0,1         | 3,8   | 2,2            | 0,9          | -1,62                        | 658         | 23,4        | 0,8         | 2,271          | 2,07         | 467           |
|          | 4EE             | 110          | 15,2 | 35,1 | 8,08 | 90        | 223        | 0,1         | 3,8   | 3,4            | 0,6          | -0,30                        | 607         | 22,6        | 0,3         | 2,279          | 2,09         | 494           |
|          | $5 \mathrm{EE}$ | 100          | 15,0 | 35,1 | 8,06 | 89        | 221        | 0,0         | 5,1   | 4,4            | 0,5          | 0,15                         | 586         | 22,8        | 0,1         | 2,284          | 2,10         | 521           |

| Date     | Ref.<br>ech.    | Dist.<br>(m) | т∘с  | s         | pH   | O2<br>(%) | O₂<br>(µM) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>18</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) |
|----------|-----------------|--------------|------|-----------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 6EE             | 90           | 15,0 | 34,1      | 7,93 | 29        | 72         | 0,1         | 30,6  | 7,2            | 0,6          | -1,35                        | 488         | 15,5        | 0,2         | 2,330          | 2,21         | 752           |
|          | 7EE             | 80           | 15,0 | 35,3      | 7,88 | 42        | 103        | 0,1         | 13,0  | 5,8            | 0,8          | -1,17                        | 542         | 23,3        | 0,3         | 2,301          | 2,19         | 833           |
|          | 8EE             | 70           | 15,2 | 34,6      | 7,94 | 76        | 189        | 0,2         | 10,2  | 4,9            | 0,3          | -0,76                        | 623         | 24,9        | 0,5         | 2,275          | 2,15         | 713           |
|          | 9EE             | 60           | 14,6 | 33,4      | 8,05 | 94        | 237        | 0,3         | 9,8   | 3,4            | 0,5          | -0,37                        | 583         | 23,9        | 0,2         | 2,257          | 2,09         | 535           |
|          | 10EE            | 50           | 14,0 | 34,5      | 8,06 | 96        | 243        | 0,2         | 6,4   | 1,8            | 0,7          | -0,15                        | 578         | 26,1        | 2,2         | 2,286          | 2,11         | 519           |
|          | 11EE            | 40           | 13,9 | 35,0      | 8,07 | 98        | 248        | 0,3         | 3,4   | 2,8            | 1,0          | -0,16                        | 474         | 33,7        | 2,3         | 2,310          | 2,13         | 508           |
| 21/06/12 | 2FF             | 130          | 23,0 | 35,2      | 8,11 | 92        | 196        | 0,1         | 10,5  | 7,9            | 1,8          | -0,80                        | 520         | 0,0         | 0,3         | 2,269          | 2,02         | 487           |
|          | 3FF             | 120          | 23,6 | 35,3      | 8,10 | 87        | 182        | 0,1         | 13,4  | 9,0            | 1,3          | -0,05                        | 514         | 9,7         | 1,0         | 2,276          | 2,03         | 504           |
|          | 4FF             | 110          | 21,6 | 35,1      | 8,02 | 68        | 148        | 0,1         | 10,3  | 5,4            | 4,6          | -0,95                        | 538         | 8,9         | 1,9         | 2,287          | 2,09         | 618           |
|          | $5 \mathrm{FF}$ | 100          | 20,8 | 35,1      | 7,91 | 57        | 125        | 0,2         | 17,9  | 10,3           | 0,7          | -1,42                        | 454         | 32,5        | 0,9         | 2,288          | 2,14         | 819           |
|          | 6 FF            | 90           | 20,7 | 35,1      | 7,91 | 55        | 122        | 0,3         | 14,5  | 11,9           | 0,8          | -1,15                        | 552         | 2,9         | 0,8         | 2,117          | 1,98         | 755           |
|          | $7\mathrm{FF}$  | 80           | 20,7 | 35,0      | 7,85 | 35        | 77         | 0,3         | 23,9  | 6,8            | 1,2          | -1,32                        | 464         | 29,5        | 0,3         | 2,354          | 2,23         | 983           |
|          | 8FF             | 70           | 20,7 | 34,9      | 8,02 | 85        | 188        | 0,4         | 9,5   | 5,0            | 1,0          | -0,73                        | 518         | 26,8        | 0,1         | 2,220          | 2,03         | 595           |
|          | $9\mathrm{FF}$  | 60           | 20,2 | 34,8      | 8,14 | 90        | 203        | 0,4         | 3,2   | 4,2            | 0,5          | -0,07                        | 476         | 57,5        | 0,4         | 2,257          | 2,01         | 436           |
| 23/07/12 | 2GG             | 170          | 22,1 | 35,1      | 7,96 | 38        | 83         | 0,2         | 18,0  | 8,7            | 1,8          | -0,87                        | 407         | 39,3        | 0,2         | 2,353          | 2,18         | 750           |
|          | 3GG             | 160          | 21,6 | 35,4      | 8,00 | 71        | 154        | 0,1         | 9,7   | 7,1            | 1,1          | -0,09                        | 620         | 27,7        | 0,0         | 2,273          | 2,08         | 646           |
|          | 4GG             | 150          | 21,6 | 35,3      | 7,98 | 73        | 158        | 0,2         | 10,6  | 6,2            | 1,7          | -1,04                        | 558         | 27,1        | 0,0         | 2,317          | 2,13         | 695           |
|          | 5GG             | 140          | 22,6 | 35,1      | 7,86 | 36        | 77         | 0,2         | 16,0  | 9,4            | 1,2          | -1,67                        | 595         | 36,8        | 0,1         | 2,358          | 2,22         | 980           |
|          | 6GG             | 130          | 22,6 | 35,4      | 7,84 | 66        | 140        | 0,3         | 16,9  | 12,9           | 0,5          | -1,04                        | 459         | 30,0        | 0,1         | 2,288          | 2,16         | 998           |
|          | 7GG             | 120          | 23,5 | 32,4      | 8,12 | 92        | 196        | 0,1         | 16,9  | 9,5            | 1,8          | -0,35                        | 464         | 36,4        | 0,6         | 2,461          | 2,21         | 535           |
|          | 8GG             | 110          | 21,6 | 35,0      | 7,95 | 50        | 109        | 0,2         | 15,1  | 10,1           | 0,2          | -0,67                        | 360         | 31,0        | 0,3         | 2,333          | 2,16         | 760           |
|          | 9GG             | 100          | 23,2 | $34,\! 6$ | 7,78 | 19        | 41         | 0,2         | 5,4   | 11,9           | 6,8          | -1,45                        | 478         | 21,5        | 0,1         | 2,375          | 2,27         | 1225          |

| Date     | Ref.<br>ech.     | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|------------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 10GG             | 90           | 22,4 | 36,3 | 7,68 | 18        | 39         | 0,2         | 33,1  | 11,9           | 6,1          | -1,66                        | 508         | 70,6        | 0,1         | 2,353          | 2,28         | 1522          |
|          | 11GG             | 80           | 22,2 | 35,7 | 8,01 | 82        | 177        | 0,3         | 8,6   | 8,3            | 2,3          | -0,51                        | 462         | 26,0        | 0,2         | 2,288          | 2,09         | 635           |
|          | 12GG             | 70           | 23,3 | 35,5 | 8,13 | 78        | 164        | 0,5         | 3,7   | 6,1            | 3,6          | -1,05                        | 473         | 32,9        | 1,4         | 2,344          | 2,07         | 476           |
|          | 13GG             | 60           | 22,2 | 35,1 | 8,07 | 83        | 180        | 0,4         | 2,3   | 3,7            | 0,9          | 0,08                         | -           | 21,8        | 0,0         | 2,318          | 2,09         | 551           |
| 02/08/12 | 2HH              | 150          | 22,0 | 34,7 | 8,08 | 69        | 150        | 0,1         | 5,0   | 4,0            | 1,5          | -0,30                        | 356         | 53,6        | 0,6         | 2,277          | 2,05         | 528           |
|          | 3HH              | 140          | 22,2 | 34,8 | 7,99 | 52        | 113        | 0,2         | 5,0   | 4,4            | 2,0          | -0,58                        | 364         | 49,9        | 0,1         | 2,247          | 2,06         | 664           |
|          | $4 \mathrm{HH}$  | 130          | 21,2 | 33,8 | 7,92 | 29        | 64         | 0,1         | 6,3   | 4,7            | 1,9          | -0,98                        | 410         | 51,1        | 0,0         | 2,336          | 2,19         | 829           |
|          | $5 \mathrm{HH}$  | 120          | 23,7 | 34,9 | 8,19 | 89        | 187        | 0,0         | 4,7   | 4,4            | 0,2          | 0,38                         | 253         | 54,5        | 0,0         | 2,331          | 2,03         | 405           |
|          | 6HH              | 110          | 23,5 | 35,1 | 8,14 | 98        | 206        | 0,1         | 2,7   | 0,5            | 0,4          | 0,53                         | 524         | 59,9        | 0,2         | 2,208          | 1,94         | 438           |
|          | 7HH              | 100          | 21,9 | 34,6 | 7,96 | 71        | 155        | 0,4         | 8,7   | 9,2            | 1,0          | -0,68                        | 401         | 59,3        | 2,2         | 2,221          | 2,05         | 709           |
|          | $8 \mathrm{HH}$  | 90           | 22,9 | 35,2 | 8,03 | 88        | 187        | 0,2         | 5,3   | 9,7            | 1,9          | -0,27                        | 370         | 60,6        | 4,0         | 2,224          | 2,02         | 592           |
|          | 9HH              | 80           | 22,3 | 34,9 | 8,10 | 80        | 171        | 0,2         | 4,0   | 7,5            | 0,9          | -0,09                        | 461         | 21,8        | 1,2         | 2,261          | 2,02         | 497           |
|          | $10 \mathrm{HH}$ | 70           | 21,8 | 35,2 | 8,07 | 77        | 167        | 0,4         | 5,0   | 6,2            | 1,0          | -0,40                        | 468         | 13,3        | 0,9         | 2,284          | 2,06         | 540           |
| 31/08/12 | 2ii              | 130          | 18,9 | 35,4 | 8,06 | 82        | 186        | 0,2         | 5,2   | 11,1           | 0,8          | 0,50                         | 304         | 23,7        | 0,1         | 2,284          | 2,08         | 538           |
|          | 3ii              | 120          | 18,5 | 33,2 | 8,08 | 64        | 149        | 0,2         | 17,4  | 9,8            | 0,6          | -0,25                        | 247         | 19,2        | 0,1         | 2,383          | 2,18         | 544           |
|          | 4ii              | 110          | 18,8 | 35,1 | 8,02 | 34        | 78         | 0,1         | 16,1  | 8,4            | 0,7          | -0,20                        | 258         | 52,6        | 0,2         | 2,365          | 2,18         | 622           |
|          | 511              | 100          | 19,8 | 35,8 | 7,92 | 20        | 45         | 0,3         | 1,7   | 12,4           | 7,1          | -1,20                        | 401         | 7,7         | 0,1         | 2,416          | 2,26         | 829           |
|          | 6ii              | 90           | 20,3 | 35,8 | 7,99 | 82        | 180        | 0,2         | 10,9  | 11,5           | 0,4          | -0,14                        | 574         | 65,1        | 0,2         | 2,283          | 2,10         | 655           |
|          | 7ii              | 80           | 19,9 | 35,6 | 8,08 | 89        | 199        | 0,3         | 7,0   | 10,4           | 0,4          | 0,23                         | 382         | 19,2        | 0,0         | 2,286          | 2,06         | 515           |
|          | 8ii              | 70           | 20,2 | 35,6 | 8,10 | 87        | 195        | 0,2         | 3,9   | 8,7            | 0,4          | 0,43                         | 222         | 18,6        | 0,1         | 2,323          | 2,09         | 497           |
|          | 9ii              | 60           | 19,6 | 35,5 | 8,14 | 92        | 207        | 0,3         | 19,6  | 7,2            | 0,9          | 0,44                         | 303         | 51,9        | 0,3         | 2,300          | 2,05         | 439           |
| 17/09/12 | 2jj              | 170          | 21,0 | 35,4 | 7,97 | 57        | 124        | 0,1         | 3,9   | 6,8            | 9,9          | -1,46                        | 152         | 43,2        | 0,7         | 2,416          | 2,24         | 740           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | s    | pH   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 3jj          | 160          | 21,0 | 35,0 | 8,04 | 68        | 149        | 0,1         | 1,3   | 5,5            | 1,7          | -0,01                        | 89          | 63,2        | 0,2         | 2,330          | 2,12         | 594           |
|          | 4jj          | 150          | 21,2 | 35,5 | 8,10 | 87        | 190        | 0,1         | 1,7   | 4,3            | 1,9          | 1,18                         | 114         | 7,6         | 0,8         | 2,263          | 2,03         | 489           |
|          | 5jj          | 140          | 21,8 | 35,0 | 8,04 | 43        | 93         | 0,1         | 9,1   | 5,3            | 2,3          | -0,21                        | 277         | 12,6        | 0,3         | 2,386          | 2,17         | 614           |
|          | 6jj          | 130          | 22,0 | 35,5 | 8,11 | 68        | 147        | 0,1         | 3,5   | 4,8            | 1,4          | 0,45                         | 157         | 63,9        | 0,6         | 2,295          | 2,05         | 486           |
|          | 7jj          | 120          | 21,7 | 34,9 | 8,05 | 67        | 146        | 0,2         | 7,4   | 7,1            | 2,8          | 0,07                         | 200         | 23,7        | 11,6        | 2,300          | 2,09         | 576           |
|          | 8jj          | 110          | 22,6 | 35,2 | 8,00 | 85        | 182        | 0,3         | 13,5  | 16,0           | 2,4          | -0,32                        | 220         | 24,8        | 0,9         | 2,233          | 2,04         | 642           |
|          | 9jj          | 100          | 22,0 | 35,4 | 8,05 | 85        | 184        | 0,4         | 4,8   | 8,9            | 2,1          | -0,11                        | 87          | 10,6        | 1,1         | 2,242          | 2,03         | 559           |
|          | 10jj         | 90           | 20,6 | 35,5 | 8,06 | 85        | 187        | 0,3         | 5,7   | 9,3            | 2,0          | 0,12                         | 353         | 9,3         | 0,8         | 2,275          | 2,06         | 545           |
|          | 11jj         | 80           | 19,7 | 35,5 | 8,07 | 89        | 200        | 0,3         | 8,3   | 6,3            | 9,9          | -0,50                        | 297         | 15,4        | 1,6         | 2,283          | 2,07         | 527           |
|          | 12jj         | 70           | 19,6 | 35,4 | 8,06 | 92        | 207        | 0,4         | 3,5   | 6,7            | 6,2          | -0,81                        | 159         | 7,9         | 1,1         | 2,259          | 2,05         | 536           |
| 02/10/12 | 2KK          | 130          | 17,6 | 34,2 | 8,13 | 72        | 170        | 0,1         | 10,4  | 4,9            | 1,6          | -0,01                        | 352         | 45,3        | 1,3         | 2,348          | 2,12         | 460           |
|          | 3KK          | 120          | 17,7 | 35,4 | 8,15 | 88        | 206        | 0,1         | 2,6   | 4,9            | 1,2          | 0,64                         | 97          | 30,6        | 0,2         | 2,282          | 2,04         | 417           |
|          | 4KK          | 110          | 19,1 | 34,5 | 8,03 | 95        | 217        | 0,1         | 8,3   | 12,6           | 1,0          | 0,44                         | -           | 35,6        | 0,1         | 2,280          | 2,09         | 589           |
|          | 5KK          | 100          | 19,5 | 35,3 | 8,06 | 92        | 207        | 0,3         | 5,7   | 9,7            | 1,3          | 0,44                         | 152         | 18,3        | 0,1         | 2,209          | 2,01         | 524           |
|          | 6KK          | 90           | 18,5 | 35,3 | 8,13 | 76        | 174        | 0,3         | 8,3   | 7,7            | 1,2          | -0,06                        | 321         | 50,5        | 0,3         | 2,283          | 2,05         | 444           |
|          | 7KK          | 80           | 17,7 | 35,6 | 8,06 | 85        | 199        | 0,3         | 5,2   | 9,5            | 1,5          | 0,18                         | 330         | 37,3        | 0,1         | 2,246          | 2,05         | 522           |
|          | 8KK          | 70           | 17,9 | 35,8 | 8,09 | 88        | 204        | 0,3         | 6,1   | 6,9            | 2,2          | 0,51                         | 232         | 44,7        | 0,2         | 2,303          | 2,09         | 494           |
|          | 9KK          | 60           | 19,2 | 35,5 | 8,12 | 90        | 205        | 0,3         | 1,7   | 5,8            | 2,7          | 0,50                         | 361         | 46,9        | 0,1         | 2,296          | 2,06         | 461           |
| 30/1/12  | 2LL          | 140          | 14,0 | 33,5 | 8,11 | 33        | 84         | 0,3         | 50,2  | 12,0           | 9,3          | -1,71                        | 164         | 23,5        | 0,0         | 2,470          | 2,27         | 498           |
|          | 3LL          | 130          | 13,6 | 35,1 | 8,13 | 84        | 215        | 0,2         | 9,3   | 11,0           | 1,8          | -0,43                        | 145         | 36,7        | 0,0         | 2,288          | 2,08         | 428           |
|          | 4LL          | 120          | 13,0 | 34,4 | 8,13 | 49        | 127        | 0,2         | 20,9  | 10,1           | 1,2          | -1,68                        | 151         | 55,4        | 0,0         | 2,415          | 2,21         | 453           |
|          | 5LL          | 110          | 13,6 | 32,4 | 8,11 | 31        | 81         | 0,2         | 25,2  | 12,4           | 2,1          | -1,52                        | 134         | 44,1        | 0,0         | 2,517          | 2,33         | 512           |

| Date     | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|----------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|          | 6LL          | 100          | 13,8 | 35,4 | 8,13 | 77        | 194        | 0,2         | 16,1  | 11,8           | 1,8          | -0,78                        | 412         | 49,4        | 1,0         | 2,336          | 2,12         | 436           |
|          | 7LL          | 90           | 14,8 | 30,0 | 8,10 | 52        | 134        | 0,2         | 38,5  | 12,8           | 2,7          | -0,64                        | 111         | 74,3        | 0,0         | 2,403          | 2,23         | 521           |
|          | 8LL          | 80           | 16,0 | 35,2 | 8,11 | 90        | 219        | 0,2         | 9,4   | 10,7           | 0,6          | -0,39                        | 72          | 58,1        | 0,3         | 2,278          | 2,07         | 458           |
|          | 9LL          | 70           | 13,2 | 35,5 | 8,17 | 88        | 226        | 0,2         | 18,5  | 8,9            | 0,5          | -0,81                        | 115         | 47,5        | 0,0         | 2,353          | 2,12         | 393           |
|          | 10LL         | 60           | 12,3 | 35,6 | 8,22 | 98        | 254        | 0,3         | 7,8   | 6,4            | 0,6          | -0,89                        | 113         | 37,8        | 0,0         | 2,343          | 2,09         | 338           |
|          | 11LL         | 50           | 13,3 | 35,3 | 8,19 | 108       | 274        | 0,5         | 4,3   | 6,0            | 2,1          | -1,75                        | 202         | 24,2        | 0,0         | 2,367          | 2,13         | 375           |
| 14/11/12 | 2NN          | 180          | 13,1 | 35,3 | 8,24 | 91        | 233        | 0,2         | 3,1   | 7,4            | 0,6          | -0,22                        | 151         | 0,1         | 0,0         | 2,295          | 2,04         | 317           |
|          | 3NN          | 170          | 13,4 | 35,2 | 8,25 | 94        | 240        | 0,2         | 2,0   | 5,4            | 1,1          | 0,14                         | 221         | 10,5        | 0,2         | 2,306          | 2,04         | 311           |
|          | 4NN          | 160          | 13,4 | 35,4 | 8,22 | 87        | 221        | 0,2         | 3,1   | 5,5            | -            | 0,02                         | 107         | 2,8         | 0,1         | 2,313          | 2,06         | 338           |
|          | 5NN          | 150          | 13,9 | 34,8 | 8,23 | 49        | 124        | 0,1         | 6,2   | 4,7            | 1,5          | -0,79                        | 96          | 6,6         | 0,1         | 2,416          | 2,15         | 347           |
|          | 6NN          | 140          | 13,7 | 34,4 | 8,04 | 77        | 197        | 0,1         | 17,1  | 12,2           | 0,0          | -0,51                        | 50          | 8,3         | 1,0         | 2,366          | 2,20         | 566           |
|          | 7NN          | 130          | 14,4 | 34,3 | 8,04 | 73        | 183        | 0,1         | 22,0  | 11,7           | 1,0          | -0,27                        | 97          | 19,4        | 0,0         | 2,358          | 2,19         | 568           |
|          | 8NN          | 120          | 16,2 | 35,2 | 7,89 | 58        | 141        | 0,2         | 21,8  | 15,8           | 0,8          | -0,88                        | 87          | 40,4        | 0,0         | 2,281          | 2,16         | 816           |
|          | 9NN          | 110          | 15,4 | 35,2 | 7,97 | 61        | 149        | 0,2         | 38,4  | 11,9           | 0,0          | -0,57                        | 202         | 8,2         | 0,0         | 2,248          | 2,10         | 650           |
|          | 10NN         | 100          | 14,3 | 35,2 | 8,06 | 62        | 155        | 0,2         | 17,1  | 8,7            | 0,3          | -0,63                        | 95          | 19,0        | 0,0         | 2,287          | 2,11         | 517           |
|          | 11NN         | 90           | 13,5 | 35,2 | 8,07 | 69        | 176        | 0,2         | 13,1  | 7,3            | 0,7          | -0,86                        | 210         | 23,7        | 0,2         | 2,305          | 2,13         | 504           |
|          | 12NN         | 80           | 12,4 | 34,9 | 8,15 | 84        | 219        | 0,4         | 11,8  | 7,1            | 1,4          | -1,07                        | 296         | 24,4        | 0,2         | 2,321          | 2,11         | 408           |
|          | 13NN         | 70           | 12,7 | 35,5 | 8,18 | 92        | 239        | 0,3         | 8,4   | 5,5            | 1,0          | -0,60                        | 229         | 8,9         | 0,2         | 2,333          | 2,10         | 377           |
|          | 14NN         | 60           | 12,1 | 35,7 | 8,22 | 93        | 244        | 0,3         | 4,5   | 4,9            | 1,0          | -0,81                        | 173         | 8,8         | 0,1         | 2,330          | 2,08         | 336           |
| 29/11/12 | 2PP          | 110          | 13,0 | 35,3 | 8,17 | 76        | 195        | 0,4         | 7,1   | 9,3            | 1,1          | -0,71                        | 91          | 86,2        | 0,6         | 2,285          | 2,06         | 381           |
|          | 3PP          | 100          | 12,5 | 35,3 | 8,17 | 65        | 169        | 0,4         | 12,7  | 10,4           | 0,8          | -1,13                        | 171         | 79,1        | 0,6         | 2,327          | 2,11         | 387           |
|          | 4PP          | 90           | 12,5 | 35,5 | 8,12 | 74        | 192        | 0,5         | 10,0  | 8,3            | 1,0          | -0,60                        | 204         | 50,2        | 2,4         | 2,292          | 2,09         | 434           |

| Date | Ref.<br>ech. | Dist.<br>(m) | T°C  | S    | pН   | 02<br>(%) | Ο₂<br>(μΜ) | DIP<br>(µM) | NO3 <sup>-</sup> +<br>NO2 <sup>-</sup> (μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | DOC<br>(µM) | DON<br>(µM) | DOP<br>(µM) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) |
|------|--------------|--------------|------|------|------|-----------|------------|-------------|---|----------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|
|      | 5PP          | 80           | 11,5 | 35,6 | 8,14 | 81        | 215        | 0,5         | 13,3  | 10,1           | 1,5          | -0,65                        | 31          | 18,8        | 1,5         | 2,317          | 2,11         | 412           |
|      | 6PP          | 70           | 11,4 | 33,9 | 8,21 | 95        | 255        | 0,5         | 7,1   | 6,9            | 1,5          | -0,88                        | 113         | 46,8        | 0,5         | 2,297          | 2,07         | 345           |
|      | 7PP          | 60           | 10,7 | 35,5 | 8,23 | 91        | 247        | 0,4         | 4,5   | 5,7            | 0,4          | -0,73                        | 228         | 43,5        | 1,6         | 2,307          | 2,07         | 321           |
|      | 8PP          | 50           | 11,8 | 35,0 | 8,24 | 93        | 245        | 0,4         | 4,5   | 4,8            | 0,6          | -0,89                        | 257         | 78,8        | 3,2         | 2,320          | 2,07         | 318           |

## Annexe 4

Détail des prélèvements de macro-organismes benthiques effectués sur la plage du Truc Vert pendant l'année 2011.

|                         |                           |   |          |   |          | Rép | olica | at |    |    |    |
|-------------------------|---------------------------|---|----------|---|----------|-----|-------|----|----|----|----|
|                         |                           | 1 | 2        | 3 | 4        | 5   | 6     | 7  | 8  | 9  | 10 |
|                         | Eurydice naylori          | 8 | 9        | 7 | 3        | 9   | 10    | 2  | 3  | 6  | 3  |
| 11<br>A                 | Gastrosaccus roscoffensis | 2 | 1        | - | -        | -   | -     | -  | -  | 1  | 1  |
| 20<br>on                | Haustorius arenarius      | 1 | -        | - | -        | -   | -     | 1  | -  | 1  | -  |
| rs<br>ati               | Nephtys cirrosa           | - | -        | - | -        | 1   | -     | -  | -  | 1  | -  |
| St.                     | Ophelia bicornis          | - | -        | - | -        | 2   | -     | -  | -  | -  | -  |
|                         | Pontocrates arenarius     | 2 | 4        | - | 1        | 1   | 3     | 2  | -  | 1  | 1  |
|                         | Eurydice naylori          | 6 | <b>5</b> | 7 | <b>5</b> | 11  | 4     | 7  | 10 | 1  | 9  |
| B []                    | Gastrosaccus roscoffensis | - | -        | - | -        | -   | -     | 1  | 1  | -  | 4  |
| 20<br>on                | Haustorius arenarius      | 3 | 1        | - | -        | -   | -     | -  | 1  | 1  | 2  |
| rs<br>ati               | Nephtys cirrosa           | - | -        | 1 | -        | -   | -     | -  | -  | -  | -  |
| St.                     | Ophelia bicornis          | - | -        | 1 | -        | 1   | 4     | 2  | 2  | -  | 3  |
|                         | Pontocrates arenarius     | - | -        | - | -        | -   | -     | 2  | 1  | -  | -  |
| H m                     | Eurydice naylori          | 2 | -        | 4 | 11       | 7   | 4     | 5  | 5  | 11 | 6  |
| n C                     | Haustorius arenarius      | - | -        | - | -        | -   | 1     | 2  | 2  | 1  | -  |
| s 2<br>tioi             | Nemertinea                | - | -        | - | -        | -   | -     | 1  | -  | -  | -  |
| ar<br>tat               | Ophelia bicornis          | 2 | 2        | 1 | -        | -   | 1     | 3  | -  | 2  | 4  |
| $\Sigma_{\infty}$       | Pontocrates arenarius     | - | -        | 2 | -        | 1   | 2     | 1  | 1  | -  | 1  |
|                         | Eurydice naylori          | 6 | 3        | 8 | -        | 2   | 5     | 3  | 2  | 3  | 2  |
| D []                    | Gastrosaccus roscoffensis | - | -        | 1 | -        | -   | 1     | -  | -  | -  | -  |
| 20<br>on                | Haustorius arenarius      | - | -        | 1 | -        | 1   | -     | 1  | -  | -  | 1  |
| rs<br>ati               | Nephtys cirrosa           | - | -        | - | -        | -   | -     | -  | 1  | -  | -  |
| Sta                     | Ophelia bicornis          | - | -        | 1 | 2        | -   | -     | -  | -  | 1  | 1  |
|                         | Pontocrates arenarius     | - | 1        | - | -        | 1   | 2     | 1  | 1  | 1  | -  |
| 11<br>E                 | Eurydice naylori          | 3 | 3        | 2 | 6        | 3   | 10    | 3  | 8  | 7  | -  |
| 20<br>on                | Haustorius arenarius      | - | -        | 3 | -        | 1   | -     | -  | 2  | -  | -  |
| urs<br>ati              | Ophelia bicornis          | 1 | 1        | 3 | 2        | 1   | -     | -  | -  | 1  | -  |
| $\operatorname{St}_{a}$ | Pontocrates arenarius     | - | -        | 1 | -        | -   | 1     | -  | 2  | -  | -  |
|                         | Eurydice naylori          | 9 | 4        | 8 | 12       | 4   | 1     | 9  | 6  | 17 | 3  |
|                         | Gastrosaccus roscoffensis | - | -        | - | -        | -   | -     | -  | -  | -  | 1  |
| 01<br>n F               | Haustorius arenarius      | - | -        | - | -        | -   | -     | -  | -  | 2  | 1  |
| s 2<br>tio              | Nemertinea                | - | -        | - | -        | -   | -     | 1  | -  | -  | 1  |
| [ar<br> tai             | Nephtys cirrosa           | - | 1        | - | -        | -   | -     | -  | -  | -  | -  |
| $\Xi \infty$            | Ophelia bicornis          | 1 | 1        | - | 1        | -   | -     | 3  | 3  | -  | -  |
|                         | Pontocrates arenarius     | - | -        | - | -        | 2   | -     | 3  | -  | -  | 1  |

|                         |                           |    |   |    | - | Rép      | olica    | at |          |          |          |
|-------------------------|---------------------------|----|---|----|---|----------|----------|----|----------|----------|----------|
|                         |                           | 1  | 2 | 3  | 4 | 5        | 6        | 7  | 8        | 9        | 10       |
|                         | Eurydice naylori          | 10 | 8 | 15 | 3 | 7        | <b>5</b> | 14 | <b>5</b> | 4        | <b>5</b> |
|                         | Gastrosaccus roscoffensis | -  | - | -  | - | -        | -        | -  | -        | -        | -        |
| n 01                    | Haustorius arenarius      | 1  | 2 | -  | - | 4        | -        | 1  | -        | -        | -        |
| s 2<br>tio              | Nemertinea                | -  | - | -  | - | -        | -        | 1  | -        | -        | -        |
| lar<br>ta               | Ophelia bicornis          | 1  | 2 | 3  | 1 | 2        | -        | 1  | -        | 2        | -        |
| $\geq \infty$           | Pontocrates arenarius     | -  | - | -  | - | -        | -        | -  | -        | -        | -        |
|                         | Scolelepis squamata       | 1  | - | -  | - | -        | -        | 1  | -        | 1        | -        |
| 11<br>H                 | Eurydice naylori          | 5  | 6 | 2  | 8 | 2        | 2        | 7  | 8        | 10       | 4        |
| 20<br>on                | Haustorius arenarius      | -  | - | -  | - | -        | -        | 4  | -        | -        | -        |
| urs<br>ati              | Ophelia bicornis          | 1  | - | -  | 1 | 1        | -        | -  | 1        | -        | 2        |
| $M_{a}$                 | Scolelepis squamata       | -  | 1 | 1  | 1 | 3        | 3        | -  | 1        | -        | 2        |
| s<br>1<br>on            | Eurydice naylori          | 2  | 3 | 3  | 1 | 8        | 4        | 5  | 6        | 7        | 1        |
| Lar<br>01<br>1<br>I     | Ophelia bicornis          | -  | - | -  | - | -        | -        | -  | -        | -        | 1        |
| $\operatorname{St}^2$ S | Scolelepis squamata       | -  | 1 | 4  | 1 | 2        | 1        | 4  | -        | -        | 3        |
|                         | Eurydice naylori          | 5  | 4 | 1  | 5 | 3        | 3        | 8  | 8        | 2        | 2        |
|                         | Gastrosaccus roscoffensis | -  | 1 | -  | - | -        | 1        | -  | 2        | -        | -        |
| 01:<br>n A              | Gastrosaccus spinifer     | -  | - | -  | - | -        | 1        | -  | -        | -        | 1        |
| tio.                    | Haustorius arenarius      | 4  | 2 | 1  | 2 | <b>5</b> | 1        | 3  | -        | 2        | 1        |
| uir<br>Ital             | Nemertinea                | -  | - | -  | - | -        | -        | -  | 1        | -        | -        |
| יי                      | Ophelia bicornis          | 1  | - | -  | 1 | 1        | 1        | 1  | 1        | 1        | 3        |
|                         | Pontocrates arenarius     | 1  | - | 1  | - | 1        | -        | -  | 3        | 1        | 2        |
|                         | Cerastoderma edule        | -  | - | -  | - | -        | -        | 1  | -        | 3        |          |
| B []                    | Eurydice naylori          | 4  | 2 | 3  | 3 | 2        | 6        | 2  | 6        | <b>5</b> | 1        |
| 20<br>on                | Gastrosaccus roscoffensis | 1  | 3 | 2  | 1 | 1        | -        | -  | 2        | 1        | 1        |
| in<br>ati               | Haustorius arenarius      | -  | 4 | 2  | 1 | -        | -        | -  | 2        | 4        | 4        |
| Ju<br>St                | Nemertinea                | -  | - | -  | - | 1        | -        | -  | 1        | 1        | -        |
|                         | Ophelia bicornis          | 4  | 6 | 4  | 1 | 4        | -        | -  | 3        | 8        | 4        |
|                         | Eurydice naylori          | 2  | - | 2  | - | -        | 4        | -  | 1        | 2        | 1        |
|                         | Gastrosaccus roscoffensis | -  | - | -  | - | -        | 1        | -  | -        | -        | -        |
| 01:<br>n C              | Haustorius arenarius      | -  | 3 | -  | 1 | -        | 1        | 1  | -        | -        | -        |
| tion                    | Mytilus edulis            | -  | - | -  | - | 1        | -        | -  | -        | -        | -        |
| uir<br>tat              | Nephtys cirrosa           | -  | - | -  | - | 1        | -        | -  | -        | -        | -        |
| ی م<br>م                | Ophelia bicornis          | 2  | 2 | 1  | 1 | 3        | 3        | 6  | 6        | 1        | 2        |
|                         | Pontocrates arenarius     | -  | - | -  | - | -        | -        | -  | 1        | -        | -        |

|   |                           |   |    |          | ]        | <u>Rép</u> | lice | <u>it</u> |    |          |    |
|---|---------------------------|---|----|----------|----------|------------|------|-----------|----|----------|----|
|   |                           | 1 | 2  | 3        | 4        | 5          | 6    | 7         | 8  | 9        | 10 |
|   | Eurydice naylori          | 1 | -  | 1        | -        | -          | -    | 1         | -  | -        | 1  |
| D 11                                      | Haustorius arenarius      | 1 | -  | -        | 1        | -          | -    | -         | -  | -        | -  |
| 20.<br>on                                 | Nemertinea                | - | -  | -        | -        | -          | -    | -         | -  | 1        | -  |
| in<br>ati                                 | Ophelia bicornis          | 4 | 4  | 1        | <b>5</b> | 2          | -    | 1         | 1  | 3        | -  |
| Ju<br>St                                  | Scolelepis squamata       | 1 | -  | -        | -        | -          | -    | 1         | -  | -        | -  |
|   | Talitrus saltator         | - | -  | -        | -        | -          | 1    | -         | -  | -        | -  |
| a H o                                     | Ophelia bicornis          | 1 | -  | -        | -        | -          | -    | -         | -  | -        | -  |
| E atio                                    | Scolelepis squamata       | - | 1  | 3        | 1        | 1          | -    | 2         | 2  | -        | -  |
| $\frac{1}{2}$                             | Talitrus saltator         | 1 | -  | -        | -        | -          | -    | -         | -  | -        | 1  |
|   | Scolelepis squamata       | - | 1  | 2        | 3        | 1          | -    | 2         | 2  | 1        | 1  |
| uir<br>011<br>F                           |                           |   |    |          |          |            |      |           |    |          |    |
| ${ m J}_{ m 2}$                           |                           |   |    |          |          |            |      |           |    |          |    |
| 11<br>A                                   | Eurydice naylori          | - | -  | -        | -        | -          | 1    | -         | -  | -        | -  |
| 20<br>0 n                                 | Gastrosaccus spinifer     | 4 | 3  | <b>5</b> | 1        | 3          | 1    | 1         | 11 | 3        | 1  |
| ot.<br>atio                               | Hydrobia ulvae            | - | -  | -        | 2        | 1          | 4    | -         | -  | <b>5</b> | 1  |
| Ser                                       | Nephtys cirrosa           | - | -  | -        | -        | -          | -    | 2         | -  | -        | -  |
|   | Eurydice naylori          | 1 | -  | -        | -        | 2          | 1    | 2         | -  | -        | -  |
|   | Gastrosaccus spinifer     | 1 | -  | 1        | 3        | 6          | 2    | 1         | 3  | -        | 1  |
| 0 1<br>D B                                | Haustorius arenarius      | - | -  | -        | 1        | 2          | 1    | -         | -  | -        | -  |
| 2<br>tioi                                 | Nemertinea                | - | 1  | 1        | -        | -          | -    | -         | -  | -        | -  |
| ept                                       | Nephtys cirrosa           | - | -  | -        | -        | -          | -    | 1         | -  | 1        | -  |
| v v                                       | Ophelia bicornis          | - | 1  | 3        | -        | -          | -    | -         | 1  | -        | 1  |
|   | Pontocrates arenarius     | 2 | -  | -        | -        | 1          | -    | -         | -  | -        | -  |
|   | Gastrosaccus spinifer     | - | -  | -        | 1        | -          | -    | 1         | -  | 1        | -  |
|   | Haustorius arenarius      | 2 | -  | -        | -        | 2          | -    | 1         | -  | 2        | -  |
| 0 1 C                                     | Nemertinea                | 2 | 4  | 2        | 2        | 8          | 3    | 3         | -  | 1        | 2  |
| 2<br>tioi                                 | Nephtys cirrosa           | - | 1  | -        | 1        | -          | -    | -         | -  | -        | 1  |
| ept                                       | Ophelia bicornis          | - | -  | 1        | -        | 1          | -    | -         | 1  | -        | -  |
| $\tilde{\mathbf{v}}$ $\tilde{\mathbf{v}}$ | Pontocrates arenarius     | - | 1  | 1        | -        | -          | -    | -         | -  | 1        | 1  |
|   | Urothoe pulchella         | - | -  | -        | -        | 1          | -    | -         | -  | -        | -  |
|   | Eurydice naylori          | - | -  | -        | -        | -          | -    | -         | 1  |          | -  |
| D 11                                      | Gastrosaccus roscoffensis | 4 | 2  | 1        | 1        | 1          | -    | 1         | 2  | -        | -  |
| 20<br>on                                  | Gastrosaccus spinifer     | - | -  | -        | -        | -          | -    | -         | 1  | -        | 1  |
| ot.<br>ati                                | Haustorius arenarius      | - | -  | 1        | -        | -          | -    | -         | -  | -        | -  |
| Sel                                       | Nemertinea                | 3 | 11 | 3        | 3        | 1          | 1    | 2         | 4  | 6        | 2  |
|   | Pontocrates arenarius     | - | -  | 1        | -        | 1          | -    | -         | -  | -        | -  |

|   |                           |   |   |   | ]  | Rép | lica | at |   |   |    |
|---|---------------------------|---|---|---|----|-----|------|----|---|---|----|
|   |                           | 1 | 2 | 3 | 4  | 5   | 6    | 7  | 8 | 9 | 10 |
|   | Eurydice naylori          | - | - | - | -  | -   | -    | -  | 1 | - | -  |
| <b>H</b> - 5                              | Gastrosaccus roscoffensis | 2 | 1 | 1 | 1  | 1   | 1    | 1  | 4 | 3 | 2  |
| n H                                       | Gastrosaccus spinifer     | - | - | - | -  | 1   | -    | -  | - | 1 | -  |
| :. 2<br>tio                               | Haustorius arenarius      | - | - | - | -  | -   | -    | -  | - | 1 | -  |
| ept                                       | Nemertinea                | - | - | 1 | -  | 1   | 1    | -  | - | 3 | 1  |
| $\tilde{\mathbf{v}}$ $\tilde{\mathbf{v}}$ | Pontocrates arenarius     | - | - | - | 1  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
|   | Talitrus saltator         | - | - | - | -  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
| H<br>H<br>H                               | Eurydice naylori          | - | 1 | - | -  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
| 20<br>on                                  | Haustorius arenarius      | - | - | - | -  | 1   | -    | -  | - | - | -  |
| ot.<br>ati                                | Nemertinea                | 4 | - | 2 | 12 | 3   | 1    | 4  | 1 | - | 7  |
| Sel                                       | Scolelepis squamata       | - | - | - | -  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
|   | Eurydice naylori          | - | - | - | -  | 1   | -    | -  | 1 | - | -  |
| 0 1 O 1                                   | Haustorius arenarius      | - | - | - | -  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
| . 2<br>ioi                                | Nemertinea                | 1 | 9 | 6 | -  | -   | 2    | 11 | 8 | 5 | 8  |
| ept<br>tal                                | Scolelepis squamata       | - | - | - | 1  | -   | 1    | -  | - | 1 | -  |
| N N                                       | Talitrus saltator         | - | - | - | -  | -   | -    | -  | 1 | - | -  |
| 11<br>H                                   | Eurydice naylori          | 1 | 1 | 2 | 2  | -   | 4    | 4  | 2 | 2 | 5  |
| 20<br>on                                  | Nemertinea                | - | 3 | 1 | -  | 1   | 9    | 2  | - | - | 1  |
| ot.<br>ati                                | Scolelepis squamata       | - | 1 | - | 1  | -   | -    | -  | 1 | - | -  |
| Sel                                       | Talitrus saltator         | - | - | - | -  | -   | -    | 1  | 2 | 1 | -  |
| n n                                       | Eurydice naylori          | - | - | - | -  | 1   | -    | -  | 1 | - | -  |
| ec.<br>011<br>A                           | Gastrosaccus roscoffensis | - | - | 1 | -  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
| $\operatorname{Sts}_{2}$                  | Pontocrates arenarius     | - | - | - | -  | -   | -    | -  | - | - | 1  |
| u   | Eurydice naylori          | - | - | - | -  | -   | -    | -  | 1 | - | -  |
| ec<br>D1:<br>B                            | Gastrosaccus roscoffensis | - | 1 | - | -  | 4   | -    | -  | - | 1 | -  |
| $\operatorname{Sts}^2 \operatorname{D}$   | Gastrosaccus spinifer     | - | - | - | -  | -   | -    | -  | - | 1 | -  |
| 11<br>C                                   | Eurydice naylori          | 1 | - | - | -  | -   | -    | 1  | - | - | -  |
| 20.<br>on                                 | Gastrosaccus roscoffensis | 1 | 1 | - | -  | 1   | 2    | -  | - | 3 | 3  |
| sc.<br>ati                                | Gastrosaccus spinifer     | - | - | - | -  | -   | -    | 1  | - | - | -  |
| De<br>St                                  | Haustorius arenarius      | - | - | - | -  | -   | -    | 1  | - | - | -  |
| 0 - C                                     | Eurydice naylori          | 1 | - | - | 1  | -   | 1    | -  | - | - | -  |
| Dec<br>201<br>St.                         | Haustorius arenarius      | - | - | 1 | -  | -   | -    | -  | - | 1 | -  |
| <u>ः -</u> स                              | Eurydice naylori          | 1 | - | - | -  | -   | -    | -  | - | 1 | -  |
| De<br>201<br>St.                          |                           |   |   |   |    |     |      |    |   |   |    |

## Annexe 5

Détail des données biogéochimiques des eaux interstitielles et souterraines prélevées lors de la mission ESTAFET 3 (Janvier – Mars 2013) Liste des abréviations :

Ref. ech.  $\rightarrow$  référence de l'échantillon : soit le numéro de l'échantillon pour les prélèvements en zone intertidale, soit le numéro du piézomètre (P) et de la station de prélèvement, soit le numéro du puits en forêt (F)

 $T^{\circ}C \rightarrow température (^{\circ}C)$ 

 $S \rightarrow salinité$ 

 $O_2$  (%)  $\rightarrow$  saturation en oxygène dissous (%)

DIP ( $\mu$ M)  $\rightarrow$  concentration en phosphore inorganique dissous, en  $\mu$ mol/L

 $NO_3^- + NO_2^- (\mu M) \rightarrow$  concentration en nitrates + nitrites, en  $\mu$ mol/L

 $H_4SiO_4 (\mu M) \rightarrow concentration en silice dissoute, en \mu mol/L$ 

 $NH_{4^{+}}(\mu M) \rightarrow$  concentration en ammonium, en  $\mu$ mol/L

 $δ^{13}$ C-DIC (‰) → valeur du  $δ^{13}$ C du carbone inorganique dissous, en ‰

AT (meq/kg) → valeur de l'alcalinité totale, en milliéquivalents/kg

TCO<sub>2</sub> (mM)  $\rightarrow$  concentration en carbone inorganique dissous (CO<sub>2</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), en mmol/L

 $pCO_2 (ppm) \rightarrow pression partielle en CO_2$ , exprimée en parties par million (ppm), calculée à partir des valeurs d'alcalinité totale et des mesures in situ de pH, température et salinité

 $CH_4$  (nM)  $\rightarrow$  concentration en méthane, exprimée en nmol/L

SW  $\rightarrow$  eau de mer de surface

| Date     | Ref.<br>ech. | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | DIP<br>(µM) | Fe²+<br>(μM) | NO3 <sup>-</sup> + NO2 <sup>-</sup><br>(μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) | CH₄<br>(nM) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|---|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|-------------|
| 14/01/13 | 1            | 11,7 | 32,0 | 8,15 | 77        | 0,3         | 0,0          | 15,2  | 16,2           | 1,2          | -                            | 2,363          | 2,18         | 427           | -           |
|          | 2            | 12,7 | 30,0 | 8,12 | 80        | 0,3         | 0,0          | 17,1  | 18,0           | 0,6          | -                            | 2,373          | 2,20         | 479           | -           |
|          | 3            | 11,7 | 33,6 | 8,18 | 78        | 0,3         | 0,1          | 12,4  | 11,1           | 1,1          | -                            | 2,297          | 2,09         | 378           | -           |
|          | 4            | 14,4 | 32,0 | 8,13 | 74        | 0,5         | 0,0          | 11,5  | 16,8           | 0,8          | -                            | 2,320          | 2,13         | 458           | -           |
|          | 5            | 16,1 | 29,0 | 8,03 | 68        | 0,5         | 0,1          | 12,4  | 29,6           | 1,2          | -                            | 2,464          | 2,32         | 663           | -           |
|          | 6            | 15,9 | 31,0 | 8,04 | 67        | 0,4         | 0,0          | 20,2  | 19,7           | 0,3          | -                            | 2,351          | 2,20         | 603           | -           |
|          | 7            | 12,4 | 24,4 | 8,25 | 69        | 0,2         | 0,1          | 18,2  | 31,4           | 1,1          | -                            | 2,754          | 2,55         | 423           | -           |
|          | 8            | 11,2 | 28,0 | 8,22 | 72        | 0,2         | 0,1          | 13,9  | 42,6           | 0,4          | -                            | 2,722          | 2,51         | 431           | -           |
|          | 9            | 11,0 | 28,0 | 8,10 | 50        | 0,3         | 0,0          | 15,2  | 27,5           | 1,0          | -                            | 2,705          | 2,55         | 585           | -           |
|          | 10           | 11,2 | 31,9 | 8,12 | 75        | 0,3         | 0,0          | 14,8  | 34,6           | 1,0          | -                            | 2,512          | 2,17         | 452           | -           |
|          | 11           | 12,0 | 26,7 | 8,24 | 83        | 0,3         | 0,0          | 19,1  | 20,2           | 1,2          | -                            | 2,810          | 2,31         | 384           | -           |
|          | 15           | 10,6 | 35,0 | 8,24 | 87        | 0,2         | 0,0          | 4,8   | 4,7            | 0,7          | -                            | 2,280          | 2,04         | 311           | -           |
|          | SW           | 10,7 | 34,9 | 8,24 | 95        | 0,3         | 0,0          | 4,4   | 4,7            | 0,4          | -                            | 2,340          | 2,54         | 389           | -           |
| 29/01/13 | 12           | 11,6 | 20,9 | 8,24 | 73        | 0,3         | 0,1          | 17,8  | 10,2           | 3,5          | -1,4                         | 2,950          | 2,80         | 494           | -           |
|          | 13           | 10,0 | 32,7 | 8,17 | 83        | 0,3         | 0,2          | 12,0  | 5,9            | 3,4          | -0,5                         | 2,231          | 2,05         | 372           | -           |
|          | 14           | 9,8  | 33,2 | 8,18 | 91        | 0,3         | 0,0          | 50,2  | 7,4            | 2,8          | -0,9                         | 2,259          | 2,07         | 370           | -           |
|          | SW           | 11,4 | 34,8 | 8,29 | 96        | 0,2         | 0,9          | 6,6   | 6,2            | 1,6          | -0,8                         | 2,261          | 1,99         | 269           | -           |
| 13/02/13 | F6           | 11,5 | 0,5  | 7,38 | 23        | 27,1        | 209,7        | 0,0   | 258,0          | 61,1         | -16,7                        | 5,527          | 6,10         | 11524         | -           |
|          | F6           | 9,8  | 0,5  | 7,42 | 15        | 26,3        | 219,7        | 0,0   | 270,6          | 57,5         | -16,7                        | 5,580          | 6,10         | 10393         | -           |
|          | F6           | 9,9  | 0,5  | 7,40 | 19        | 26,4        | 221,5        | 0,0   | 264,8          | 61,9         | -16,7                        | 5,411          | 6,00         | 10568         | -           |
|          | F6           | 11,9 | 0,5  | 7,35 | 17        | 25,8        | 234,3        | 0,0   | 267,6          | 75,5         | -16,6                        | 5,483          | 6,10         | 12310         | -           |

| Date     | Ref.<br>ech.   | T°C  | S  | pН   | O2<br>(%)  | DIP<br>(µM)  | Fe²+<br>(μΜ)   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>(μM)          | H₄SiO₄<br>(μM)  | NH₄⁺<br>(μM)   | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg)   | TCO2<br>(mM)   | pCO2<br>(ppm)   | CH₄<br>(nM)    |
|----------|--|--|--|--|--|--|--|--|---|--|------------------------------|--|--|---|----------------|
|          | F6   | 12,9   | 0,5  | 7,33   | 17   | 27,8   | 244,4  | 0,0  | 247,8   | 60,3   | -16,5                        | 5,288  | 5,90   | 12588   | -              |
| 28/02/13 | P1-3   | 8,5  | 22,0   | 8,10   | 82   | 0,4  | 0,1  | 27,4   | 5,6   | 0,4  | -4,0                         | 2,530  | 2,43   | 568   | -              |
|          | P1-2   | 9,1  | 24,7   | 8,13   | 88   | 0,2  | 1,8  | 25,0   | 8,1   | 0,7  | -3,7                         | 2,461  | 2,34   | 502   | -              |
|          | P1-1   | 8,8  | 25,1   | 8,18   | 83   | 0,3  | 0,7  | 24,7   | 7,6   | 0,0  | -3,6                         | 2,442  | 2,30   | 431   | 11,7           |
|          | P2-5   | 12,3   | 0,6  | 8,08   | 76   | 0,4  | 0,4  | 60,2   | 28,4  | 1,2  | -12,0                        | 3,131  | 3,17   | 1289  | -              |
|          | P2-4   | 13,0   | 0,6  | 8,02   | 75   | 0,1  | 0,1  | 51,5   | 29,3  | 0,5  | -12,3                        | 2,296  | 2,33   | 1096  | 9,6            |
|          | P3-7   | 12,1   | 0,9  | 7,84   | -  | 0,2  | 0,0  | 266,0  | 45,0  | 1,2  | -11,9                        | 3,239  | 3,34   | 2271  | 11,1           |
|          | P1-1   | 12,0   | 24,5   | 8,17   | 82   | 0,1  | 0,0  | 28,7   | 6,9   | 0,4  | -3,5                         | 2,445  | 2,29   | 461   | -              |
|          | P2-4   | 13,8   | 0,7  | 8,20   | 79   | 0,1  | 0,0  | 40,2   | 12,2  | 0,3  | -11,7                        | 3,225  | 3,24   | 1012  | -              |
|          | P3-7   | 14,5   | 0,7  | 8,07   | -  | 0,4  | 0,2  | 76,3   | 13,6  | 0,5  | -11,8                        | 3,053  | 3,09   | 1310  | -              |
| 01/03/13 | P1-3   | 9,2  | 9,5  | 8,31   | 62   | 0,3  | 0,0  | 50,8   | 10,2  | 0,1  | -                            | 2,960  | 2,87   | 493   | 11,9           |
|          | P1-2   | 9,1  | 9,4  | 8,37   | 62   | 0,3  | 1,0  | 29,7   | 5,3   | 4,1  | -                            | 2,938  | 2,83   | 422   | -              |
|          | P1-1   | 9,4  | 9,2  | 8,33   | 59   | 0,3  | 0,6  | 48,5   | 9,5   | 0,8  | -                            | 2,935  | 2,84   | 469   | -              |
|          | P2-5   | 13,0   | 0,5  | 7,97   | 75   | 0,2  | 0,0  | 63,1   | 25,8  | 0,5  | -                            | 3,310  | 3,38   | 1793  | -              |
|          | P2-4   | 12,1   | 0,5  | 8,05   | 73   | 0,2  | 0,5  | 65,0   | 22,6  | 1,4  | -                            | 3,374  | 3,43   | 1501  | 13,7           |
|          | P3-7   | 14,0   | 0,5  | 7,88   | -  | 0,1  | 0,2  | 72,8   | 22,3  | 0,3  | -                            | 3,515  | 3,61   | 2393  | 12,2           |
| 03/03/13 | P1-3   | 10,9   | 4,2  | 8,36   | 50   | 0,4  | 0,0  | 61,7   | 13,1  | 1,0  | -                            | 3,110  | 3,05   | 542   | -              |
|          | P1-2   | 10,6   | 7,2  | 8,27   | 71   | 0,2  | 0,0  | 59,4   | 14,8  | 0,6  | -                            | 2,849  | 2,79   | 562   | -              |
|          | P1-1   | 10,7   | 7,6  | 8,27   | 68   | 0,2  | 1,0  | 50,0   | 3,8   | 1,4  | -                            | 3,047  | 2,98   | 595   | -              |
|          | P2-4   | 13,8   | 1,1  | 8,12   | 77   | 0,2  | 0,0  | 70,2   | 30,9  | 0,5  | -                            | 2,979  | 3,00   | 1094  | -              |
|          | P3-7   | 14,7   | 0,6  | 7,97   | -  | 0,2  | 0,0  | 86,1   | 24,7  | 0,8  | -                            | 3,081  | 3,14   | 1688  | 148,2          |
| 03/03/13 | P1-2<br>P1-1<br>P2-5<br>P2-4<br>P3-7<br>P1-3<br>P1-2<br>P1-1<br>P2-4<br>P3-7 | 9,1<br>9,4<br>13,0<br>12,1<br>14,0<br>10,9<br>10,6<br>10,7<br>13,8<br>14,7 | 9,4<br>9,2<br>0,5<br>0,5<br>0,5<br>4,2<br>7,2<br>7,6<br>1,1<br>0,6 | 8,37<br>8,33<br>7,97<br>8,05<br>7,88<br>8,36<br>8,27<br>8,27<br>8,12<br>7,97 | 62<br>59<br>75<br>73<br>-<br>50<br>71<br>68<br>77<br>- | 0,3<br>0,2<br>0,2<br>0,1<br>0,4<br>0,2<br>0,2<br>0,2<br>0,2<br>0,2 | 1,0<br>0,6<br>0,0<br>0,5<br>0,2<br>0,0<br>0,0<br>1,0<br>0,0<br>0,0 | 29,7<br>48,5<br>63,1<br>65,0<br>72,8<br>61,7<br>59,4<br>50,0<br>70,2<br>86,1 | 5,3<br>9,5<br>25,8<br>22,6<br>22,3<br>13,1<br>14,8<br>3,8<br>30,9<br>24,7 | 4,1<br>0,8<br>0,5<br>1,4<br>0,3<br>1,0<br>0,6<br>1,4<br>0,5<br>0,8 |                              | 2,938<br>2,935<br>3,310<br>3,374<br>3,515<br>3,110<br>2,849<br>3,047<br>2,979<br>3,081 | 2,83<br>2,84<br>3,38<br>3,43<br>3,61<br>3,05<br>2,79<br>2,98<br>3,00<br>3,14 | 422<br>469<br>1793<br>1501<br>2393<br>542<br>562<br>595<br>1094<br>1688 | 15<br>12<br>14 |

| Date           | Ref.<br>ech. | т∘с  | S    | pН   | O2<br>(%) | DIP<br>(µM) | Fe²+<br>(μM) | NO3 <sup>-</sup> + NO2 <sup>-</sup><br>(μM) | H₄SiO₄<br>(µM) | NH₄+<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) | CH₄<br>(nM) |
|----------------|--------------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|---|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|-------------|
|                | SW           | 9,5  | 34,7 | 8,07 | 100       | 0,1         | 0,0          | 4,1   | 2,6            | 1,5          | + 0,3                        | 2,360          | 2,20         | 501           | -           |
| 04/03/13       | P1-3         | 13,9 | 3,5  | 8,39 | -         | 0,3         | 0,0          | 51,1  | 4,3            | 2,0          | -                            | 3,064          | 3,00         | 524           | -           |
|                | P1-2         | 14,1 | 3,5  | 8,42 | 52        | 0,3         | 0,0          | 87,6  | 35,9           | 1,9          | -                            | 3,087          | 3,02         | 493           | -           |
|                | P1-1         | 13,9 | 3,7  | 8,37 | 51        | 0,4         | 0,5          | 27,8  | 24,3           | 1,2          | -                            | 3,043          | 2,98         | 540           | -           |
|                | P2-4         | 15,8 | 1,2  | 7,92 | 78        | 0,2         | 0,1          | 40,9  | 45,6           | 0,0          | -                            | 3,156          | 3,22         | 1890          | -           |
|                | SW           | 12,1 | 34,5 | 8,18 | 100       | 0,2         | 0,0          | 6,9   | 3,9            | 0,4          | -                            | 2,185          | 1,98         | 359           | -           |
| 05/03/13       | SW           | 11,8 | 34,4 | -    | 100       | 0,1         | 0,0          | 6,5   | 4,2            | 0,1          | -                            | 2,281          |              | -             | -           |
| 11:15          | P1-3         | 14,0 | 0,6  | 8,67 | 50        | 0,2         | 0,4          | 21,3  | 18,9           | 0,2          | -                            | 2,862          | 2,80         | 297           | -           |
| 11:25          | P1-2         | 12,9 | 0,7  | 8,64 | 13        | 0,2         | 1,0          | 22,0  | 18,8           | 0,7          | -                            | 2,879          | 2,82         | 314           | -           |
| 11:30          | P1-1         | 13,2 | 4,1  | 8,40 | 5         | 0,2         | 0,0          | 10,0  | 6,6            | 1,5          | -                            | 2,786          | 2,72         | 453           | -           |
| 11:50          | P2-4         | 14,5 | 0,5  | 8,00 | 76        | 0,1         | 0,2          | 68,3  | 34,7           | 0,0          | -                            | 3,401          | 3,46         | 1750          | -           |
| 12:10          | P1-3         | 13,2 | 0,5  | 8,50 | 19        | 0,1         | 0,4          | 24,4  | 16,7           | 0,3          | -                            | 2,850          | 2,83         | 446           | -           |
| 12:15          | P1-2         | 12,8 | 0,6  | 8,50 | 13        | 0,2         | 0,2          | 23,3  | 49,2           | 0,3          | -                            | 2,855          | 2,82         | 440           | -           |
| 12;25          | P1-1         | 12,8 | 0,8  | 8,47 | 11        | 0,2         | 0,6          | 20,3  | 27,2           | 0,2          | -                            | 2,871          | 2,84         | 466           | -           |
| 12:35          | P2-4         | 13,9 | 0,5  | 7,93 | 77        | 0,2         | 0,0          | 69,1  | 15,5           | 0,1          | -                            | 3,514          | 3,60         | 2112          | -           |
| 13:10          | P1-3         | 12,8 | 1,0  | 8,47 | 25        | 0,3         | 0,0          | 36,9  | 12,4           | 0,1          | -                            | 2,775          | 2,74         | 443           | -           |
| $13^{\circ}15$ | P1-2         | 12,9 | 1,0  | 8,46 | 23        | 0,2         | 0,1          | 34,1  | 49,1           | 0,1          | -                            | 2,850          | 2,82         | 467           | -           |
| 13:25          | P1-1         | 12,7 | 1,4  | 8,42 | 26        | 0,2         | 0,0          | 38,1  | 26,0           | 0,3          | -                            | 2,909          | 2,88         | 509           | -           |
| 13:30          | P2-4         | 13,7 | 0,6  | 7,98 | 75        | 0,2         | 0,2          | 71,3  | 5,7            | 1,0          | -                            | 3,270          | 3,33         | 1729          | -           |
| 14:05          | P1-3         | 12,6 | 1,5  | 8,47 | 42        | 0,3         | 0,0          | 32,0  | 11,6           | 0,4          | -                            | 2,881          | 2,84         | 444           | -           |
| 14:15          | P1-2         | 12,9 | 1,5  | 8,44 | 37        | 0,2         | 0,0          | 33,5  | 13,0           | 0,2          | -                            | 2,881          | 2,84         | 478           | -           |

| Date     | Ref.<br>ech. | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | DIP<br>(µM) | Fe²+<br>(μM) | NO3 <sup>-</sup> + NO2 <sup>-</sup><br>(μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg) | TCO2<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) | CH₄<br>(nM) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|---|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|-------------|
| 14:25    | P1-1         | 12,6 | 2,6  | 8,40 | 39        | 0,2         | 0,0          | 46,9  | 12,1           | 0,3          | -                            | 2,974          | 2,93         | 511           | -           |
| 14:40    | P2-4         | 14,4 | 0,7  | 7,97 | 76        | 0,2         | 0,1          | 62,8  | 12,8           | 0,2          | -                            | 3,178          | 3,24         | 1720          | -           |
| 15:05    | P1-3         | 12,7 | 1,8  | 8,49 | 72        | 0,3         | 0,1          | 56,9  | 11,3           | 0,2          | -                            | 3,003          | 2,95         | 433           | -           |
| 15:15    | P1-2         | 13,0 | 2,0  | 8,43 | 50        | 0,2         | 0,1          | 32,6  | 6,2            | 0,8          | -                            | 3,058          | 3,01         | 506           | -           |
| 15:20    | P1-1         | 13,0 | 2,3  | 8,42 | 51        | 0,3         | 0,0          | 57,0  | 7,2            | 0,1          | -                            | 3,028          | 2,98         | 505           | -           |
| 15:35    | P2-4         | 14,1 | 0,7  | 8,01 | 78        | 0,3         | 0,4          | 50,0  | 15,5           | 1,2          | -                            | 3,258          | 3,31         | 1600          | -           |
| 16:00    | P1-3         | 13,1 | 1,7  | 8,42 | 77        | 0,3         | 0,1          | 47,6  | 30,7           | 0,1          | -                            | 3,266          | 3,22         | 564           | -           |
| 16:10    | P1-2         | 14,1 | 2,2  | 8,41 | 57        | 0,3         | 0,2          | 66,0  | 4,8            | 0,4          | -                            | 3,056          | 3,01         | 532           | -           |
| 16:15    | P1-1         | 13,8 | 3,1  | 8,37 | 59        | 0,6         | 0,0          | 57,0  | 6,7            | 0,1          | -                            | 2,999          | 2,95         | 550           | -           |
| 16:25    | P2-4         | 14,8 | 0,8  | 8,03 | 79        | 0,2         | 0,4          | 62,8  | 19,8           | 0,3          | -                            | 3,179          | 3,22         | 1491          | -           |
| 17:05    | P1-3         | 12,7 | 1,5  | 8,49 | 77        | 0,4         | 0,6          | 104,4                                       | 3,8            | 1,0          | -                            | 3,185          | 3,13         | 468           | -           |
| 17:10    | P1-2         | 13,6 | 2,0  | 8,46 | 57        | 0,3         | 0,0          | 95,6  | 2,4            | 0,7          | -                            | 3,048          | 2,99         | 473           | -           |
| 17:20    | P1-1         | 13,0 | 2,4  | 8,44 | 59        | 0,2         | 0,5          | 57,4  | 1,7            | 0,2          | -                            | 3,029          | 2,97         | 479           | -           |
| 17:40    | P2-4         | 13,8 | 0,9  | 8,06 | 80        | 0,2         | 0,5          | 55,7  | 14,3           | 0,1          | -                            | 2,972          | 3,01         | 1274          | -           |
| 18:00    | P1-3         | 12,4 | 1,6  | 8,44 | 75        | 0,3         | 0,4          | 76,0  | 5,0            | 0,3          | -                            | 3,200          | 3,16         | 525           | -           |
| 18:05    | P1-2         | 12,8 | 1,8  | 8,45 | 53        | 0,3         | 0,0          | 58,1  | 27,7           | 0,5          | -                            | 3,055          | 3,01         | 486           | -           |
| 18:10    | P1-1         | 13,3 | 4,8  | 8,32 | 57        | 0,2         | 0,1          | 56,1  | 10,7           | 1,0          | -                            | 2,262          | 2,22         | 436           | -           |
| 18:20    | P2-4         | 14,0 | 0,9  | 8,08 | 80        | 0,2         | 0,0          | 60,7  | 10,8           | 0,3          | -                            | 3,035          | 3,07         | 1245          | -           |
| 06/03/13 | SW           | 10,9 | 34,4 | 8,18 | 100       | 0,1         | 0,1          | 6,7   | 0,3            | 3,2          | + 0,6                        | 2,260          | 2,05         | 364           | -           |
|          | P1-3         | 14,2 | 0,9  | 8,58 | 37        | 0,3         | 0,2          | 53,7  | 7,3            | 0,3          | -10,0                        | 2,921          | 2,86         | 367           | -           |
|          | P1-2         | 14,0 | 1,0  | 8,52 | 27        | 0,2         | 0,1          | 44,4  | 20,5           | 0,1          | -9,8                         | 2,835          | 2,79         | 407           | -           |
|          |              |      |      |      |           |             |              |   |                |              |                              |                |              |               |             |

| Date     | Ref.<br>ech. | Т°С  | S    | pН   | O2<br>(%) | DIP<br>(µM) | Fe²+<br>(μM) | NO <sub>3</sub> · + NO <sub>2</sub> ·<br>(μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) | CH4<br>(nM) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|---|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|-------------|
|          | P1-1         | 14,5 | 2,0  | 8,40 | 39        | 0,2         | 0,2          | 45,6  | 9,1            | 0,4          | -9,9                         | 2,964          | 2,92         | 536           | -           |
|          | P2-4         | 16,8 | 0,7  | 7,93 | 78        | 0,2         | 0,2          | 76,5  | 20,3           | 0,2          | -12,1                        | 3,309          | 3,38         | 2027          | -           |
| 07/03/13 | SW           | 9,8  | 34,1 | 8,22 | 100       | 0,1         | 0,1          | 7,6   | 3,1            | 0,3          | -                            | 2,308          | 2,09         | 333           | -           |
|          | P1-3         | 10,4 | 0,6  | 8,62 | 31        | 0,3         | 0,1          | 19,4  | 14,3           | 0,2          | -                            | 2,910          | 2,86         | 327           | -           |
|          | P1-2         | 11,0 | 1,0  | 8,54 | 38        | 0,3         | 0,1          | 45,6  | 17,5           | 0,0          | -                            | 2,792          | 2,75         | 370           | -           |
|          | P1-1         | 10,9 | 1,7  | 8,49 | 41        | 0,2         | 0,1          | 87,4  | 20,5           | 0,3          | -                            | 2,951          | 2,90         | 420           | -           |
|          | P2-4         | 11,8 | 0,5  | 7,97 | 77        | 0,2         | 0,1          | 82,0  | 21,6           | 0,2          | -                            | 3,242          | 3,31         | 1731          | -           |
| 08/03/13 | SW           | 11,0 | 33,9 | 8,21 | -         | 0,1         | 0,1          | -   | 4,3            | 2,0          | -                            | 2,207          | 1,99         | 326           | -           |
|          | P1-3         | 11,7 | 0,5  | 8,57 | 18        | 0,3         | 0,2          | -   | 19,7           | 0,2          | -                            | 2,881          | 2,84         | 373           | -           |
|          | P1-2         | 11,7 | 0,6  | 8,58 | 24        | 0,3         | 0,2          | -   | 17,6           | 0,3          | -                            | 2,770          | 2,73         | 352           | -           |
|          | P1-1         | 11,6 | 1,1  | 8,59 | 32        | 0,2         | 0,1          | 28,1  | 19,6           | 0,2          | -                            | 2,897          | 2,84         | 338           | -           |
|          | P2-5         | 11,9 | 0,4  | 7,98 | 76        | 0,2         | 0,2          | 73,9  | 16,3           | 0,5          | -                            | 3,366          | 3,44         | 1789          | -           |
|          | P2-4         | 12,7 | 0,4  | 7,98 | 72        | 0,1         | 0,2          | 72,2  | 13,1           | 0,2          | -                            | -              | -            | -             | -           |
|          | P3-7         | 13,3 | 0,5  | 7,82 | -         | 0,1         | 0,1          | 100,0   | 12,5           | 0,5          | -                            | 3,692          | 3,81         | 2818          | -           |
| 11/03/13 | SW           | 11,6 | 34,5 | 8,17 | 100       | 0,1         | 0,0          | 5,1   | 2,8            | 0,4          | -                            | 2,278          | 2,07         | 379           | -           |
|          | P1-3         | 12,2 | 34,1 | 8,14 | 98        | 0,3         | 0,6          | 7,0   | 7,0            | 1,1          | -                            | 2,221          | 2,03         | 403           | -           |
|          | P1-2         | 11,6 | 33,9 | 8,15 | 98        | 0,3         | 0,0          | 7,2   | 5,2            | 0,9          | -                            | 2,236          | 2,04         | 394           | -           |
|          | P1-1         | 11,4 | 34,0 | 8,14 | 95        | 0,3         | 0,1          | 8,1   | 4,0            | 0,8          | -                            | 2,219          | 2,03         | 401           | -           |
|          | P2-5         | 12,0 | 11,1 | 8,15 | 87        | 0,5         | 0,0          | 43,0  | 10,8           | 2,4          | -                            | 2,733          | 2,67         | 671           | -           |
|          | P2-4         | 12,2 | 11,2 | 8,04 | 85        | 0,4         | 0,0          | 40,9  | 9,4            | 0,9          | -                            | 2,830          | 2,80         | 908           | -           |
|          | P3-7         | 13,0 | 0,9  | 8,11 | -         | 0,2         | 0,0          | 91,1  | 20,3           | 0,3          | -                            | 3,258          | 3,29         | 1231          | -           |
|          |              |      |      |      |           |             |              |   |                |              |                              |                |              |               |             |

| Date     | Ref.<br>ech. | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | DIP<br>(µM) | Fe²+<br>(μM) | NO3 <sup>-</sup> + NO2 <sup>-</sup><br>(μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg) | TCO2<br>(mM) | pCO2<br>(ppm) | CH₄<br>(nM) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|---|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|-------------|
| 12/03/13 | SW           | 10,8 | 34,2 | 8,16 | 100       | 0,1         | 0,0          | 5,0   | 3,3            | 0,8          | -                            | 2,265          | 2,07         | 385           | -           |
| 10:50    | P1-3         | 10,6 | 34,5 | 8,18 | 98        | 0,3         | 0,0          | 4,4   | 5,1            | 0,3          | -                            | 2,242          | 2,04         | 360           | -           |
| 11:05    | P1-2         | 10,5 | 34,5 | 8,20 | 97        | 0,2         | 0,3          | 3,0   | 3,9            | 0,0          | -                            | 2,241          | 2,03         | 341           | -           |
| 11:15    | P1-1         | 10,8 | 34,5 | 8,14 | 85        | 0,0         | 0,0          | 3,5   | 5,0            | 1,4          | -                            | 2,243          | 2,56         | 401           | -           |
| 11:20    | P2-5         | 11,3 | 14,9 | 8,12 | 89        | 0,5         | 0,1          | 45,9  | 21,8           | 2,4          | -                            | 2,615          | 2,54         | 640           | -           |
| 11:30    | P2-4         | 11,5 | 15,6 | 8,08 | 88        | 0,5         | 0,1          | 47,4  | 24,0           | 1,1          | -                            | 2,587          | 2,52         | 692           | -           |
| 12:10    | P3-10        | 11,6 | 0,7  | 8,13 | -         | 0,3         | 0,0          | 69,4  | 16,4           | 0,3          | -                            | 2,895          | 2,92         | 1043          | -           |
| 12;15    | P1-3         | 10,7 | 34,1 | 8,12 | 98        | 0,2         | 0,0          | 4,4   | 6,2            | 0,5          | -                            | 2,220          | 2,05         | 420           | -           |
| 12:20    | P1-2         | 11,1 | 34,5 | 8,15 | 97        | 0,3         | 0,2          | 14,1  | 3,7            | 0,0          | -                            | 2,244          | 2,05         | 392           | -           |
| 12:30    | P1-1         | 12,2 | 34,1 | 8,15 | 88        | 0,0         | 0,3          | 3,0   | 4,8            | 0,2          | -                            | 2,241          | 2,04         | 396           | -           |
| 12:40    | P2-5         | 11,6 | 14,7 | 8,09 | 89        | 0,5         | 0,1          | 44,8  | 17,7           | 1,3          | -                            | 2,649          | 2,58         | 702           | -           |
| 12:45    | P2-4         | 11,9 | 15,5 | 8,04 | 87        | 0,4         | 0,1          | 49,8  | 18,6           | 1,0          | -                            | 2,609          | 2,55         | 775           | -           |
| 12:55    | P3-10        | 12,5 | 0,6  | 8,17 | -         | 0,3         | 0,1          | 77,8  | 17,3           | 0,2          | -                            | 2,996          | 3,02         | 1002          | -           |
| 14:05    | P1-3         | 12,6 | 34,5 | 8,06 | 97        | 0,3         | 0,0          | 5,7   | 6,1            | 0,0          | -                            | 2,265          | 2,10         | 508           | -           |
| 14:10    | P1-2         | 11,6 | 34,5 | 8,07 | 96        | 0,3         | 0,1          | 1,7   | 3,9            | 0,0          | -                            | 2,233          | 2,07         | 483           | -           |
| 14:15    | P1-1         | 12,0 | 34,1 | 8,07 | 89        | 0,1         | 0,0          | 3,3   | 6,6            | 0,6          | -                            | 2,234          | 2,07         | 487           | -           |
| 14:25    | P2-5         | 12,7 | 12,7 | 8,03 | 88        | 0,5         | 0,1          | 45,6  | 20,7           | 0,0          | -                            | 2,695          | 2,65         | 867           | -           |
| 14:30    | P2-4         | 12,5 | 13,1 | 8,04 | 86        | 0,5         | 0,1          | 48,9  | 24,3           | 0,9          | -                            | 2,682          | 2,64         | 834           | -           |
| 14:40    | P3-10        | 13,0 | 0,6  | 8,15 | -         | 0,7         | 0,3          | 4,4   | 9,7            | 0,3          | -                            | 2,785          | 2,81         | 982           | -           |
| 14:45    | P1-3         | 11,8 | 34,1 | 8,06 | 96        | 0,3         | 0,1          | 2,8   | 3,5            | 0,0          | -                            | 2,230          | 2,07         | 498           | -           |
| 14:50    | P1-2         | 11,4 | 34,5 | 8,08 | 97        | 0,3         | 0,1          | 3,1   | 4,3            | 0,3          | -                            | 2,243          | 2,08         | 472           | -           |
|          |              |      |      |      |           |             |              |   |                |              |                              |                |              |               |             |

| Date     | Ref.<br>ech. | T°C  | s    | pН   | O2<br>(%) | DIP<br>(µM) | Fe²+<br>(μM) | NO3 <sup>-</sup> + NO2 <sup>-</sup><br>(μM) | H₄SiO₄<br>(μM) | NH₄⁺<br>(μM) | δ <sup>13</sup> C-DIC<br>(‰) | AT<br>(meq/kg) | TCO₂<br>(mM) | pCO₂<br>(ppm) | CH4<br>(nM) |
|----------|--------------|------|------|------|-----------|-------------|--------------|---|----------------|--------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|-------------|
| 14:55    | P1-1         | 11,3 | 34,4 | 8,08 | 93        | 0,1         | 0,2          | 3,7   | 5,0            | 0,6          | -                            | 2,244          | 2,08         | 472           | -           |
| 15:05    | P2-5         | 11,9 | 9,5  | 8,12 | 87        | 0,4         | 0,1          | 52,6  | 27,4           | 1,3          | -                            | 2,822          | 2,78         | 769           | -           |
| 15:10    | P2-4         | 12,1 | 11,7 | 8,07 | 86        | 0,5         | 0,1          | 46,3  | 28,0           | 1,9          | -                            | 2,725          | 2,68         | 805           | -           |
| 15:15    | P3-10        | 12,9 | 0,6  | 8,16 | -         | 0,4         | 0,0          | 72,0  | 12,4           | 0,2          | -                            | 2,873          | 2,90         | 988           | -           |
| 13/03/13 | F3           | 12,7 | 0,3  | 7,30 | < 10      | 9,3         | 108,1        | 0,0   | 347,6          | 61,6         | -14,3                        | 4,125          | 4,65         | 10727         | 54963       |
|          | F4           | 11,1 | 0,1  | 6,55 | <10       | 4,1         | 63,9         | 0,0   | 85,5           | 4,3          | -20,5                        | -              | -            | 10531         | 1957        |
|          | F5           | 10,9 | 0,5  | 7,01 | <10       | 4,1         | 52,2         | 0,0   | 309,8          | 11,3         | -16,4                        | 4,161          | 5,21         | 20220         | 1836        |
| 14/03/13 | SW           | 11,3 | 34,6 | 8,22 | -         | 0,2         | 0,1          | 3,5   | 2,3            | 1,6          | -                            | 2,237          | 2,01         | 328           | -           |
|          | P1-3         | 10,7 | 34,5 | 8,07 | 93        | 0,5         | 0,0          | 3,8   | 3,7            | 0,0          | -                            | 2,249          | 2,09         | 484           | -           |
|          | P1-2         | 10,7 | 34,4 | 8,14 | 93        | 0,6         | 0,4          | 5,0   | 5,1            | 0,0          | -                            | 2,274          | 2,09         | 405           | -           |
|          | P1-1         | 10,8 | 34,6 | 8,09 | 85        | 0,1         | 0,6          | 2,4   | 2,2            | 0,0          | -                            | 2,261          | 2,09         | 456           | -           |
|          | P2-5         | 11,9 | 1,5  | 8,25 | 74        | 0,5         | 0,0          | 52,2  | 10,0           | 0,2          | -                            | 3,001          | 3,00         | 767           | -           |
|          | P2-4         | 12,3 | 1,6  | 8,24 | 75        | 0,4         | 0,1          | 50,7  | 14,2           | 0,0          | -                            | 2,990          | 2,99         | 796           | -           |
|          | P3-10        | 13,3 | 0,5  | 8,00 | -         | 0,2         | 0,2          | 42,0  | 7,5            | 0,4          | -                            | 3,475          | 3,54         | 1766          | -           |
| 18/03/13 | SW           | 10,6 | 34,5 | 8,23 | 100       | 0,1         | 0,1          | 1,3   | 1,0            | 0,2          | -                            | 2,271          | 2,04         | 319           | -           |
|          | P1-3         | 12,5 | 33,3 | 8,19 | 91        | 0,3         | 0,1          | 9,7   | 4,5            | 0,4          | -                            | 2,201          | 1,99         | 354           | -           |
|          | P1-2         | 12,0 | 33,9 | 8,20 | 92        | 0,3         | 0,1          | 8,1   | 4,3            | 0,0          | -                            | 2,291          | 2,07         | 355           | -           |
|          | P1-1         | 11,5 | 34,0 | 8,19 | 78        | 0,0         | 0,1          | 5,6   | 8,6            | 0,0          | -                            | 2,434          | 2,21         | 386           | -           |
|          | P2-5         | 12,8 | 0,6  | 8,24 | 69        | 0,3         | 0,2          | 54,1  | 19,1           | 1,0          | -                            | 3,035          | 3,05         | 864           | -           |
|          | P2-4         | 13,6 | 1,0  | 8,24 | 68        | 0,2         | 0,3          | 51,9  | 16,5           | 0,2          | -                            | 3,112          | 3,12         | 866           | -           |
|          | P3-10        | 13,2 | 1,0  | 8,30 | -         | 0,1         | 0,4          | 59,4  | 9,4            | 0,7          | -                            | 3,525          | 3,52         | 848           | -           |
|          |              |      |      |      |           |             |              |   |                |              |                              |                |              |               |             |

## Annexe 6 Missions, communications et publications scientifiques
## Missions scientifiques

| Avril 2013     | <b>ESTAFET 4</b> – 6 jours – Ile d'Yeu, plage de Ker Chalon<br>Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in<br>situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques  |
|----------------|---|
| Fin hiver 2013 | Missions régulières sur les <b>lacs médocains et landais</b><br>Echantillonnage de carottes d'interface et d'eaux afin d'étudier les<br>paramètres biogéochimiques  |
| Fév-Mars 2013  | <b>ESTAFET 3</b> – 22 jours – plage du Truc Vert<br>Etude du fonctionnement biogéochimique d'un estuaire souterrain<br>via des prélèvements d'eaux interstitielles (piézomètres),<br>l'installation de sondes in situ et des mesures géophysiques<br>(tomographie électrique, radar)                    |
| Novembre 2012  | <b>ESTAFET 2</b> – 18 jours – plage du Truc Vert<br>Etude du fonctionnement biogéochimique d'un estuaire souterrain<br>via des prélèvements d'eaux interstitielles le long du profil de plage,<br>l'installation de sondes in situ et des mesures géophysiques<br>(tomographie électrique)              |
| Octobre 2012   | <b>ESTAFET 1</b> – 6 jours – Ile d'Yeu, plage de Ker Chalon<br>Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in<br>situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques  |
| Eté 2012       | Missions ponctuelles sur les rives de la <b>Garonne</b> , dans le<br>cadre de la thèse d'Aurélie Lanoux (EPOC)<br>Echantillonnage des eaux fluviales et estuariennes  |
| Janvier 2012   | <b>MOBISEA 10</b> – 4 jours – plage du Truc Vert<br>Etude biogéochimique de la lentille d'eau salée en zone intertidale.<br>Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in<br>situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques   |
| Décembre 2011  | <b>MOBISEA 9</b> – 6 jours – plage du Truc Vert<br>Etude biogéochimique de la lentille d'eau salée en zone intertidale.<br>Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in<br>situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques et<br>échantillonnage de la macrofaune benthique |
| Septembre 2011 | <b>MOBISEA 8</b> – 5 jours – plage du Truc Vert<br>Etude biogéochimique de la lentille d'eau salée en zone intertidale.<br>Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in<br>situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques et<br>échantillonnage de la macrofaune benthique |
| Août 2011      | <b>PECH 10,</b> projet ANR FORCLIM, 6 jours – Golfe de<br>Gascogne – N/O Côtes de la Manche<br>Objectif: estimer la variabilité hydrologique naturelle et<br>anthropique dans l'Atlantique Nord à l'aide des foraminifères  |

planctoniques : CTD-rosette et relevage d'une ligne de pièges mouillée pendant 2 ans dans le Golfe de Gascogne. Chef de mission : H. Howa (BIAF, Angers)

Juin 2011 MOBISEA 7 – 6 jours – plage du Truc Vert

Etude biogéochimique de la lentille d'eau salée en zone intertidale. Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques et échantillonnage de la macrofaune benthique

## Mars 2011 MOBISEA 6 – 16 jours – plage du Truc Vert

Etude biogéochimique de la lentille d'eau salée en zone intertidale. Echantillonnage des eaux interstitielles et installation de sondes in situ afin d'étudier les paramètres biogéochimiques et échantillonnage de la macrofaune benthique

 Février 2011
PECH 9, projet ANR FORCLIM, 6 jours – Golfe de Gascogne – N/O Côtes de la Manche
Objectif: estimer la variabilité hydrologique naturelle et anthropique dans l'Atlantique Nord à l'aide des foraminifères planctoniques: CTD–rosette, filets à plancton et carottage multitubes.
Chef de mission : H. Howa (BIAF, Angers)

- 2010-2013 Missions régulières (tous les 15 jours) sur la plage du Truc Vert Echantillonnage des eaux interstitielles afin d'étudier les paramètres biogéochimiques
- 2009-2012 Missions ponctuelles sur le **Bassin d'Arcachon**, dans le cadre de la thèse de Marie-Lise Delgard (EPOC) – Estrans vaseux de Germanan et de Cassy Echantillonnage de carottes d'interface et mise en place de peepers afin d'étudier l'impact des zostères sur la biogéochimie de l'estran vaseux

## Communications orales et posters

**Charbonnier C.,** Anschutz P., Deirmendjian L., Buquet D., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2013. Subterranean estuary as a source of CO<sub>2</sub>. Gordon Research Conference on Chemical Oceanography - August 4-9, 2013 - Biddeford, ME, USA. Poster.

Mouret A., Metzger E., Ohandja Guindir C., Howa H., Bichon S., **Charbonnier** C., Deflandre B., Anschutz P., Lecroart P., 2013. Spatial and temporal variability of porewater biogeochemistry in a sandy beach of Yeu Island (Vendée, France). Gordon Research Conference on Chemical Oceanography - August 4-9, 2013 - Biddeford, ME, USA. Poster.

**Charbonnier C.**, Anschutz P., Deflandre B., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2013. Influence of physical forcing on pore waters oxygenation of a tidal sandy

beach (Truc Vert, Aquitaine, France), Coastal dynamics, June 2013, Arcachon, France. Poster.

Anschutz P., **Charbonnier C.**, Deborde J., Canton M., Lecroart P., Deflandre B., Abril G., Poirier D., Bujan S., 2012. Biogeochemical implications of the recirculation of seawater and brackish water in the intertidal zone, *Land-Ocean Connectivity Conference, September 24-28, 2012 – Aber Wrach, Brittany, France.* Invited talk (speaker : P. Anschutz).

**Charbonnier C.**, Anschutz P., Deflandre B., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2012. In situ monitoring of groundwater dissolved oxygen in a tidal sandy beach, *Land-Ocean Connectivity Conference, September 24-28, 2012 – Aber Wrach, Brittany, France.* Poster.

Lecroart P., Chassagne R., Beaugendre H., **Charbonnier C.**, Deflandre B., Anschutz P., 2012. What does control the fluxes of nutrients from intertidal permeable sediments to coastal ocean at seasonal scale? A modeling approach, *Land-Ocean Connectivity Conference, September 24-28, 2012 – Aber Wrach, Brittany, France.* Poster.

**Charbonnier C.**, Anschutz P., Deflandre B., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2012. In situ monitoring for studying the seasonal pattern of dissolved oxygen in a sandy beach of the Aquitaine coast (France), *Goldschmidt Conference – June 24-29, 2012 – Montréal, Canada*. Présentation orale.

Delgard M., Deflandre B., Kochoni E., Cesbron F., Bernard G., **Charbonnier C.**, Poirier D., Bichon S., Metzger E., Deborde J., Anschutz P., 2012. Biogeochemical dynamics related to seasonal changes and biomass density patterns in rhyzosphere sediments of a Zostera noltii meadow, *Goldschmidt Conference*, *June 24-29, 2012 – Montréal, Canada.* Présentation orale de M.L. Delgard.

**Charbonnier C.**, Anschutz P., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2012. Nutrients biogeochemistry in permeable sediments of a tidal sandy beach, *ECSA 2012 – June 3-6, 2012 – Venice, Italy.* Poster.

**Charbonnier C**., Lavesque N., Bachelet G., Bujan S., Anschutz P., Lecroart P., 2012. Seasonal monitoring of macrofauna in an exposed sandy beach, *ISOBAY XIII – April 11-13, 2012 – Santander, Spain*. Poster.

**Charbonnier C.**, Anschutz P., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2012. In situ seasonal monitoring of dissolved oxygen in sandy beach sediments, *ISOBAY XIII* – *April 11-13, 2012 – Santander, Spain*. Présentation orale.

**Charbonnier C**., Anschutz P., Lecroart P., Bujan S., Poirier D., 2011. Seasonal monitoring of sandy beach benthic biogeochemistry, *Gordon Research Conference on Chemical Oceanography - August 14-19, 2011 - Andover, NH, USA*. Poster.

Anschutz P., **Charbonnier C**., Mouret A., Martinez P., Poirier D., 2010. Early diagenesis impact on Holocene sedimentary recording in the Bay of Biscay, *RST* 2010 – October 25-29, 2010 – Bordeaux, France. Présentation orale de P. Anschutz.

Mouret A., **Charbonnier C**., Howa H., Bossy C., Poirier D., Schmidt S., Coynel A., Blanc G., Anschutz P., 2010. The sedimentary recording of elements metallic tracks in the continental margin of the Bay of Biscay, *RST 2010 – October 25-29, 2010- Bordeaux, France*. Poster.

Anschutz P., **Charbonnier C**., Mouret A., Martinez P., Poirier D., 2010. Steady state early diagenesis in Holocene sediments of the Bay of Biscay, *ISOBAY XII – May 3-6, 2010- Brest, France*. Présentation orale de P. Anschutz.

Mouret A., Anschutz P., **Charbonnier C.**, Schmidt S., Howa H., Bossy C., Coynel A., Blanc G., 2010. Relationships between sinking particulate matter, early diagenesis and sedimentary recording in the Bay of Biscay margin, *ISOBAY XII – May 3-6, 2010- Brest, France*. Présentation orale d'A. Mouret.

## Publications scientifiques

**Charbonnier C.**, Anschutz A., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2013. Biogeochemical processes in a high-energy sandy beach. Marine Chemistry 155, 10-21.

**Charbonnier C.**, Anschutz A., Deflandre B., Poirier D., Bujan S., Lecroart P. In situ monitoring of dissolved oxygen in pore waters of a high-energy sandy beach. Soumis à Limnology and Oceanography.

**Charbonnier C.**, Anschutz P., Deflandre B., Poirier D., Bujan S., Lecroart P., 2013. Influence of physical forcings on pore water properties of a tidal sandy beach (Truc Vert, Aquitaine, France). Proceeding n°28 paru dans les comptes rendus du congrès Coastal Dynamics 2013.

Delgard M.L., Deflandre B., Deborde J., **Charbonnier C.**, Anschutz P., 2013. Changes in nutrient biogeochemistry in response to the regression of *Zostera noltii* meadows in the Arcachon Bay (France). Aquatic Geochemistry 19, 241-259.

Garcia J., Mojtahid M., Howa H., Michel E., Schiebel R., **Charbonnier C.**, Anschutz P., Jorissen F.J., 2013. Benthic and planktic foraminifera as indicators of Late Glacial to Holocene paleoclimatic changes in a marginal environment: An example from the Southeastern Bay of Biscay. Acta Protozoologica 52, 161-180.