



HAL
open science

Cycle des éléments biogènes dans les lacs côtiers en Gironde

Damien Buquet

► **To cite this version:**

Damien Buquet. Cycle des éléments biogènes dans les lacs côtiers en Gironde. Biodiversité et Ecologie. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0629 . tel-01617783

HAL Id: tel-01617783

<https://theses.hal.science/tel-01617783>

Submitted on 17 Oct 2017

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

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET ENVIRONNEMENTS

SPÉCIALITÉ : BIOGÉOCHIMIE ET ECOSYSTEMES

Par Damien BUQUET

**CYCLE DES ÉLÉMENTS BIOGÈNES DANS LES LACS
CÔTIERS EN GIRONDE**

Sous la direction de : Pierre ANSCHUTZ

Soutenue le 22 Juin 2017

Membres du jury :

M. DORIOZ, Jean-Marcel, DR INRA, Université de Savoie Mont Blanc
M. SEIDEL, Jean-Luc, CR CNRS HDR Université de Montpellier
M. LECROART, Pascal, Professeur, Université de Bordeaux
M. METZGER, Edouard, MCF, Université d'Angers
M. BLANC, Gérard, Professeur, Université de Bordeaux
M. ANSCHUTZ, Pierre, Professeur, Université de Bordeaux

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Directeur

Remerciements

C'est avec une certaine joie mais également une certaine mélancolie que je tire un trait sur ces trois années de thèse. La mélancolie provient de l'achèvement d'une période de liberté de réflexion, d'épanouissement intellectuel et de rencontres qui ont façonné ce travail. La joie est plus simple à décrire : certes je parle, j'écris français... mais ce n'est pas sans une certaine émotion que j'ai terminé cette longue phase de rédaction... Il y en a des choses à dire sur ces trois années, ce qui relève du domaine de la science est largement décrit par la suite. Je souhaiterais toutefois m'attarder un peu plus sur les autres aspects.

Cette thèse n'est aboutie que grâce à l'aide de Frank Quenault, d'Henri Sabarot et de l'ensemble des membres du SAGE lacs médocains. J'ai particulièrement apprécié mes venues au sein de vos réunions. Frank, je te remercie pour ton soutien, sur le terrain et dans les phases laborieuses de récupération de données, ainsi que pour tes grandes qualités humaines et scientifiques.

A l'initiative de cette thèse, je dis un grand MERCI à Pierre Anschutz pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir permis d'apprendre la biogéochimie à ses côtés. Au-delà de l'aspect scientifique où tu rayannes (pas pour la mise en rayon), j'ai eu la chance de faire la rencontre d'une belle personne avec qui j'ai pu passer des moments mémorables. Mille mercis à Céline Charbonnier pour son soutien tout au long de la thèse. Ton implication dans ce travail m'a touché. Sans toi, il y aurait eu beaucoup moins de données, moins de terrain et plus de fautes dans cet ouvrage.

Je remercie les membres du jury, Jean-Marcel Dorioz, Jean-Luc Seidel, Pascal Lecroart, Edouard Metzger, Gérard Blanc pour l'évaluation de ce travail de thèse. Vos remarques et les discussions qui ont suivi la soutenance m'ont permis de prendre davantage de recul sur mon travail.

Je remercie Antoine Grémare, Magalie Baudrimont et Thierry Corrège, directeurs du laboratoire EPOC, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire (et je m'excuse encore une fois pour le 4x4). Merci aux directeurs de l'école doctorale Sciences et Environnement, Richard Michalet et plus récemment Frédéric Garabétian pour leur soutien. Mes remerciements vont également à Xavier de Montaudouin, responsable de l'équipe ECOBIOC pour son soutien et sa bienveillance à l'égard des doctorants et plus généralement à l'égard des membres de l'équipe.

Je tiens à remercier les chercheurs, ingénieurs et techniciens qui ont contribué à ce travail: Gwenaëlle Chaillou, Gwenaël Abril, Céline Charbonnier, Dominique Poirier, Marie-Ange Cordier, Stéphane Bujan, Ludovic Devaux, Benoit Gouillieux, Nicolas Savoye, Pieter Van Beek, Marc Souhaut, Cristina Ribardo, Loris Deirmendjian, Bruno Deflandre, Colette Sirieix, Fabien Naessens, Roland Lastennet, Nicolas Peyraube, Philippe Malaurent, Nicolas Houillon, Alexandra Coynel, Jorg Schäfer, Serge Galaup et Régine Maury-Brachet. Je tiens également à mettre en avant tous les stagiaires qui ont participé à ce travail : Axel Canredon, Remy Sinays, Anne Rapin, Tamatoa Laughlin et Morgane Faure. Je tiens particulièrement à remercier Axel pour tes grandes qualités scientifiques, grâce à toi, cette thèse se termine sur un chapitre final de qualité, à l'image de tes réflexions et de ton travail.

Je remercie les agents qui œuvrent sur le bassin versant des lacs médocains: Robert Loubian, Jean-Jacques Dupuy, M. Seville, Sébastien Spirkel, Francois Bottin et François Sargos. Merci également à Antoine Biehler et Eric Filion qui sont venus de loin et ont apporté leur aide sur le terrain. Notre rencontre fut de courte durée mais très plaisante.

En dehors du cadre universitaire, des collaborations scientifiques ont permis à ce travail d'apporter des éléments de réponse à des questions d'intérêt régional. Cela, grâce au soutien de Guillaume

Bourguetou de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne ; d'Olivier Cabaret et de Marc Saltel du BRGM ; de Christophe Laplace-Treyture, de Vincent Bertrin, de Christina Ribaud et de Gwilherm Jan de l'IRTSEA ; d'Adeline Thevand et de Mohamed Benyahia du SIBA.

Mes remerciements vont également à l'un de mes enseignants de Master, Colette Sirieix, qui m'a pris sous son aile lors de mon stage de fin d'études. Merci de m'avoir donné goût à la recherche et de m'avoir introduit auprès de l'équipe ECOBIOC où j'ai pu ensuite vivre cette belle expérience.

Il m'est impossible d'oublier toutes les connaissances que j'ai pu faire lors de ces trois années. Ces rencontres qui permettent de vivre pleinement les moments de joie et d'adoucir les moments plus difficiles (y compris les lendemains de soirées...). Merci à Dominique Poirier pour ta bonne humeur, ton pineau, ta bergerie... Merci de m'avoir inculqué le sens de l'hygiène et du savoir être en public !!! Plus rien ne sera jamais comme avant... Merci à mon ami Loris, ce fut un réel plaisir de vivre cette expérience à tes côtés. Beaucoup nous voyaient comme des personnes très différentes et ils avaient raison, mais c'était sans compter sur les valeurs qui font l'amitié : dans les bons comme dans les mauvais moments, les véritables amis sont là pour nous accompagner. C'est un sentiment fait de respect et de patience, de discrétion et de bienveillance, de présence à l'autre et de respect de soi. Voilà ce que j'ai retrouvé en ta personne. Je remercie encore une fois Axel Canredon pour les bons moments passés ensemble à la fin de cette thèse. Plus qu'un stagiaire, tu étais un véritable collaborateur et ta musculature restera, pour moi, une référence mon ami. Merci à Remy Sinays (Mimi) pour toutes les surprises (particulièrement le limbo à 4 grammes). Merci à Katixa Lajaunie pour ta bonne humeur (sauf lorsque l'on parle d'indépendance basque...) et pour tous les moments de rire (y compris le saut de l'ange à Grenade). Merci à Luis Carlos Cotovicz Junior, pour ta bonne humeur et ta sympathie. Ce fut un plaisir de suivre ton intégration au sein de l'équipe ECOBIOC mais aussi au sein de l'équipe de foot. En revanche, tu m'as dégoûté du surf (tout comme Tamatoa et Arthur). Merci à Camilla Lienart, Ludivine Chabaud, Gesa Corinna Milzer, Mélanie Moreau et Mélanie Wary avec qui ce fut un plaisir de partager mes nombreux bureaux au pôle Nord (face nord du bâtiment) et à l'équateur (face sud). Merci à Stéphane Bujan de m'avoir accompagné sur le terrain durant ces trois années riches en tours de bateau, de 4x4 et de quad mais aussi en plongée dans le FLOUF avec Ludovic, Benoit et Thierry!!! Merci de ta bonne humeur et de ton infailible sens de la sécurité. Merci à mes collègues d'I2M, Xu Shan, Nicolas Houillon, Elodie Rodney, Guillaume Lorette, Fabien Naessens, Sylvain Mateo, Roland Lastennet, Vincent Allègre et Nicolas Peyraube, pour ces moments passés à discuter, jouer aux fléchettes, boire un coup (ou plutôt des coups) et refaire le monde... De la même manière, je remercie mes collègues docteurs ou encore en thèse, Camilla Lienart, Pauline Pannetier, Isabel Jalon Rojas, Barbara Proença, Mélina Abdou, Frédérique Pougnet, Salomé Mignard, Mélanie Wary, Ludivine Chabaud, Lea Fournier, Eléonore Köng, Arthur Robinet, Antoine Lerat et Cécile Verdet.

Je tiens à remercier mes amis, présents depuis mes premiers pas dans la vie étudiante et durant les moments importants : Jéjé, Marie, Jéj, Lisianne, Manu, Adeline, Julien, Amélie, Laure, Marc, Mélanie, Victor, Pauline, Amine, Anne-Sophie, Nicolas, Elodie, Shan, Chang ; et je fais un petit clin d'œil aux enfants nés durant cette thèse : Louka (le bolide), Alexandre (by tonton bo goss), Paul, Elie (by oncle dam), Raphaëlle, Victor, Léa et ceux qui arrivent...

Un grand merci à toute ma famille et pour terminer, je dédie cette thèse à Elodie, ma femme, pour ton soutien. Merci de m'avoir permis de vivre ces trois années de la meilleure des manières. *Tout l'univers obéit à l'Amour ; Aimez, aimez, tout le reste n'est rien (Jean de la Fontaine).*

P.S. : Vive la Corrèze, c'est génial !

Titre : Cycle des éléments biogènes dans les lacs côtiers en Gironde

Résumé : La qualité des eaux des lacs et le risque d'eutrophisation peuvent être évalués par une étude des composés biogènes. Les sources et les puits de nutriments qui déterminent les processus biogéochimiques peuvent être quantifiés avec un bilan de masse de matière. L'objectif de la thèse était de réaliser ce bilan de masse pour les nutriments dans les deux grands lacs côtiers médocains, Lacanau et Carcans-Hourtin (SW France). Pour cela, j'ai réalisé un suivi de la concentration en nutriments et des paramètres associés des eaux de pluie, des rivières, des canaux, des eaux des lacs et des eaux souterraines au cours de deux cycles hydrologiques en 2014 et 2015. Les processus biogéochimiques à l'interface eau-sédiment et les flux benthiques ont été déterminés à partir de carottes sédimentaires prélevées saisonnièrement et la construction d'une carte sédimentaire des deux lacs. Le bilan hydrologique a pu être réalisé à partir des données de débit et de hauteur d'eau, des mesures géophysiques et des mesures de ^{222}Rn . Nos résultats ont permis de faire un bilan de masse complet de l'azote, du phosphore, de la silice, du fer et de l'alcalinité. Nous avons déterminé les principales sources et les puits de matière et leur évolution au cours de l'année. Les principaux résultats de la thèse sont avant tout la création d'un jeu de données original et riche qui permet pour la première fois d'avoir une vue d'ensemble de la biogéochimie des lacs aquitains. Nous montrons que l'impact des flux souterrains est faible. Les flux benthiques jouent un rôle majeur pour l'azote. L'export de composés biogènes à la sortie des lacs vers le milieu côtier a été quantifié et comparé aux apports par le bassin versant, ce qui a permis d'évaluer la capacité de séquestration des nutriments dans les sédiments. Nous montrons que ces lacs sont pauvres en phosphore, ce qui limite la productivité biologique. Nous avons aussi défini les conditions et les conséquences de la stratification transitoire des eaux des lacs en été. Cet ensemble de données a également permis d'apporter des connaissances supplémentaires sur la dynamique du mercure dans les lacs aquitains. Nous montrons le rôle que jouent les apports en sulfate du bassin versant sur la production de méthylmercure dans les sédiments.

Mots clés : Lacs peu profonds, Bassin versant, Bilan de masse, Nutriments, Carbone, Phosphore, Azote, Géophysique de surface, Flux souterrains, Mercure

Title: Biogenic compounds cycles within coastal lakes in Gironde

Abstract: To evaluate water quality and the risk of eutrophication of lakes, the dynamics of biogenic compounds must be studied. Sources and sinks of nutrients that define lake biogeochemical processes can be assessed from a mass balance approach and the study of internal reactions. The objective of the thesis was to realize a mass balance for nutrients in two coastal lakes: Lacanau and Carcans-Hourtin (SW France). For this purpose, I conducted a monitoring of rainwater, rivers, canals, lakes and groundwater concentration of nutrients and associate parameters during the two hydrological cycles of 2014 and 2015. Biogeochemical processes at the sediment water interface and benthic fluxes were determined from sediment cores collected at each season, and from the drafting of a new sediment map. The water balance was obtained from water level and discharge measurements, geophysical prospection and ^{222}Rn measurements. Our results allowed us to make a full mass balance of nitrogen, phosphorus, silica, iron and alkalinity. We have identified the main sources and sinks of nutrients and their evolution along the year. The main results of the thesis is that groundwater discharge is not a significant contribution of nutrients; benthic fluxes supply high amount of dissolved nitrogen and most of the nutrient are sequester in the lake sediments. Total export of nutrient at the outlet of lakes has been quantified and compared to inputs from the watershed. We point out that phosphorus limits lake productivity. We also show the dynamics of transient lake stratification in summer and its impact on biogeochemical processes. This set of data has also provided additional insight into the dynamics of mercury in Aquitaine lakes. We show the role of sulphate inputs from the watershed in the production of methylmercury in lake sediments. All these results give for the first time an overall view of Aquitaine lake biogeochemistry.

Keywords: Shallow lakes, Catchment, Mass balance, Nutrients, Carbon, Phosphorus, Nitrogen, Near surface geophysics, Groundwater fluxes, Mercury

UMR 5808 EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océanique et Continentaux), équipe ECOBIOC (Ecologie et Biogéochimie des Systèmes Côtiers)

Table des matières

Liste des abréviations.....	11
Introduction générale	13
Chapitre 1. Introduction à la limnologie et cycle des éléments biogènes	17
I. Les lacs : définition, taille, volume.....	18
II. Le cycle hydrologique des lacs.....	19
III. La physique des masses d'eau dans les lacs	19
IV. Biogéochimie et dynamique des nutriments	21
1. Dégradation de la matière organique	21
2. Eutrophisation et processus biogéochimiques : N et P	25
3. Processus réactionnels dans le cycle de l'azote	25
4. Le contrôle de la biodisponibilité du phosphore.....	28
5. Biogéochimie aquatique de la silice	31
6. Processus en milieux oxygènes et anoxiques	31
8. Métabolisme des écosystèmes aquatiques et cycle du carbone	32
Chapitre 2. Site d'étude, matériel et méthodes	37
I. Présentation du site et de son historique	38
1. Les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin.....	38
2. Contexte géologique	40
3. Contexte climatique.....	43
4. Occupation des sols, nature des sols et hydrologie de surface.....	44
5. Hydrogéologie de surface	46
6. Gestion actuelle	47
II. Prélèvements et mesures de terrains	48
1. Stratégie et méthodes d'échantillonnage des eaux et des sédiments.....	48
a. Colonne d'eau	49
b. Rivières et canaux	50
c. Pluie et vent	50
d. Eaux souterraines.....	51
e. Prélèvements des sédiments	51
2. Mesures visant à caractériser le fonctionnement hydrogéologique du bassin versant	54
a. Mesures des hauteurs d'eau et des débits sur le bassin versant.....	54
b. Mesures géophysiques.....	56
c. Mesure radio-isotopique.....	60
III. Analyses	60
1. Mesures in situ.....	60
2. Analyses sur la fraction dissoute	61
3. Analyses sur la fraction solide.....	64
Chapitre 3. Base de données sur l'ensemble du bassin versant des lacs médocains	69
I. Paramètres physiques	70
1. Mesure des niveaux d'eau sur le bassin versant et présentation des données météorologiques	70
a. Les lacs	70
b. Les pluies	71
c. Le vent.....	71
d. L'ensoleillement	71
e. Les rivières et les canaux.....	72
f. La nappe Plio-Quaternaire	74
2. Résultats des sondes à oxygène et température in situ	76
3. Résultats des investigations géophysiques	77
II. Chimie des eaux superficielles	79
1. Colonne d'eau des lacs	79

a.	Hétérogénéité spatiale des paramètres biogéochimiques	79
b.	Variabilité verticale des paramètres biogéochimiques	85
c.	Variabilité saisonnière des paramètres biogéochimiques	88
2.	Canaux	94
a.	Le canal des étangs entre Carcans-Hourtin et Lacanau	94
b.	Le canal des étangs à la sortie de Lacanau	104
3.	Crastes	111
a.	Prélèvements mensuels	111
b.	Suivis haute résolution	118
c.	Synthèse générale sur les crastes	121
4.	Aquifère Plio-Quaternaire	124
5.	Eaux pluviales	130
III.	Composition des sédiments	134
1.	Bennes sédimentaires	134
2.	Carottes sédimentaires	137
a.	La porosité	144
b.	Le POC	144
c.	Le DOC	144
d.	L'oxygène dissous	145
e.	L'azote inorganique dissous (DIN)	145
f.	Le phosphore	146
g.	La silice dissoute	147
h.	Le fer	148
i.	Le manganèse	149
j.	Le sulfate et le soufre total	150
k.	Le méthane	151
3.	Flux diffusifs à l'interface eau-sédiment	151
Chapitre 4. Fonctionnement hydrologique du bassin versant des lacs médocains		155
I.	Flux superficiels et inventaires des lacs	156
1.	Variations de volume d'eau dans les lacs	156
2.	Flux provenant des crastes	157
3.	Flux atmosphérique	159
a.	Précipitations	159
b.	Evaporation	159
II.	Flux souterrains	163
1.	Etude de la connexion entre l'aquifère Plio-Quaternaire et l'océan	163
2.	Etude de la connexion entre l'aquifère et les lacs	165
a.	Calcul des flux par l'équation de Darcy	165
b.	Estimation des flux à partir des mesures de ²²² Rn	169
c.	Discussion	175
III.	Bilan des flux d'eau et gestion des niveaux des lacs	179
1.	Débits des canaux	179
2.	Bilan de masse des eaux des lacs	181
3.	Taux de renouvellement des eaux	182
Chapitre 5. Cycle des éléments biogènes dans les lacs médocains		183
I.	Dynamique de l'oxygène et du carbone	184
1.	Analyse de la dynamique de l'oxygène et du carbone dans la colonne d'eau	184
a.	Dynamique de l'oxygène	185
b.	Détermination de la pCO ₂ des eaux lacustres et analyse de sa dynamique	191
c.	Signature isotopique du carbone inorganique dissous dans les lacs	193
d.	Carbone organique particulaire et dissous	195
2.	Dynamique de l'oxygène et du carbone dans les sédiments	199
a.	Consommation benthique d'oxygène	199
b.	Production benthique de CO ₂	200

3.	Conclusion.....	202
II.	Bilan de masse de l'alcalinité	204
1.	Processus affectant le système du carbone inorganique et l'alcalinité	204
2.	Application des processus dans les lacs sans stratification permanente	206
a.	Colonne d'eau	206
b.	Sédiment	206
3.	Modèle d'évolution de l'alcalinité.....	208
a.	Processus influençant le bilan de l'alcalinité.....	208
b.	Bilan d'entrée et de sortie d'alcalinité.....	210
c.	Bilan de l'azote sur l'alcalinité.....	212
d.	Bilan du fer et du manganèse sur l'alcalinité	216
e.	Bilan du soufre sur l'alcalinité	219
f.	Synthèse sur la production d'alcalinité	220
4.	Synthèse.....	222
III.	Comportement du fer dissous dans la colonne d'eau.....	222
1.	Dynamique du fer en milieu aérobie.....	222
2.	Evolution du Fe(II) dissous dans les lacs.....	223
IV.	Cycle du Phosphore	226
1.	Bilan de masse du phosphore	226
a.	Le DIP.....	227
b.	Le DOP	229
c.	Les formes particulaires du phosphore - le PIP et le POP	230
d.	Synthèse sur le bilan de masse du phosphore	230
2.	Biodisponibilité du phosphore.....	231
3.	Synthèse sur le comportement du phosphore dans les lacs médocains.....	231
V.	Bilan de rétention et d'export des nutriments	232
1.	Cycles du DIN, du DIP et de la Si _d dans les lacs.....	232
a.	Le phosphore.....	234
b.	L'azote	234
c.	La silice dissoute.....	235
2.	Relation entre la rétention des nutriments et la production algale	237
a.	Nutriments et quantité de biomasse algale	238
b.	Nutriments et qualité de la biomasse algale	239
3.	Export des nutriments vers le Bassin d'Arcachon	241
a.	Caractéristiques du bassin d'Arcachon	241
b.	Caractéristiques du bassin versant de la Leyre	242
c.	Prélèvements à l'embouchure de la Leyre.....	242
d.	Chroniques des concentrations en nutriments de la Leyre.....	243
e.	Bilan des flux à l'exutoire de la Leyre.....	244
4.	Conclusions	247
	Conclusion.....	248

Chapitre 6. Relation entre biogéochimie et méthylation du mercure dans les sédiments lacustres aquitains

	251
I.	Introduction	252
II.	Synthèse bibliographique sur le mercure.....	254
1.	Propriétés chimiques du mercure.....	254
2.	Sources de mercure.....	255
3.	Cycle biogéochimique aquatique du mercure.....	256
a.	Réduction/Oxydation	256
b.	Méthylation/Déméthylation	256
c.	Bioaccumulation.....	257
III.	Sites d'étude - présentation des lacs landais	257
IV.	Echantillonnage	259
V.	Résultats	259
1.	Couverture sédimentaire des lacs	259
a.	Cartographie sédimentaire	259
b.	Granulométrie	261

c.	Carbone total et soufre total.....	262
d.	Mercure total particulaire HgTp.....	263
e.	Bruit de fond géochimique.....	264
2.	Colonne sédimentaire des lacs.....	264
VI.	Discussion.....	267
1.	Répartition du mercure, processus diagénétiques et mobilité du mercure dans les sédiments.....	268
a.	Répartition du mercure et concentrations de référence.....	268
b.	Processus diagénétiques.....	269
c.	Influence sur la mobilité du mercure.....	270
2.	Méthylation.....	271
a.	Distribution verticale.....	271
b.	Distribution spatiale.....	271
c.	Diffusion du MMHg et biodisponibilité.....	275
3.	Sources du mercure.....	275
4.	Différences de concentration en Hg entre les lacs.....	276
VII.	Conclusion.....	277
	Conclusion générale.....	279
	Références Bibliographiques.....	291
	Annexes.....	309
	Annexe 1 : Principes et protocoles des analyses de mercure effectuées sur la fraction solide.....	310
	Annexe 2 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements de la colonne d'eau du lac de Carcans-Hourtin.....	314
	Annexe 3 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements de la colonne d'eau du lac de Lacanau.....	318
	Annexe 4 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements dans le canal des étangs et le canal du Porge.....	322
	Annexe 5 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements dans les rivières du bassin versant des lacs médocains.....	323
	Annexe 6 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements dans les puits du bassin versant des lacs médocains.....	331
	Annexe 7 : Résultats des analyses effectuées sur les carottes sédimentaires des lacs médocains.....	335
	Annexe 8 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Carcans-Hourtin.....	341
	Annexe 9 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Lacanau.....	342
	Annexe 10 : (a) Résultats de la granulométrie réalisée sur les sédiments sableux; (b) résultats de la granulométrie réalisée sur les sédiments organiques attaqués à l'H ₂ O ₂	343
	Annexe 11 : Résultats des diffractogrammes RX sur les sédiments organiques attaqués à l'H ₂ O ₂	344
	Annexe 12 : Article (Buquet et al., 2016).....	348
	Annexe 13 : Article (Buquet et al., 2017).....	360
	Annexe 14 : Moyennes des concentrations en Hg (mg Hg.kg ⁻¹ pf) mesurées dans les muscles des poissons (les conditions surlignées en jaunes sont supérieures à la recommandation de consommation)(ANSES)......	361
	Annexe 15 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Cazaux-Sanguinet.....	362
	Annexe 16 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Parentis-Biscarrosse.....	363
	Annexe 17 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Carcans-Hourtin (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg ⁻¹).....	364
	Annexe 18 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Lacanau (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg ⁻¹).....	365
	Annexe 19 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Cazaux-Sanguinet (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg ⁻¹).....	366
	Annexe 20 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Parentis-Biscarrosse (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg ⁻¹).....	367
	Annexe 21 : Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure vers l'atmosphère dans le monde en 1997 en t/an (Porcella et al., 2012)......	368
	Annexe 22 : Emissions atmosphériques de mercure par secteur en France métropolitaine en tonnes.....	368
	Annexe 23 : Teneurs en métaux dans les bennes récupérées à Carcans-Hourtin.....	368

Liste des abréviations

DIC	Carbone inorganique dissous
DOC	Carbone organique dissous
POC	Carbone organique particulaire
C_T	Carbone total
S_T	Soufre total
δ¹³C-DIC	Rapport isotopique du DIC
DIP	Phosphate inorganique dissous
DOP	Phosphate organique dissous
PIP	Phosphate inorganique particulaire
POP	Phosphate organique particulaire
DIN	Azote inorganique dissous
DON	Azote organique dissous
OM	Matière organique
DOM	Matière organique dissoute
Si_d	Silice dissoute
Fe_d	Fer dissous
Fe_p	Fer particulaire
Mn_d	Manganèse dissous
Talk	Alcalinité totale
Chl-a	Chlorophylle a
MES	Matière en suspension
CH	Carcans-Hourtin
L	Lacanau
HgTp	Mercure total particulaire
MMHg	Diméthylmercure
SIAEBVELG	Syndicat intercommunal d'aménagement des eaux du bassin versant et étangs du littoral girondin

Introduction générale

L'eutrophisation des systèmes lacustres est un problème d'importance croissante en raison de l'augmentation des flux de nutriments d'origine anthropique dans les milieux aquatiques (Vitousek et al., 1997). Les apports en nutriments sont liés aux activités agricoles qui nécessitent des engrais azotés et phosphorés, à l'élevage qui produit des déchets organiques, et aux rejets domestiques et industriels d'eaux usées plus ou moins bien traitées (Filippelli, 2008; Morée et al., 2013). L'eutrophisation est l'un des problèmes majeurs qui affectent la qualité des eaux dans les zones tempérées (Conley et al., 2009; Sigua et al., 2009; Wetzel, 2001). L'eutrophisation peut être définie comme un enrichissement en azote (N) et phosphore (P) naturel ou anthropique ayant pour conséquence un accroissement de production primaire et pour effet des conséquences diverses dont la baisse de l'oxygénation des eaux (Cloern, 2001; Correll, 1998; Hasler, 1947; Meybeck et Helmer, 1989; Smith et al., 1999). Ainsi, dans les lacs, l'augmentation des apports de nutriments entraîne une production accrue de biomasse. Etant donné le confinement de ces milieux, le recyclage de cette biomasse et la reminéralisation des nutriments peuvent maintenir la production primaire à des niveaux élevés. Les conséquences sont diverses. La première est l'accumulation excessive de matière organique, qui crée un rétrocontrôle négatif pour la production primaire en raison de la diminution de la clarté de l'eau. La deuxième concerne la dégradation de cette matière organique, qui provoque la diminution de la teneur en oxygène du milieu. Si le processus est maintenu, la dégradation de la matière organique ralentit parce que l'oxygène tend à manquer. Par conséquent, un surplus de matière organique mal dégradée, et donc labile, peut se déposer dans le sédiment. La demande benthique en oxygène augmente donc. Cet enchaînement entraîne des baisses notables de la concentration en oxygène dans l'eau et la production primaire finit par diminuer, rendant le milieu écologiquement pauvre et potentiellement anoxique. Les eaux du milieu deviennent « *aussi impropres à créer la vie qu'à désagréger la mort. Elles se chargent progressivement de produits phosphorés et d'intermédiaires azotés et constituent un milieu de fermentation anaérobie nauséabonde et dangereux dont le pouvoir épurateur tend vers l'épuisement* » (Rulliere et al., 1972).

Le processus général d'eutrophisation tel qu'il est décrit ici présente en réalité des vitesses d'évolution très variées en raison de la diversité morphologique, géochimique et climatique des lacs. Les processus qui accentuent ou limitent la sensibilité à l'eutrophisation sont à définir pour chaque type de lac et dépendent des activités sur leur bassin versant. Les apports externes en nutriments, la température de l'eau, le temps de résidence de l'eau des lacs, la profondeur, l'abondance de la biomasse, la teneur en matière organique et les concentrations en oxygène représentent l'essentiel des facteurs qui vont déterminer les concentrations en nutriments dans la colonne d'eau (Saunders et Kalff, 2001), ainsi que les sources et les puits internes aux lacs (Seitzinger et al., 2006; Søndergaard et al., 2003; Windolf et al., 1996).

La majorité des recherches en limnologie se sont focalisées sur des lacs profonds (Beklioğlu et al., 2016), bien que les lacs peu profonds soient les plus abondants. Il est difficile de prédire le risque d'eutrophisation pour des lacs peu profonds (Søndergaard et al., 2003), en particulier parce que les processus benthiques jouent un rôle important dans les bilans biogéochimiques, ce qui complexifie l'évaluation des risques d'eutrophisation (Beklioğlu et al., 2016). La tranche d'eau étant moins importante, le volume total des lacs est donc plus faible et la sensibilité aux flux de nutriments devient plus grande.

Les lacs médocains de Lacanau et de Carcans-Hourtin entrent dans la définition des lacs peu profonds, avec des profondeurs maximales inférieures à 10 m et des profondeurs moyennes de 2,6 et 3,15 m respectivement. Ces deux écosystèmes naturels sont situés dans un bassin versant géologiquement homogène constitué de sables quaternaires, avec une occupation des sols essentiellement forestière et peu urbanisée. L'activité agricole représente 15% du bassin versant de Carcans-Hourtin. Bien qu'ayant un substrat identique, ces lacs ont des tailles et des entrées différentes qui dépendent de leurs bassins versants respectifs. Ces deux lacs représentent donc une zone d'étude de choix pour définir les processus responsables de la qualité des eaux ainsi que la capacité de résistance à l'eutrophisation. L'étude détaillée du cycle des nutriments dans ces lacs est nouvelle. Les études précédentes ont traité du bilan hydrique des lacs afin de prévenir les risques d'inondation (EGIS EAU, 2014), des apports en nitrate provenant du bassin versant afin d'évaluer l'impact des activités agricoles sur les flux (Gardaix, 2012b), la caractérisation du développement du phytoplancton et des macrophytes (Cellamare, 2009 ; Laplace-Treytoure et Moreira, 2016 ; Ribaud, 2016). Cette thèse permet de faire le lien entre l'ensemble de ces études. Mais elle apporte de nouvelles réflexions et de nombreuses données inédites. Elle répond également à un certain nombre d'attentes des usagers.

Les grands objectifs de la thèse ont été :

- De définir le fonctionnement hydrologique des deux lacs médocains et ainsi fixer un bilan de masse de l'eau. Ce travail a été mené en réalisant une étude des flux superficiels (rivière), atmosphériques (pluie) et souterrains vers ces deux lacs. Ceci a permis de définir les flux des nutriments par ces différents vecteurs (chapitre 4).
- De définir le cycle des éléments biogènes au sein même de ces deux lacs. Cet objectif central de la thèse a été décomposé en plusieurs parties qui traitent du cycle du carbone, du phosphore, de l'azote et de la silice. A ces éléments se rajoute l'ensemble des paramètres qui ont un lien direct ou indirect avec l'équilibre des lacs (forçage physiques) et le cycle de ces nutriments (chapitre 5).
- Le dernier objectif a été d'étudier la contamination en mercure de ces lacs. Il s'agissait ici de valoriser les échantillons sédimentaires et toutes les connaissances acquises sur la biogéochimie des lacs pour apporter des éléments nouveaux sur le comportement du mercure et sur la contamination des poissons (chapitre 6).

Ces trois grands objectifs forment les trois principaux chapitres de la thèse (4, 5 et 6). Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui présente le cycle des éléments biogènes dans les lacs peu profonds. Il permet d'introduire les principaux concepts qui sont développés dans cette thèse. La deuxième partie présente le site d'étude, la stratégie d'échantillonnage et les méthodes. Le troisième chapitre présente les données issues du suivi de deux ans sur le site d'étude. Les chapitres 4, 5 et 6 sont tournés vers la discussion des résultats. Le chapitre 4 est tourné vers l'hydrologie des systèmes, le chapitre 5 traite des processus biogéochimiques et le chapitre 6 se focalise sur le mercure. Les questions scientifiques auxquelles nous avons tenté de répondre tout au long de ces trois grandes parties sont les suivantes :

- Que représentent quantitativement et qualitativement les flux souterrains comparés aux flux superficiels (rivière et pluie) pour le bilan des lacs ?

- Quel est le rôle des sédiments dans la fixation et le relargage des nutriments ?
- Quels sont les charges et les rapports de nutriments apportés aux lacs en fonction de l'occupation des sols et de l'intensité du cycle hydrologique ?
- Quel est l'impact sur les flux biogéochimiques de la gestion quantitative de l'eau des lacs par les écluses ?
- Quelle est la capacité d'épuration des lacs dans le continuum bassin versant-lac-milieu côtier ?

Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé différents prélèvements durant 2 cycles hydrologiques (2014 et 2015). Les eaux des lacs ont été suivies, tout comme l'ensemble des masses d'eau entrantes et sortantes. Il s'agit des eaux de pluie, de rivière et de nappe. Afin de réaliser des bilans de matière, la quantification des volumes entrants et sortants a été réalisée à partir du calcul des débits de rivière, des précipitations, mais aussi des flux souterrains. Les bilans de matière ont été complétés par le calcul des flux de matière à l'interface entre la colonne d'eau et les sédiments de ces deux lacs. Ces flux ont été obtenus à partir d'un suivi saisonnier par carottage. La dynamique physique et biologique de la colonne d'eau a été suivie grâce à l'installation de sondes in situ à différentes profondeurs. Ces sondes ont permis de connaître la dynamique de la température et de l'oxygène durant les deux cycles hydrologiques.

Cette thèse s'insère également dans une démarche de suivi et de compréhension des paramètres qui contrôlent la qualité des eaux des lacs du territoire du Syndicat Intercommunal d'Aménagement des Eaux du Bassin Versant et Etangs du Littoral Girondin (SIAEBVELG). Parmi les éléments du cahier des charges fixé par le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) des lacs médocains, l'axe sur lequel nous apportons notre expertise traite du maintien d'une qualité des eaux permettant de répondre aux objectifs de la DCE et aux exigences fixées par les activités du bassin d'Arcachon. Dans notre étude, les critères DCE ne sont pas pris en compte pour définir la qualité des eaux mais l'ensemble des questions scientifiques auxquelles nous répondons permettent aux gestionnaires d'appréhender de manière plus experte les critères de qualité de l'eau. Le travail a été soutenu par le SIAEBVELG, le projet LITTOLAC financé par le programme national INSU-EC2CO, le projet CLAQH financé par la région Aquitaine et l'Agence de l'eau Adour-Garonne, le projet innovant EPOC Rn222-lac33, et le projet CNP-Leyre financé par le Labex COTE de l'Université de Bordeaux. La thèse a bénéficié des moyens logistiques de terrain et de laboratoire de l'UMR EPOC et a été financée par l'Université de Bordeaux via un contrat de thèse obtenu au concours au mérite de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement.

Chapitre 1. Introduction à la limnologie et cycle des éléments biogènes

L'étude de la biogéochimie des lacs se doit d'être pluridisciplinaire en raison de la grande variété des processus qui affectent ces écosystèmes. Le but principal de mon étude est de connaître la quantité de nutriments retenue dans les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin et la manière dont ces nutriments sont stockés durablement ou transitoirement. Cette démarche nécessite de prendre en considération toutes les relations que les lacs peuvent avoir avec leur environnement, incluant l'atmosphère, le sédiment, les rivières, l'aquifère auquel ils sont connectés et les activités humaines qui influencent ces milieux. Elle nécessite également une vision précise du devenir des nutriments au sein même des lacs en ayant une perception des processus internes qui font intervenir les nutriments. Cette démarche permet d'améliorer l'état des connaissances sur les processus qui limitent ou accentuent le risque d'eutrophisation. Ce chapitre propose de résumer l'état des connaissances sur les concepts liés aux cycles des nutriments et au fonctionnement hydrologique des lacs.

I. Les lacs : définition, taille, volume

Selon le Larousse, un lac est défini comme une « *nappe d'eau stagnante plus ou moins profonde et plus ou moins étendue, entourée de terre de tous côtés* ». Selon le bulletin de l'association des géographes français, un lac est une étendue d'eau douce ou plus rarement salée, naturelle ou artificielle, à l'intérieur des terres, où il suffit que la profondeur, la superficie, ou le volume soient suffisants pour provoquer un dépôt de sédiments et/ou une stratification.

Les lacs ne représentent qu'une faible fraction de la surface de la Terre, avec une surface estimée à 4,6 millions de km² soit moins de 3% de la surface des terres émergées (Downing et al., 2006). Il y aurait 304 millions de lacs dans le monde selon une simulation de Downing et al. (2006). Le volume d'eau que représentent ces lacs est de 199000 km³ et leur profondeur moyenne est de 41,8 m (Cael et al., 2016).

Il existe des millions de petits lacs mais un faible nombre de grands lacs (Cael et Seekell, 2016). Les lacs d'une surface supérieure à 10 km² représentent moins de 1% de la totalité des lacs mondiaux (Downing et al., 2006), mais 46% de la surface totale. Ainsi, les petits lacs dont la surface est inférieure à 10 km² représentent 54% de la surface totale des lacs. Ils ne représentent que 5% du volume total des lacs mondiaux (Cael et al., 2016).

Le lac de Lacanau (L) présente en moyenne une superficie de 20 km² et un volume de 52 millions de m³ et le lac de Carcans-Hourtin (CH) une superficie de 62 km² pour 189 millions de m³. La profondeur moyenne des deux lacs est de 2,6 et 3,15 pour Lacanau et Carcans-Hourtin respectivement. A l'échelle mondiale, les lacs compris entre 10 et 100 km² ont une profondeur moyenne de 10,4 m et un volume moyen de 261 millions de m³ (Cael et al., 2016). Les lacs médocains ont donc un faible volume et une faible profondeur par rapport à la moyenne des lacs de la même classe de taille. Cette classe inclut néanmoins les lacs de montagne qui sont en général profonds. La morphologie des lacs médocains se situe dans la moyenne des lacs de plaine.

La faible profondeur rend l'estimation du volume des lacs très sensible aux approximations faites sur les estimations de surface et de bathymétrie. Pour les lacs médocains, nous avons réalisé une analyse précise par SIG qui a permis de déterminer leur volume en modélisant leur surface à partir de relevés topographiques (LIDAR) de grande précision.

II. Le cycle hydrologique des lacs

Le cycle hydrologique d'un lac naturel est simple. Il dépend des sources que sont les précipitations, les apports par les rivières (drainage de surface du bassin versant), le ruissellement de surface et les flux souterrains (drainage souterrain du bassin versant, karsts). Le bilan dépend également des flux sortants d'eau dus à l'évaporation, les écoulements aux exutoires par les rivières ou les canaux et les flux sortant par la nappe d'eau souterraine. Le bilan inclut ainsi l'eau stockée ou perdue, ce qui se traduit par un changement de volume de la masse d'eau. Pour les lacs profonds, les changements de volume par dilatation thermique doivent également être pris en compte (Quinn et Guerra, 1986). Malgré la simplicité du bilan, l'estimation de l'ensemble de ces paramètres est complexe et demande un grand nombre de mesures de terrain. Le bilan hydrologique d'un lac se traduit généralement par de fortes incertitudes lorsque des composantes ne sont pas connues (Winter, 1981). Le cycle de l'eau d'un lac peut être fortement influencé par des aménagements tels que des prélèvements, des rejets et l'implantation de barrages ou d'écluses.

La connaissance du bilan hydrologique d'un lac permet de connaître le temps de résidence des eaux. Le taux de renouvellement des eaux est un paramètre clé de la biogéochimie des lacs et conditionne en grande partie la capacité de rétention des nutriments (Dillon et Rigler, 1974; Vollenweider, 1976).

Les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin sont tous deux gérés par des écluses qui contrôlent et limitent les sorties d'eau à leur exutoire. Les études menées dans le cadre du SAGE « lacs médocains » ont permis d'ébaucher un bilan de l'eau de ces lacs. Les entrées d'eau par les rivières ont été déterminées (Gardaix, 2012b) permettant ainsi d'estimer les temps de résidence des eaux dans ces lacs à 0,5 an pour Lacanau et 2 ans pour Carcans-Hourtin. Toutefois, en l'absence de données d'évaporation et de sortie par les canaux, ce bilan reste approximatif. Les flux souterrains arrivant dans ces lacs sont peu connus. Des travaux anciens sur l'hydrogéologie superficielle de ce secteur ont montré que les flux souterrains devaient être faibles (Milcent, 1963).

Nous nous sommes servis de l'ensemble des données disponibles sur l'hydrogéologie et l'hydrologie de surface. Ces données ont été complétées au cours de la thèse par des mesures de débit et de niveaux d'eau. Nous avons également cherché à améliorer les connaissances sur les volumes évaporés. Les flux souterrains ont fait l'objet d'une attention particulière. Nous avons cherché à mieux contraindre la piézométrie par méthodes géophysiques et par mesures directes autour des deux lacs afin de calculer les flux par l'équation de Darcy. Les flux souterrains ont également été estimés à partir de mesures de radon, qui est un traceur naturel des eaux souterraines.

III. La physique des masses d'eau dans les lacs

Stratification des masses d'eau

De nombreux lacs subissent des phénomènes de stratification de leur masse d'eau. Dans les lacs d'eau douce, la stratification est liée au gradient de densité induit par des différences de température entre la surface et le fond. La stratification thermique estivale est liée au réchauffement des eaux de surface et à l'isolement des eaux de fond, plus fraîches et donc plus denses. Ce mécanisme se produit dans des lacs dont la profondeur est suffisante pour isoler des masses d'eau sous la zone d'influence du mélange hydrodynamique lié au vent. La couche superficielle plus chaude est appelée l'épilimnion et la couche plus froide en

profondeur est appelée l'hypolimnion. La zone de gradient de température entre ces deux compartiments est appelée la thermocline (Hutchinson, 1957). La profondeur de cette thermocline et donc l'épaisseur de l'épilimnion est très dépendante de l'exposition aux vents et de la profondeur de pénétration de la lumière (Boehrer et Schultze, 2008 et références citées). De ce fait, la profondeur de la thermocline peut varier durant la période de stratification.

Durant les périodes hivernales, le refroidissement des eaux de surface permet de supprimer le gradient thermique de densité. Les eaux refroidies en surface plongent en profondeur, ce qui mélange la colonne d'eau. Les lacs méromictiques sont ceux dont le mélange des eaux se produit à une fréquence inférieure à un an (Hutchinson, 1957). Le cas extrême où aucun mélange ne se produit correspond aux lacs amictiques. Durant les périodes de stratification, des mélanges entre l'épilimnion et l'hypolimnion peuvent tout de même avoir lieu sans que l'ensemble de la colonne d'eau ne soit concerné. Ce phénomène entraîne la formation d'un mixolimnion (Boehrer et Schultze, 2008) qui peut être causée par des forçages atmosphériques tels que le vent ou les fortes pluies.

Les lacs méromictiques sont opposés aux lacs holomictiques, qui subissent au moins une période de mélange par an. Les lacs qui montrent une unique période de stratification annuelle sont nommés lacs monomictiques (Hutchinson, 1957). Certains lacs, nommés dimictiques, subissent deux périodes de stratification (Lewis, 1983). Ces lacs se situent sous des climats tempérés à hivers froids. Ces lacs ont des eaux de fond en permanence à 4°C, qui correspond aux eaux douces les plus denses. La stratification d'été se produit lorsque les eaux de surface se réchauffent. Une deuxième stratification se produit en hiver quand les eaux de surface gèlent et que l'épilimnion a une température inférieure à 4°C. Les eaux se mélangent quand toute la colonne d'eau est à 4°C, lors du réchauffement au printemps ou du refroidissement en automne (Hutchinson, 1957).

Pour les lacs peu profonds, les faibles profondeurs couplées au forçage atmosphérique et à des amplitudes thermiques journalières suffisantes empêchent l'établissement d'une stratification durable. Ces lacs sont nommés lacs polymictiques (Lewis, 1983). Les lacs polymictiques connaissent une stratification thermique estivale instable et facilement détruite par le vent.

Impact de la stratification

La séparation transitoire ou permanente des masses d'eau induit des différences de composition chimique des masses d'eau. La différenciation chimique est induite par les échanges que ces masses d'eau ont avec les compartiments limitrophes tels que l'atmosphère pour le compartiment superficiel ou le sédiment pour le compartiment du fond du lac. Elle peut également être entretenue par des flux d'eau superficiels ou des flux souterrains. En plus des températures plus faibles, l'hypolimnion reçoit généralement moins de lumière (Hutchinson, 1957). Ces différences chimiques et physiques ont de nombreuses conséquences sur les organismes vivants dans les lacs (Hutchinson, 1957). La photosynthèse, qui se déroule préférentiellement à la surface où la lumière est plus abondante, et la décomposition de la matière organique, qui domine l'activité biologique dans les parties plus profondes, entretiennent un gradient d'oxygène dissous appelé oxycline ou redoxcline. Si la période de stratification est suffisamment longue, son impact sur la distribution des nutriments et de l'oxygène peut conditionner l'activité et la répartition des êtres vivants qui se développent dans chacun des compartiments (e.g. Gaedke, 1998; George et Hewitt, 2006; Thackeray et al., 2006). Les différentes conditions rédox dans les deux compartiments ont un impact sur les processus biogéochimiques et sur la biodisponibilité des nutriments dans la colonne d'eau (Boehrer et Schultze, 2008).

Les lacs médocains ne sont pas considérés comme stratifiés parce qu'ils sont peu profonds. Toutefois, cela n'a jamais été examiné précisément. Nous avons donc déployé pour la première fois des sondes autonomes in situ qui ont enregistré la température et la concentration en oxygène dissous en continu au cours de deux cycles hydrologiques. L'objectif n'était pas de découvrir une stratification permanente de type monomictique. En effet, la morphologie des lacs médocains ne permet pas ce type de structure. Il s'agissait en revanche de déceler des épisodes de stratification éphémères, de type lac polymictique, à l'échelle de la journée ou de quelques jours en suivant les principaux paramètres qui permettent de les mettre en évidence : les gradients de température et les gradients de concentration en oxygène.

IV. Biogéochimie et dynamique des nutriments

Les processus biogéochimiques font intervenir des réactions se traduisant par la transformation du carbone inorganique en carbone organique lors de la production biologique et le phénomène inverse lors de la respiration. Elles se traduisent par l'assimilation des sels nutritifs avec la production primaire et leur minéralisation lors de la respiration. L'eutrophisation se produit quand les conditions nécessaires à la production biologique sont amplifiées. Une des conséquences de l'eutrophisation est un excès de production biologique, entraînant une respiration intense qui peut mener à des conditions anoxiques dans la colonne d'eau. Cette partie est une synthèse des réactions qui font intervenir les principaux nutriments.

1. Dégradation de la matière organique

- *Principes*

Processus aérobies et anaérobies

La respiration est le principal moteur de la dégradation de la matière organique en milieu aquatique. La respiration est une réaction d'oxydo-réduction qui se traduit par l'oxydation du carbone organique en CO_2 . L'oxydation de la MO nécessite un accepteur d'électron. L'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron qui produit la plus importante quantité d'énergie libre lors de la dégradation de la MO est un modèle ancré en biogéochimie (Emerson et Hedges, 2003; Stumm et Morgan, 1996). Ceci explique la séquence verticale bien établie de réactions rédox sous l'interface eau-sédiment ou dans une colonne d'eau stratifiée, ou encore la séquence temporelle des réactions rédox dans un milieu aquatique riche en carbone organique qui devient confiné. Ces séquences se traduisent par la réduction de l'oxygène en premier, suivie par la réduction des nitrates, des oxydes de manganèse, des oxydes de fer, des sulfates puis du dioxyde de carbone (Froelich et al., 1979). Ces processus respiratoires microbiens prévus par la thermodynamique ont été démontrés (Galloway et al., 2004; Jørgensen, 1982; Knowles, 1982; Lovley et Phillips, 1988). Les calculs thermodynamiques (Stumm et Morgan, 1996a) montrent que l'énergie théoriquement dégagée pour une mole de carbone organique (représenté par CH_2O) est de 479,7 kJ lorsque l'accepteur d'électron est l'oxygène à pH 7 (combinaison des énergies des demies-réactions 1 et 2, Tableau 1.1). Elle est de 453,5 kJ quand l'accepteur d'électron est le nitrate réduit en diazote à pH 7. Ainsi, cette séquence thermodynamique permet de définir la réaction la plus favorable pour minéraliser la matière organique. In fine, la matière organique peut se conserver dans le milieu quand tous ces oxydants sont épuisés. Lorsque le carbone organique est oxydé en CO_2 , les autres composés de la matière organique sont minéralisés, en particulier l'azote et le phosphore organique qui sont transformés directement ou indirectement en ammonium et en phosphate dissous.

Tableau 1. 1 : Demies-réactions d'oxydo-réduction et leur énergie libre de réaction dans les conditions standards (25°C, 1 atm, activité des composés = 1, et donc, à pH=0) et recalculée pour une eau à pH = 7. Les énergies libres de formation des différents composés sont extraites de Wagmann et al (1982) et Stumm et Morgan (1996), en kJ/mol : $e^- = 0$; $H^+ = 0$; $H_2O = -237,14$; $CO_2 = -394,37$; $CH_2O = -151,76$; $O_2 = 0$; $NO_3^- = -111,5$; $N_2 = 0$; $NH_4^+ = -79,37$; MnO_2 (pyrolusite) $-465,14$; $MnO(OH) = -557,7$; $Mn^{2+} = -228$; $Fe(OH)_3 = -699$; $FeO(OH)$ (goethite) $= -489,8$; $Fe^{2+} = -91,84$; $SO_4^{2-} = -744,46$; $H_2S = -27,87$; $CH_4 = -50,79$. Exemple de calcul de Log K pour la première réaction : $Log K = -(\Delta G^\circ r)/RT \ln(10)$, avec $R = 8.314$ J/mol/K, $T = 298^\circ K$ et $\Delta G^\circ r = 1/4(-152.23)+1/4(-237.18)-1/4(-394.37) = 1140$ J/mol. CH_2O représente le carbone organique. La valeur de l'énergie libre est 1/6 de celle du glucose. La réaction d'oxydation de la MO est donnée par la combinaison de la demie-réaction 1 associée à une autre demie-réaction (2 à 10) correspondant à l'accepteur d'électron considéré.

Réaction		$\Delta G^\circ r$ (kJ mol ⁻¹)	ΔGr à pH=7 (kJ mol ⁻¹)
Oxydation			
1)	$CH_2O + H_2O = CO_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	5,5	+165,2
Réduction			
2)	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$	-474,2	-314,5
3)	$4/5 NO_3^- + 24/5 H^+ + 4 e^- = 2/5 N_2 + 12/5 H_2O$	-479,9	-288,3
4)	$1/2 NO_3^- + 5 H^+ + 4 e^- = 1/2 NH_4^+ + 3/2 H_2O$	-339,6	-140,0
5)	$2 MnO_2 + 8 H^+ + 4 e^- = 2 Mn^{2+} + 4 H_2O$	-474,3	-154,8
6)	$4 MnO(OH) + 12 H^+ + 4 e^- = 4 Mn^{2+} + 8 H_2O$	-578,3	-99,1
7)	$4 Fe(OH)_3 + 12 H^+ + 4 e^- = 4 Fe^{2+} + 12 H_2O$	-417,1	+62,2
8)	$4 FeO(OH) + 12 H^+ + 4 e^- = 4 Fe^{2+} + 8 H_2O$	-305,3	+173,9
9)	$1/2 SO_4^{2-} + 5 H^+ + 4 e^- = 1/2 H_2S + 2 H_2O$	-116,0	+83,7
10)	$1/2 CO_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 1/2 CH_4 + H_2O$	-65,3	+94,4

A ces grands principes généraux gouvernés par la thermodynamique, de nombreuses études ont montré des nuances qu'il faut nécessairement prendre en compte pour comprendre les mécanismes qui mènent à l'eutrophisation. En effet, ces réactions dégagent de l'énergie. Cette énergie est mise à profit par des micro-organismes. Les communautés bactériennes et les différentes fonctions peuvent coexister. Ainsi, plusieurs processus peuvent se produire dans un même milieu, ou encore, l'ordre des réactions peut être nuancé par rapport à la séquence théorique de la thermodynamique.

Citons quelques exemples :

i) Il a été montré que la méthanogenèse (réactions 1 + 10) se faisait en milieu côtier dès que le milieu était anoxique, même en présence de sulfate ou d'oxydes de fer ou de manganèse (Bartlett et al., 1987; Cicerone et Oremland, 1988; Hirota et al., 2007; Holmer et Kristensen, 1994; Magenheimer et al., 1996; Mountfort et al., 1999; Oremland et al., 1982) ;

ii) L'utilisation des oxydes de fer comme accepteurs d'électron dépend grandement du pH et de la forme minéralogique de la phase Fe(+III) (Bethke et al., 2011). En effet, certaines formes cristallisées ne sont peu réactives, telles que la goethite (FeO(OH), réaction 8) ou l'hématite (Fe₂O₃). Ainsi, des processus de sulfatoréduction ou de méthanogenèse peuvent être favorisés dans des environnements riches en oxydes de fer. La taille des oxydes de fer joue aussi un rôle, les formes colloïdales étant plus oxydantes que les particules plus grandes (Stumm et Sulzberger, 1992).

iii) L'oxydation du carbone organique par les nitrates est plus favorable si l'azote est réduit en N₂ (dénitrification, réactions 1 + 3) que s'il est réduit en ammonium (réduction dissimilatrice de nitrate en ammonium –RDNA – réactions 1 + 4). Seule la première réaction devrait se produire. Pourtant la seconde a été mise en évidence dans tous les types d'environnements aquatiques (Binnerup et al., 1992; Bonin, 1996; Christensen et al., 2003; Dong et al., 2011; Omnes et al., 1996).

iv) La nature même de la matière organique est un paramètre fondamental. Les formes les plus réfractaires ne sont pas minéralisées. Certaines formes ne le sont que par les oxydants les plus forts, l'oxygène en particulier. D'autres formes sont très labiles, en particulier la

matière organique fraîche issue de la production primaire aquatique (Blair et Aller, 2012; Dauwe et al., 2001; Etcheber et al., 2007; Hopkinson et al., 1998). Les formes labiles peuvent aussi jouer le rôle d'amorce pour favoriser la minéralisation de la matière organique réfractaire. Ce point important explique pourquoi la matière organique terrestre réfractaire ne s'accumule pas dans les proportions attendues à l'embouchure des fleuves (Bianchi, 2011). Cet effet d'amorce peut aussi permettre la minéralisation de matière organique préservée dans un milieu qui devient eutrophisé et où arrive de la matière organique labile, ce qui peut apporter un stock supplémentaire d'azote et de phosphore.

La matière organique qui est minéralisée est complexe. L'état d'oxydo-réduction du carbone organique varie (La Rowe et Van Cappellen, 2011), ainsi que les proportions en éléments nutritifs majeurs tels que N, P, S, Si (Brzezinski, 1985; Elser et al., 2000; Fagerbakke et al., 1996; Geider et Roche, 2002; McGroddy et al., 2004). Dans la réaction 1 du tableau 1.1, une vision plus complète des nutriments mis en jeu peut être donnée en remplaçant CH_2O par $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$, où x , y et z représentent les proportions relatives de C, N et P dans la matière organique. Ces proportions sont en moyenne de 106:16:1 (rapport de Redfield) pour la matière organique phytoplanktonique (Redfield, 1934). Elles sont très différentes pour la matière organique terrestre, par exemple 1158:24:1 pour des tissus racinaires (Jackson et al., 1997), 1212:28:1 en moyenne pour les feuillages et 3007:45:1 pour les litières (McGroddy et al., 2004). Pour les plantes vasculaires aquatiques, le rapport C :N :P moyen est proche de 570 :29 :1 (Atkinson et Smith, 1983; Demars et Edwards, 2007). Lorsque la matière organique est minéralisée, le phosphore organique est minéralisé et libéré sous la forme d'ion phosphate. L'azote organique est libéré sous la forme d'ammonium. En milieu aérobie, l'ammonium est rapidement oxydé en nitrate.

Processus secondaires

La combinaison de la réaction 1 du tableau 1.1 avec les autres réactions traduit les réactions primaires de dégradation de la matière organique. Tous les composés rédox décrits dans ces réactions peuvent interagir entre eux, générant des réactions secondaires (Tableau 1.2). Ainsi, l'oxygène est un oxydant pour les composés réduits, tels que l'ammonium (processus de nitrification), Mn^{2+} et Fe^{2+} (précipitation d'oxydes de manganèse et de fer), les formes de soufre réduit (oxydation de H_2S et HS^- en sulfate) ou encore le méthane (production de CO_2). D'autres réactions rédox ont été décrites dans des travaux publiés. Par exemple, en présence d'oxygène, l'ammonium peut être oxydé directement en N_2 par les oxydes de Mn sans que l'étape de nitrification ne se produise (Hyacinthe et al., 2001; Luther et al., 1997).

Dans la plupart des environnements anaérobies, l'oxydant primaire du Fe^{2+} est le nitrate (Burgin et Hamilton, 2007; Hyacinthe et al., 2001). Le nitrate peut également être réduit par le méthane (Haroon et al., 2013) ou les sulfures de fer (Garcia-Gil et Golterman, 1993; Tesoriero et al., 2000; Zhang et al., 2012).

Le méthane dissous dans les eaux porales des sédiments est en grande partie oxydé par le sulfate (Hoehler et al., 1994). Il a été mis en évidence qu'il pouvait être oxydé par les oxydes de fer et de manganèse (Beal et al., 2009). Les oxydes de fer présentent aussi une grande variété. Il a été montré que seules les formes de Fe(III) les moins bien cristallisées étaient significativement réactives lors de l'utilisation de Fe(III) en tant qu'accepteur d'électron de la dégradation de la matière organique (Postma et Jakobsen, 1996). Ces oxydes sont aussi les plus réactifs par rapport aux autres réducteurs, comme les sulfures (Canfield et al., 1992). Les sulfures de fer peuvent être oxydés par les oxydes de manganèse (Aller et Rude, 1988). Enfin, les changements de pH et d'alcalinité dus à la production de CO_2 et la réduction des sulfates génèrent la dissolution/précipitation des carbonates (Archer et al., 1989; Berelson et al., 1990;

Cai et al., 1995; Emerson et Bender, 1981; Hales et al., 1994; Jahnke et al., 1994; Martin et Sayles, 1996).

Tableau 1. 2 : Liste des principales réactions secondaires décrites dans la littérature

Production de nitrate par nitrification	
$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(11)
Oxydation de Mn^{2+} avec l'oxygène	
$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	
$4\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MnOOH} + 8\text{H}^+$	(12)
Oxydation de Fe^{2+} avec l'oxygène	
$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$	(13)
Oxydation de S(-II) avec l'oxygène	
$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	(14)
Oxydation du méthane avec l'oxygène	
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	(15)
Oxydation de Mn^{2+} avec le nitrate	
$5\text{Mn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 8\text{H}^+$	
$10\text{Mn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{MnOOH} + \text{N}_2 + 18\text{H}^+$	(16)
Oxydation de Fe^{2+} avec le nitrate	
$5\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1/2\text{N}_2 + 9\text{H}^+$	(17)
Oxydation du méthane avec le nitrate	
$5\text{CH}_4 + 8\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$	(18)
Oxydation de Fe^{2+} avec les oxydes de Mn	
$\text{Fe}^{2+} + \text{MnOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+}$	
$2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+$	(19)
Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du diazote	
$3/2 \text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}^+ \rightarrow 3/2 \text{Mn}^{2+} + 1/2 \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
$3 \text{MnOOH} + \text{NH}_4^+ + 5 \text{H}^+ \rightarrow 3\text{Mn}^{2+} + 1/2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	(20)
Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du nitrate	
$8\text{MnOOH} + \text{NH}_4^+ + 14\text{H}^+ \rightarrow 8\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + 13\text{H}_2\text{O}$	
$4\text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$	(21)
Oxydation de Mn(II) par l'iodate	
$\text{Mn}^{2+} + 1/6 \text{IO}_3^- + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnOOH} + 1/6 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$	(22)
Réduction des oxydes de Mn avec les sulfures	
$8\text{MnOOH} + \text{H}_2\text{S} + 14\text{H}^+ \rightarrow 8\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{H}_2\text{O}$	(23)
Réduction des oxydes de Mn et de Fe avec le méthane	
$8\text{MnOOH} + \text{CH}_4 + 16\text{H}^+ \rightarrow 8\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$	(24)
$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CH}_4 + 16\text{H}^+ \rightarrow 8\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + 22 \text{H}_2\text{O}$	(25)
Réduction du sulfate avec le méthane	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 + \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	(26)
Précipitation des sulfures de fer	
$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 20\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	(27)
Dénitrification avec les sulfures de fer	
$5\text{FeS}_2 + 14\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + 7 \text{N}_2 + 10\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	(28)

L'identification des processus biogéochimiques dans les lacs de Carcans-Hourtin et Lacanau a nécessité la meilleure prise en compte possible de l'ensemble de ces réactions. Pour cela, nous avons déterminé le niveau d'oxygénation de la colonne d'eau et des sédiments. Les principaux composés redox ont été identifiés et mesurés, à savoir l'oxygène et les espèces dissoutes et particulaires réactives du carbone, de l'azote, du phosphore, de la silice, du fer,

du manganèse et du soufre. Les sédiments jouent un rôle particulièrement important dans les processus hétérotrophes des lacs peu profonds. Pour évaluer leur rôle dans les bilans de matière du lac, nous avons dû dans un premier temps identifier la nature des sédiments, ce qui n'avait jamais été fait auparavant. Les processus biogéochimiques benthiques ont été déterminés en réalisant à chaque saison des carottages à l'interface eau-sédiment dans les différents types de sédiment cartographiés.

Une bonne connaissance des processus biogéochimiques benthiques permet de comprendre le cycle benthique des métaux traces. L'approche de valorisation des échantillons de sédiments récoltés pour l'étude des éléments biogènes (C, N, P, S, O, etc.) dans le but de comprendre le comportement des métaux redox a été réalisée dans le cadre de cette thèse. Cette démarche est récurrente dans les équipes de géochimie du laboratoire EPOC (Audry et al., 2006, 2007a, 2007b, Chaillou et al., 2002, 2003, 2006, 2008; Ciutat et al., 2005; Schäfer et al., 2010; Sundby et al., 2004). Nous avons employé ici la même stratégie pour mieux comprendre le comportement du mercure dans les lacs aquitains. Pour cela nous avons mesuré les concentrations en mercure total et en méthylmercure dans les carottes où les composés redox majeurs ont été analysés.

2. Eutrophisation et processus biogéochimiques : N et P

La production biologique des environnements aquatiques est contrôlée par les paramètres limitants qui sont la lumière, le carbone, l'azote, le phosphore ou les micronutriments. Le phosphore et l'azote sont considérés comme ayant un rôle majeur en tant qu'éléments limitant la production primaire dans les lacs (Guildford et Hecky, 2000; Lewis et Wurtsbaugh, 2008; Likens, 1972; Schindler et Fee, 1974). Certains paradigmes identifient l'azote comme étant le limitant primaire des écosystèmes terrestres (Vitousek et Howarth, 1991) et marins (Howarth et Marino, 2006) et le phosphore comme étant le principal nutriment limitant pour les eaux continentales, dont les lacs (Hecky et Kilham, 1988; Schindler, 1977). Cette vision dogmatique a été contredite par de nombreuses études (Conley et al., 2009; Downing et al., 1999; Elser et al., 1990; Francoeur, 2001; Paerl, 2009; Paerl et al., 2016). Le débat sur la limitation par N ou par P fait l'objet de très nombreuses publications sur les causes de l'eutrophisation dans les écosystèmes aquatiques.

Les publications sur les conséquences de l'eutrophisation sont aussi nombreuses. Elles traitent surtout de déclin de biodiversité, de bloom d'algues toxiques et d'augmentation de l'anoxie/hypoxie (par exemple, Bartoli et al., 1996; Boynton et al., 1996; Cloern, 2001; Cooper et Brush, 1993). Ce dernier point est celui qui modifie le plus les processus biogéochimiques. L'installation de conditions anoxiques dans un environnement aquatique va influencer les processus biogéochimiques qui contrôlent la concentration des nutriments dans la colonne d'eau (Conley et al., 2009).

Les lacs médocains ne sont pas eutrophes actuellement. Notre travail apporte toutefois des éléments pour évaluer précisément le rôle de chaque compartiment dans le risque d'eutrophisation. Nous nous sommes attachés à décrire le plus précisément possible le rôle des bassins versants et celui des sédiments. Nous avons utilisé des données de flux de matière pour évaluer la capacité de rétention et de recyclage des nutriments par les lacs. Pour cela nous avons couplé les bilans hydrologiques aux flux de nutriment.

3. Processus réactionnels dans le cycle de l'azote

L'azote inorganique possède plusieurs états d'oxydation allant de -3 (ammonium et groupement amine) à $+5$ (nitrate). Les nombreuses transformations de l'azote permettent à cet

élément de circuler entre le compartiment atmosphérique et les milieux terrestres et aquatiques et de déterminer en partie la productivité biologique des habitats (Galloway et al., 2004; Vitousek et al., 2002) et l'épuration des milieux riches en azote (Vymazal, 2007).

Fixation de l'azote

L'azote atmosphérique n'est pas disponible pour la plupart des organismes en raison de l'énergie nécessaire pour casser la triple liaison dans N_2 , ce qui rend ce composé quasiment inerte. Tout l'azote disponible pour le biota dérive initialement de la fixation de cet azote (Figure 1.1), soit par la foudre, soit par quelques espèces de microbes spécialisés. La fraction issue des éclairs est minime. La fixation biologique d'azote se produit soit à partir de microbes qui vivent dans les sols, les sédiments ou les eaux, soit en association symbiotique avec les racines de plantes terrestres ou aquatiques. Le processus de fixation d'azote se produit surtout dans les habitats pauvres en azote (Cejudo et al., 1984). Le taux de fixation d'azote est généralement contrôlé par le rapport N:P (Chapin et al., 1991; Smith, 1992). L'ajout de P stimule la fixation d'azote. Suivant le milieu considéré, la fixation de l'azote peut être conduite par des bactéries et des archae qui convertissent l'azote moléculaire en ammoniac (Howarth et al., 1988). Les cyanobactéries sont les principaux microorganismes fixateurs d'azote dans les milieux aquatiques (Paerl, 1990). Ces microorganismes tirent l'énergie nécessaire à la fixation de l'azote grâce à la photosynthèse.

L'activité de l'Homme a très largement impacté le cycle global de l'azote, puisqu'en plus des processus naturels de fixation d'azote, l'homme produit des engrais azotés à partir de la réaction Haber-Bosch (Smil, 2001). Les volumes fabriqués de nos jours par ce processus sont à peu près équivalents à la quantité d'azote fixé naturellement.

Assimilation de l'azote

La disponibilité de NH_4^+ et NO_3^- est variable selon les environnements. Les producteurs primaires peuvent assimiler les deux formes (Figure 1.1). L'azote inorganique est ensuite converti en groupe amine ($-NH_2$). Le DON peut également être une source d'azote dans des milieux appauvris en NH_4^+ et NO_3^- . Seules les molécules organiques de faibles poids moléculaires comme les urées et les acides aminés peuvent être rapidement disponibles (Bonin et Maestrini, 1981; Morris et Lewis, 1988; Syrett, 1981).

Ammonification ou minéralisation

La décomposition de l'azote de la matière organique (Figure 1.1) débute par la libération d'acides aminés et autres composés organiques azotés simples qui peuvent être directement assimilés. La transformation de ces composés en ammonium est appelée ammonification (Kadlec et Knight, 1996). En fonction de la complexité structurale de la matière organique, l'ammonification peut être une simple réaction de désamination ou une série de processus métaboliques complexes faisant intervenir des enzymes.

Nitrification

La nitrification (Figure 1.1) est un processus aérobie en deux étapes au cours desquelles l'ammoniac (NH_3) ou les ions ammonium (NH_4^+) sont oxydés en nitrite puis en nitrate (Hauck, 1984). Ce processus est couplé à la fixation de carbone par des bactéries chimioautotrophes, généralement classées dans les genres *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* (Meyer, 1994; Paul et Clark, 1996). La première étape de la nitrification (nitrosation) est réalisée par les bactéries nitrosantes, parfois nommées AOB (Ammonia-Oxidizing Bacteria), qui sont strictement aérobies. Ces bactéries oxydent l'ammonium en nitrite. La seconde étape de la nitrification est réalisée par les bactéries nitratantes, qui consomment immédiatement le nitrite. Ainsi, le nitrite est généralement présent à de très faibles concentrations dans

l'environnement. Ce groupe bactérien convertit le nitrite en nitrate grâce à une enzyme, la nitrite oxydoréductase.

Dénitrification

La dénitrification (Figure 1.1) est un processus hétérotrophe anaérobie où le nitrate sert d'accepteur d'électron pour l'oxydation du carbone organique. Le nitrate est converti en azote gazeux (N_2O et N_2) (Hauck, 1984; Jetten et al., 1997; Paul et Clark, 1996). Le processus de dénitrification est contrôlé par le passage de conditions aérobies à des conditions anaérobies (Bonin et al., 1989). La dénitrification peut toutefois se produire en présence d'oxygène (Kuenen et Robertson, 1987). Les bactéries dénitrifiantes convertissent le nitrate en oxyde nitrique (NO) via le nitrite, puis en oxyde nitreux (N_2O) et enfin en azote gazeux N_2 . La dénitrification se fait essentiellement dans les sédiments et les zones ripariennes. En milieu aquatique, elle est réalisée quand le milieu devient anoxique (Bianchi et al., 2012).

Volatilisation de l'ammoniac

Ce processus physico-chimique est lié à l'équilibre entre la forme dissoute et gazeuse de NH_3 . L'ammoniac peut être volatilisé des eaux vers l'atmosphère dans les zones humides naturelles ou artificielles (Hargreaves, 1998; Vymazal, 2007). Ce processus devient significatif uniquement lorsque le rapport entre NH_3 et NH_4^+ devient important. Ceci se produit dans les eaux dont le pH est basique. En effet, le rapport $NH_3 : NH_4^+$ est de 0,1 à pH 8,3 ; il est de 1 à pH 9,3. De tels pH sont cependant courants en journée dans les milieux aquatiques peu profonds, durant les périodes où l'activité photosynthétique des macrophytes fait considérablement baisser la pression partielle de CO_2 dissous, et donc augmenter le pH.

Autres processus de transformation des nitrates

Les principaux processus d'extraction des nitrates des milieux aquatiques sont ceux décrits ci-dessus (assimilation et dénitrification). Depuis 20 ans, de nombreux travaux ont mis en évidence des processus microbiens alternatifs, parmi lesquels la réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium, la dénitrification via l'oxydation des sulfures ou du fer ferreux et l'anammox. L'oxydation de l'ammonium en N_2 , avec le nitrite comme accepteur d'électron est appelée anammox (Figure 1)(Kuypers et al., 2003; Mulder et al., 1995; Schmidt et al., 2003; Strous et al., 1999). Ce processus est important dans les zones très productives tels que les upwellings (Dalsgaard et al., 2003; Kuypers et al., 2003). Il a été mis en évidence dans tout type de milieu pauvre en oxygène où l'ammonium est oxydé en nitrite (sédiments, zones humides...).

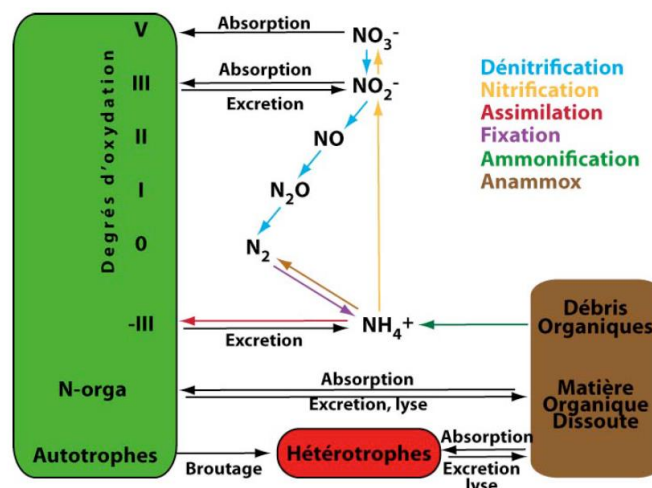


Figure 1.1 : Cycle biogéochimique de l'azote (tiré de la thèse de Mathieu Canton, 2009, inspiré de Copin-Montégut, 1996)

Dans mon travail de thèse, je me suis attaché à décrire les flux d'azote arrivant directement dans les lacs médocains via les eaux de drainage du bassin versant et les précipitations. Nous avons donc réalisé un suivi sur 18 mois des flux d'azote inorganique dissous vers les lacs. Nous avons travaillé sur le devenir de cet azote dans le plan d'eau dans le but de quantifier :

- i) le pouvoir d'épuration des lacs vis-à-vis de l'azote ;
- ii) l'export d'azote inorganique dissous vers le bassin d'Arcachon.

Cela nous a conduits à faire un suivi des concentrations en nitrate et ammonium des eaux et des sédiments des lacs.

4. Le contrôle de la biodisponibilité du phosphore

Le phosphore est un nutriment limitant pour la productivité biologique (Elser et al., 2007). Le phosphore est considéré comme le nutriment le plus limitant dans la plupart des écosystèmes d'eau douce (Lamontagne, 2002; Likens, 1972; Ptacek, 1998; Schindler, 1977). A l'échelle des temps géologiques, sa disponibilité est considérée comme étant le contrôle majeur de la concentration en oxygène de l'atmosphère (Van Cappellen et Ingall, 1996). Le phosphore est utilisé en tant qu'engrais en agriculture. Le phosphore primaire a une origine géologique. (Ruttenberg, 2003).

Dans l'eau, le phosphore est essentiellement sous forme d'ion phosphate correspondant à l'équilibre de dissociation de l'acide orthophosphorique ($\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$). Toutefois, en raison de la forte affinité de ces anions pour les surfaces des particules, les phosphates sont peu solubles. Le phosphore dissous existe aussi sous des formes organiques plus ou moins facilement décomposables (Dunne et al., 2005).

La minéralisation de la litière des sols via les différents métabolismes hétérotrophiques, les activités agricoles et les décharges d'eaux usées sur le bassin versant libèrent les ions phosphate dans le milieu, où ils deviennent disponibles pour la production biologique (Dorioz et al., 1998; Heathwaite et al., 2005; Orderud et Vogt, 2013; Withers et Haygarth, 2007). Les teneurs en phosphore dans les eaux lacustres dépendent également des sources internes comme le recyclage du phosphore dans les sédiments (Conley et al., 2009 et références citées) ou le recyclage de la biomasse dans la colonne d'eau (Figure 1.2). Sous des conditions limitées en phosphore, le phosphore organique dissous (DOP) peut servir de source indirecte en phosphore pour les micro-organismes sous l'action de phosphatases qui permettent l'hydrolyse du DOP (Figure 1.2) (Halemejko et Chrost, 1984; Morris et Lewis, 1988) ou par minéralisation bactérienne (Lazzarotto et al., 2007; Zhao et al., 2012). Le DOP peut être libéré lors de la lyse de la matière organique, excrété par les organismes de la colonne d'eau ou bien apporté par le bassin versant (Figure 1.2). Cette forme de phosphore peut constituer une source importante de phosphore pour le développement de la biomasse (Lin et al., 2016).

L'adsorption des ions phosphates sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium a été très abondamment étudiée en sciences du sol, parce que (1) le phosphore est un nutriment limitant dans les écosystèmes terrestres et (2) le piégeage par adsorption du phosphore naturel ou issus des engrais impacte les niveaux de production agricole et forestière (Figure 1.2) (e.g., Frossard et al., 1995; Guzman et al., 1994). Les oxydes/oxyhydroxydes de fer(III) (Fe(III)-ox) peuvent être dissous par réduction ou bien former des sulfures de fer (Figure 1.2) dans les milieux réducteurs, ce qui libère le phosphore associé. En conséquence, les conditions rédox du milieu jouent un rôle important dans la biodisponibilité du phosphore (Li et al., 2007; Miao et al., 2006; Nowlin et al., 2005; Penn et al., 2000; Søndergaard et al., 2003).

Le principal puits de phosphore en milieu aquatique est l'enfouissement dans les sédiments (Figure 1.2) (Broecker et al., 1982; Ruttenberg, 1992). Les échanges entre les sédiments et l'eau surnageante se font au travers des processus biogéochimiques benthiques, parmi lesquels la minéralisation du P organique, le cycle rédox du fer et les flux benthiques de phosphore (Figure 1.2) (Krom et Berner, 1980; Mortimer, 1941; Sundby et al., 1992). Le phosphore associé à la matière organique qui arrive au fond est donc rapidement minéralisé en phosphate dissous par les organismes benthiques. Il peut alors diffuser dans les eaux interstitielles pour regagner la colonne d'eau (Figure 1.2). Par conséquent, seule une partie du phosphore qui atteint le sédiment y est enfouie. Une portion du phosphore des eaux interstitielles issu de la minéralisation de la matière organique peut être adsorbé sur les Fe(III)-ox détritiques ou authigéniques dans la zone oxydée des sédiments (Figure 1.2) (e.g., Jensen et al., 1995; Krom et Berner, 1980; Lajtha et Harrison, 1995; Lijklema, 1980; Slomp et al., 1996; Slomp et al., 1996; Slomp et van Raaphorst, 1993; Sundby et al., 1992). Ainsi, la séquestration du phosphore dépend largement de la capacité d'adsorption du sédiment. Cette capacité est directement liée à la quantité d'oxydes de fer présents dans les sédiments. Une fois que ces particules se retrouvent dans la zone anoxique des sédiments, soit par enfouissement soit par de l'advection par bioturbation, la fraction la plus réductible des Fe(III)-ox peut être réduite et dissoute, ce qui libère les ions phosphate (Figure 1.2)(Anschutz et al., 1998; Heggie et al., 1990; Sundby et al., 1992).

Une partie des phosphates libérés dans la zone anoxique peut précipiter sous des formes authigènes d'apatite lorsque les eaux sont fortement sur-saturées (Lucas et Prévôt, 1991; Ruttenberg et Berner, 1993). Le phosphore peut ainsi être enfoui pour de longues périodes sous la forme de P-organique, d'oxydes de fer réfractaires et d'apatite. D'autres formes de minéraux phosphatés authigéniques ont été décrites dans des sédiments marins ou lacustres. Par exemple, la vivianite, un phosphate de fer ferreux, se forme dans les sédiments anoxiques où le fer dissous peut s'accumuler dans les eaux interstitielles (Anschutz et al., 1999; Dijkstra et al., 2016; Martens et al., 1978; Ruttenberg et Goni, 1997).

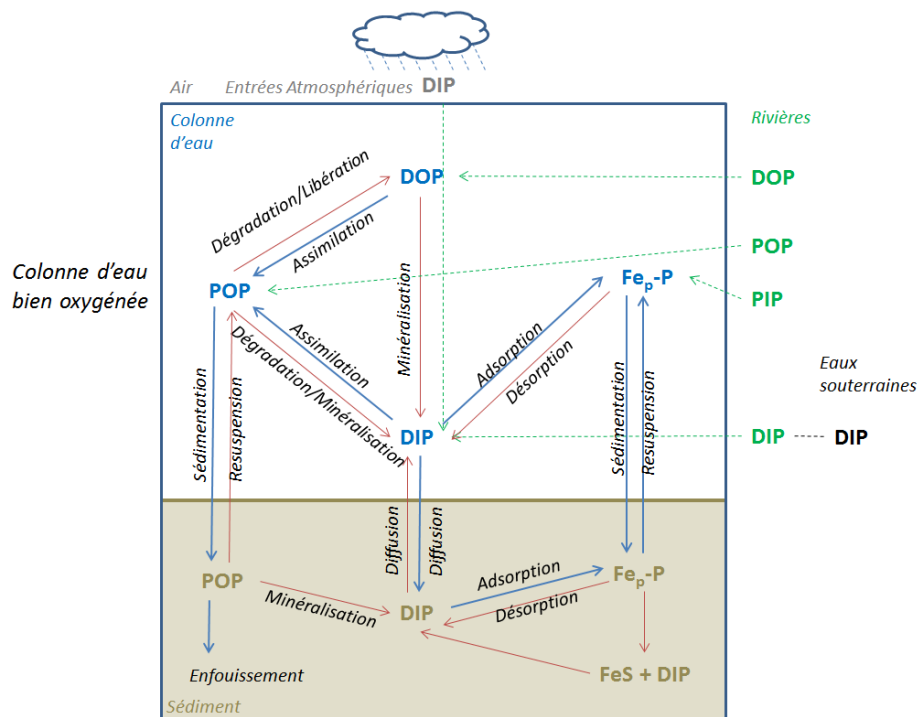


Figure 1. 2 : Récapitulatif des processus qui affectent le cycle du phosphore ainsi que les différentes formes de phosphore en présence de fer dissous et particulaire dans un lac non stratifié

Ainsi, pour pouvoir décrire le comportement du phosphore dans les environnements aquatiques et les sols, il est nécessaire de connaître la spéciation solide de cet élément. Etant donné que le P représente souvent moins de 0,5% de la masse des particules, les différentes phases porteuses de P sont difficiles à séparer de la matrice sédimentaire ou du sol. Les méthodes physiques d'étude de roches telles que la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique ne peuvent être utilisées que pour l'étude des phosphorites (Schuffert et al., 1990). Une étude semi-quantitative de la distribution du P dans des particules peut être réalisée par microscopie électronique à transmission couplée à un système de détection par énergie dispersive (Poulenard et al., 2008). Plusieurs auteurs ont développé des techniques d'extraction chimique qui permettent de dissoudre sélectivement les fractions porteuses de P, telles que le P faiblement adsorbé sur les particules, le P associé aux Fe(III)-ox, les différentes formes d'apatite et le P associé à la matière organique.

Le P faiblement adsorbé est la fraction qui peut être facilement désorbée dans l'eau quand la concentration en phosphate dissous diminue, ou quand la salinité augmente, comme dans les estuaires (Deborde et al., 2007). Cette fraction échangeable peut être extraite par de l'eau pure (Aminot et Andrieux, 1996). La communauté des sciences du sol utilise souvent la méthode Olsen (Olsen, 1954) qui est une solution de bicarbonate de sodium.

De nombreuses techniques ont été mises au point pour extraire le P associé aux oxydes de fer. Les solutions d'attaques consistent en un composé réducteur à pH tamponné. La solution citrate-dithionite buffered (CDB) (Aguilera et Jackson, 1953; Mehra et Jackson, 1958) est la plus souvent utilisée pour quantifier le P associé aux Fe(III)-ox (Jensen et Thamdrup, 1993; Ruttenberg, 1992). Cette solution dissout toutes les phases Fe(III)-ox. D'autres solutions sont décrites pour séparer les différentes phases de Fe(III)-ox (e.g. Poulton et Canfield, 2005). Ces solutions utilisent de l'hydroxylamine-HCl (Chester et Hughes, 1967), de l'oxalate d'ammonium (Phillips et Lovley, 1987) ou de l'ascorbate (Anschutz et al., 1998; Caetano et Vale, 2002; Hyacinthe et Van Cappellen, 2004; Kostka et Luther, 1994; Rozan et al., 2002). Le phosphore associé à l'apatite est généralement extrait avec une solution de 1N HCl (Hieltjes et Lijklema, 1980; Psenner et al., 1988; Williams et al., 1976, 1971).

La spéciation du phosphore est ainsi généralement déterminée par des extractions séquentielles qui utilisent successivement les extractions sélectives décrites plus haut (Aspila et al., 1976; Jensen et al., 1995; Lucotte et d'Anglejan, 1985; Ruttenberg et al., 2009). Le phosphore organique est souvent présenté comme étant la différence entre le phosphore total et les formes inorganiques extraites. (Aspila et al., 1976). Il est aussi déterminé par des attaques spécifiques en fin d'attaques séquentielles (Anschutz et Deborde, 2016; Batsula et Krivonosova, 1973; Lucotte et d'Anglejan, 1985; Ruttenberg, 1992; Stewart et Tiessen, 1987; Vink et al., 1997).

Si une attention particulière a été portée sur les flux de nitrates vers les lacs médocains (en particulier à cause des activités agricoles qui se sont accrues au cours des dernières décennies dans le bassin versant du lac de Carcans-Hourtin ; Gardaix, 2012a, 2012b), le cycle du phosphore a été en revanche moins étudié. Nous avons donc suivi les flux de phosphore dissous et son comportement dans les lacs avec la même stratégie et la même fréquence que pour les composés azotés. Mais en raison de la forte affinité du P pour la fraction particulaire et le caractère réactif de certaines formes particulières, nous avons également procédé à des extractions sélectives sur les particules en suspension et les sédiments.

5. Biogéochimie aquatique de la silice

La principale forme de silicium dissous est l'acide silicique, communément appelé silice dissoute (Si_d). Il s'agit d'un des nutriments les plus importants des écosystèmes continentaux (Conley et al., 2000; Schelske et Stoermer, 1971). La silice dissoute est également l'un des nutriments majeurs pour les systèmes marins (Treguer et al., 1995). Son origine n'est pas anthropique et sa présence est essentiellement liée aux flux provenant du bassin versant. Le cycle de la silice est plus simple que celui des autres nutriments. Sa présence sous forme dissoute est liée à l'altération des roches silicatées du bassin versant mais également à la solubilisation des tests silicatés d'organismes utilisant la silice dissoute pour leur croissance (i.e. les diatomées) (Nriagu, 1978).

La présence de silice dissoute est essentielle au développement de diatomées. La présence de diatomées est associée à une bonne qualité de l'eau et permet notamment de favoriser la biodiversité du milieu. D'autres végétaux aquatiques se servent également de la silice dissoute, notamment dans l'élaboration de leur paroi.

Le rapport entre l'azote et la silice peut être déterminant dans le développement d'organismes sensibles à la présence de silice. Des rapports Si_d/DIN supérieurs à 1 ont été corrélés avec une meilleure croissance des diatomées par rapport aux flagellés dans des eaux côtières (Turner, 2002).

Le bilan de la silice dans les lacs médocains a également fait l'objet de notre attention. Couplé au bilan de l'azote et du phosphore, il permet de comprendre le type de phytoplancton qui se développe dans ces lacs. Les données de l'IRSTEA fournies dans le rapport de Laplace-Treytoure et Moreira (2016) ont permis de faire le lien entre les données de nutriments acquises dans cette thèse et la succession des communautés phytoplanctoniques.

6. Processus en milieux oxiques et anoxiques

Les processus aérobies se produisent dans les environnements oxygénés. Ils libèrent du phosphore et de l'azote inorganique dissous, dont le nitrate est la forme la plus stable dans les milieux aquatiques bien oxygénés. L'ammonium est en revanche rapidement nitrifié. En milieu faiblement oxygéné, le nitrite peut s'accumuler car la conversion du nitrite en nitrate est limitée. Ce type d'environnement favorise le processus d'anammox. La solubilité apparente des ions phosphates est limitée en milieu oxygéné, essentiellement en raison de l'affinité de ces ions avec les oxydes de fer, qui sont stables en présence d'oxygène. Cependant, lorsque les surfaces d'adsorption sont saturées, les phosphates peuvent s'accumuler en solution.

Les processus anaérobies se produisent en l'absence d'oxygène. Les milieux anoxiques ne sont toutefois pas dépourvus d'oxydants, puisque cette notion d'oxydo-réduction est relative. Par exemple, les oxydes de Mn et de Fe peuvent être présents dans les milieux anoxiques et peuvent oxyder des composés réduits tels que les sulfures ou le méthane.

En milieu anoxique, l'ammonium est la forme stable de l'azote. Il peut toutefois être oxydé en nitrate par des oxydants, tels que les oxydes de Mn. Le phosphore peut être libéré à partir du moment où les oxydes de fer riches en phosphate adsorbé sont dissous par réduction. L'absence d'oxygène ne suffit pas à réduire les oxydes de fer. Il faut un réducteur fort, tel que le sulfure ou de la matière organique labile. Cette dernière est minéralisée par les processus anaérobies, tandis que la matière organique plus réfractaire peut persister dans les environnements anoxiques. En revanche, la dégradation de ce matériel réfractaire est favorisée par effet d'amorce lors d'apports de matière organique labile. Les oscillations redox

amplifient la minéralisation de la matière organique (Abril et al., 2010; Aller, 1994; Sun et al., 2002).

Dans les lacs médocains peu profonds, les processus de la colonne d'eau sont supposés aérobies. Des mesures en continu de l'oxygène dissous dans la colonne d'eau ont permis de vérifier cette hypothèse. En milieu lacustre peu profond, les processus anaérobies se déroulent dans les sédiments, sous la fine couche oxygénée de l'interface sédimentaire. L'épaisseur de la couche sédimentaire oxygénée a été mesurée directement à l'aide de microélectrodes à oxygène. Cette mesure a été réalisée à une seule date. En revanche, les mesures des autres composés rédox dissous, permettant de définir les processus aérobies et anaérobies dans les sédiments, ont été effectuées à toutes les saisons.

L'étude de la biogéochimie benthique et des flux à l'interface eau-sédiment doit prendre en compte l'effet de la macrofaune benthique. Cela peut être fait par des incubations de carottes pour mesurer les flux benthiques d'espèces dissoutes. Cet aspect, qui peut être important dans les environnements lacustres, n'a pas été abordé dans cette thèse en raison de l'absence visible de communautés benthiques bien établies. En effet, aucune macrofaune n'a été observée ni dans les bennes de sédiment, ni dans les carottes, excepté quelques rares larves de chironomes dans certaines bennes de vase. Ces larves sont réputées être de bons bioturbateurs (Morad et al., 2010). Cependant, vu leur faible densité, nous ne les aurions sans doute pas correctement échantillonnées pour faire des incubations. Les flux benthiques ont donc été considérés comme étant purement diffusifs. Les calculs de flux diffusifs ont été réalisés sur la base de modèles simples basés sur la première loi de Fick à partir de tous les paramètres physico-chimiques mesurés dans les sédiments.

Les lacs médocains possèdent des surfaces végétalisées. Les bordures sont colonisées par des roseaux (*Phragmites australis*). Ces lacs constituent la limite sud de la distribution de *L. dortmanna* et abritent des espèces remarquables et endémiques telles que *L. uniflora*, *Isoetes boryana* et *Caropsis verticillatinunda* (Clement et Aidoud, 2009; Dutartre, 1984; Vanden Berghen, 1964). La plupart de ces espèces sont en danger et sont protégées au niveau international. Ces lacs accueillent également un grand nombre d'espèces de Charophytes comme *Chara fragifera* et *Nitella confervacea* et deux plantes invasives : *Egeria densa* et *Lagarosiphon major* (Bertrin et al., 2013; Clement et Aidoud, 2009; Ribaud et al., 2014). Ces plantes invasives occupent des zones en pied de dune sur le versant ouest des lacs, et sont ainsi protégées du vent. En revanche, les *Isoetes* colonisent des zones exposées au vent à une profondeur de 0,3 à 1,5 m (Bertrin et al., 2013).

Nous n'avons pas étudié les compartiments des lacs colonisés par les plantes. D'une manière plus générale, nous ne nous sommes pas attachés ici à étudier le compartiment des producteurs primaires. Les travaux sur le rôle des macrophytes dans les processus biogéochimiques font actuellement l'objet de travaux menés par l'équipe CARMA de l'IRSTEA de Bordeaux. L'étude du compartiment phytoplanctonique a fait l'objet de la thèse de M. Cellamare (2009) et de suivis réguliers réalisés par l'IRSTEA. Notre travail s'est concentré sur le cycle des nutriments et du carbone. En soi, ce travail intègre l'activité des producteurs primaires et des organismes hétérotrophes.

7. Métabolisme des écosystèmes aquatiques et cycle du carbone

Le métabolisme net d'un écosystème (NEP pour « Net Ecosystem Production ») peut se définir par les flux de carbone, soit la différence entre la production réalisée par les organismes autotrophes et la respiration qui est assurée par les organismes hétérotrophes.

L'activité autotrophe en milieu oxygéné se traduit par la photosynthèse oxygénique qui consomme le CO_2 et produit de l' O_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{photons} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$). La matière organique ainsi produite peut être dégradée par des processus hétérotrophes dans la colonne d'eau et/ou les sédiments. Dans un lac où la colonne d'eau est oxygénée, l'activité hétérotrophe de respiration aérobie permet une libération de CO_2 et une consommation de dioxygène. La matière organique peut également sédimenter au fond des lacs. Dans les sédiments, la respiration aérobie et anaérobie minéralise la matière organique. Ces processus de diagenèse précoce sont une source importante de CO_2 et de nutriments qui peuvent devenir biodisponibles pour la colonne d'eau. Le sédiment constitue donc un puits de carbone et de nutriments plus ou moins durable. La matière organique qui est minéralisée est celle qui est la plus labile. La MO résiduelle devient de moins en moins labile (Berner, 1980; Middelburg, 1989; Middelburg et al., 1993).

Les échanges gazeux avec l'atmosphère sont déterminants sur la concentration en CO_2 du milieu. L'équilibre thermodynamique régi par la loi de Henry tend à ramener la pression partielle en CO_2 dissous à la valeur atmosphérique, soit 400 ppm actuellement. Le CO_2 dissous dans les eaux des lacs provient aussi des eaux du bassin versant. Les cours d'eau qui drainent le triangle landais de la forêt des landes de Gascogne sont sursaturés en CO_2 (Polsenaere et Abril, 2012). Ce CO_2 contribue au flux vers l'atmosphère sans pour autant provenir de processus de respiration in situ. A l'échelle globale, les lacs tendent à stocker du carbone qui provient de leur bassin versant et de la production primaire autochtone (Tranvik et al., 2009). Comme nous le verrons dans ce manuscrit, les cours d'eau qui drainent le bassin versant des lacs médocains sont également riches en carbone organique dissous (DOC). Cette matière organique allochtone aux lacs peut constituer une source de CO_2 supplémentaire.

Le carbone organique

Dans un lac, le carbone est présent sous forme organique et inorganique. Le carbone organique est présent sous forme dissoute (DOC) et particulaire (POC). Une part autochtone est produite par photosynthèse aquatique. Une part allochtone provient de l'érosion du bassin versant, des rejets domestiques, industriels ou agricoles. Cette part de carbone allochtone est celle qui n'a pas été stockée ou respirée dans les écosystèmes et les sols du bassin versant.

La matière organique particulaire autochtone issue de la photosynthèse aquatique est plus labile que la part allochtone qui a déjà subi une part variable de minéralisation dans les différents compartiments du bassin versant (sols, zones humides). Les exports de POC ne représentent qu'une faible part des exports de carbone des écosystèmes terrestres (environ 10%, Schlesinger et Melack, 1981).

Les flux de DOC ont été déterminés dans les lacs médocains. Le cycle du DOC a un impact important sur l'activité hétérotrophe de la colonne d'eau mais également sur la capacité de la lumière à pénétrer dans la colonne d'eau. L'analyse de ce cycle permet d'en connaître l'impact écologique sur les lacs médocains.

Le carbone inorganique

Le carbone inorganique est essentiellement présent dans les eaux naturelles sous forme de carbone inorganique dissous (DIC). Le DIC est constitué de dioxyde de carbone dissous ($\text{CO}_{2\text{aq}}$), d'acide carbonique (H_2CO_3), d'ions bicarbonates (HCO_3^-) et d'ions carbonates (CO_3^{2-}). Ces différentes phases sont en équilibre dans l'eau. Cet équilibre dépend de la pression et de la température et est caractérisé par des constantes thermodynamiques (Stumm

et Morgan, 1996b). La forme H_2CO_3 est associée à la forme $\text{CO}_{2\text{aq}}$ sous le terme de CO_2^* qui correspond au CO_2 dissous total.

- Définition de l'alcalinité

L'alcalinité totale est définie par la différence entre la somme des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}) et la somme des anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) qui interviennent dans des couples acides forts/bases fortes (Schindler et al., 1985; Schindler, 1986; Schindler et al., 1986). De ce fait, toute réaction qui modifie la concentration d'un de ces éléments, modifiant la balance entre les charges positives et négatives, entraîne une modification de l'alcalinité totale.

Une expression équivalente s'écrit de la manière suivante :

$$\text{TAlk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{H}^+]$$

A^- représente l'ensemble des bases faibles autres que les ions carbonates et bicarbonates. Les anions organiques peuvent constituer une part importante de cette composante dans les eaux douces acides (Abril et al., 2015; Hedin et al., 1990). Dans les lacs médocains, l'impact des anions organiques peut être négligé. D'autres couples acide faible/base faible peuvent intervenir comme le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, les différents couples qui composent les espèces de phosphate dissous (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) ou encore les différentes formes de silice dissoute ($\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$). Toutefois, les constantes d'équilibre de ces couples sont généralement en dehors des valeurs de pH mesurées dans les lacs. De plus, les concentrations de ces espèces sont trop faibles pour influencer le pH. Dans les eaux douces, les termes OH^- , A^- et H^+ peuvent donc être négligés. L'alcalinité inorganique est donc composée par la somme des charges portées par les bicarbonates HCO_3^- et les carbonates CO_3^{2-} selon : $\text{Talk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$. La forme HCO_3^- représente la majeure partie du DIC à pH neutre.

Isotopie du carbone inorganique dissous

Le carbone possède deux isotopes stables, le ^{12}C et le ^{13}C , qui ont une abondance respective de 98,89 % et 1,11 %. Par définition, la composition isotopique R d'un composé est le rapport de la concentration de l'isotope lourd sur l'isotope léger du composé : $^{13}\text{R} = [^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}]$. Le rapport isotopique δ est défini comme l'écart relatif de la composition isotopique de l'échantillon par rapport à celle d'un standard international de composition isotopique connue.

La différence de masse entre les deux isotopes leur confère des propriétés physico-chimiques légèrement différentes. L'isotope lourd a une vitesse de diffusion et de réaction plus faible que l'isotope léger. L'isotope lourd a également une énergie de liaison plus forte : ainsi, briser une liaison à laquelle participe un isotope lourd nécessite plus d'énergie que pour un isotope léger (Mook et Rozanski, 2000). Il se produit alors un fractionnement isotopique lors d'un changement de phase de ce composé.

Le système des carbonates est en équilibre thermodynamique et isotopique. Le fractionnement isotopique entre chaque composé est dépendant de la température et a été obtenu par des expériences en laboratoire (Emrich et al., 1970; Mook et al., 1974; Thode et al., 1965; Vogel et al., 1970; Zhang et al., 1995).

Le bilan de masse isotopique s'écrit:

$$\delta^{13}\text{C-DIC} = \delta^{13}\text{C-CO}_2 [\text{CO}_2] + \delta^{13}\text{C-HCO}_3^- [\text{HCO}_3^-] + \delta^{13}\text{C-CO}_3^{2-} [\text{CO}_3^{2-}]$$

Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique a une valeur d'environ -7.5 ‰ (Keeling et al., 1984). En amont des lacs, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC dans les rivières varient en fonction de différents paramètres:

- Le type de plantes du bassin versant et leur proportion de recouvrement. En effet les plantes ont une signature en ^{13}C plus faible que celle du CO_2 atmosphérique car la photosynthèse est un processus qui fractionne, utilisant préférentiellement un carbone plus léger. On distingue trois types de métabolisme — C3, C4 et CAM – auxquels correspondent une série de réactions biochimiques propres qui fractionnent le CO_2 atmosphérique avec une intensité différente (Farquhar et al., 1989).
- Les processus qui interviennent lors du transfert de carbone organique dans le sol. La respiration dans les sols n'entraîne que très peu de fractionnement (Amundson et al., 1998; Ekblad et al., 2002). Ce sont les transferts eux-mêmes qui permettent le fractionnement lié à la diffusion moléculaire de molécules ayant des poids moléculaires différents (Cerling et al., 1991).
- Le CO_2 produit dans le sol lors de la respiration peut altérer chimiquement roches et minéraux silicatés et carbonatés. Cette altération peut rendre la signature du DIC moins négative (Salomons et Mook, 1986).
- Les échanges de CO_2 avec l'atmosphère entraînent également un changement dans le rapport isotopique car les gradients des différentes espèces ^{12}C et ^{13}C entre l'air et l'eau sont différents (Polsenaere et Abril, 2012; Venkiteswaran et al., 2014).

Par la suite, lorsque le carbone inorganique dissous rejoint les écosystèmes aquatiques, plusieurs processus font varier le signal du $\delta^{13}\text{C-DIC}$:

- L'équilibration avec l'atmosphère entraîne une augmentation du rapport isotopique par un enrichissement relatif en ^{13}C et donc un alourdissement du carbone inorganique dissous. Ceci est dû au dégazage préférentiel du $^{12}\text{CO}_2$.
- La photosynthèse dans le milieu aquatique rend également le signal du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ moins négatif car les algues ou les plantes aquatiques utilisent préférentiellement du DI^{12}C (Fry et Sherr, 1989; Hinga et al., 1994).
- Le CO_2 issu de la respiration aérobie ou anaérobie ne génère pratiquement pas de fractionnement isotopique. La signature du DIC produit est alors très proche de celle de la source de carbone organique minéralisée (Amundson et al., 1998; Ekblad et al., 2002).
- L'oxydation du méthane produit dans les sédiments rend le signal du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ plus négatif car le $\delta^{13}\text{C}$ du méthane biogénique est d'environ -60‰.

En fonction de toutes ces différentes origines du carbone et des processus dans les eaux naturelles, la signature en $\delta^{13}\text{C}$ du DIC dans les eaux continentales varie théoriquement de -50 à +1,5‰. Dans les lacs, où de nombreux processus interviennent, la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ est

particulièrement utile afin de distinguer les différentes sources et les processus (Borges et al., 2014).

Le bilan complet du carbone dans les lacs médocains est difficile à approcher. De ce fait, l'utilisation d'un bilan de masse du carbone pour avoir une vision intégrative du niveau trophique de ces lacs est complexe. Au cours de ma thèse, il n'a pas été possible de mesurer directement des flux de CO₂ entre l'eau et l'atmosphère en raison de la lourdeur logistique de ces mesures. Pour tenter de quantifier la part des différents processus liés au cycle du carbone et en particulier la production primaire, la respiration et le dégazage de CO₂, nous avons suivi à haute résolution temporelle l'évolution journalière et saisonnière des concentrations en oxygène dissous dans la colonne d'eau. Nous avons suivi l'évolution au cours du temps des pressions partielles de CO₂ en les calculant à partir des mesures de pH et d'alcalinité. Des mesures du rapport isotopique du carbone inorganique dissous ont été réalisées parce qu'elles présentent la signature des différents processus. Nos résultats ont été confrontés aux données de chlorophylle et de distribution du phytoplancton fournies par l'IRSTEA. Cet ensemble nous a permis de réaliser une première ébauche d'un bilan du carbone et de l'oxygène dans les deux lacs.

Nous avons mesuré les concentrations en carbone organique dissous et particulaire. Les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau sont tous deux des lacs humiques, c'est-à-dire riches en DOC. Cette forme de carbone a donc été analysée afin de connaître l'impact des teneurs en DOC sur le fonctionnement de ces lacs et notamment sur l'activité hétérotrophe de la colonne d'eau.

Chapitre 2. Site d'étude, matériel et méthodes

I. Présentation du site et de son historique

1. Les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin

Situés dans le sud-ouest de la France, les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin, aussi appelés lacs médocains, sont caractérisés par une large surface et une faible profondeur moyenne (Tableau 2.1). La surface du Lac de Lacanau est de 20 km² et celle de Carcans-Hourtin est de 62 km² ce qui fait de ce dernier l'un des plus grands lacs d'eau douce de France métropolitaine (Giroux, 1999). Leurs profondeurs moyennes sont toutefois faibles avec 2,6 m (maximum 8 m) pour Lacanau et 3,15 m (maximum 10 m) pour Carcans-Hourtin.

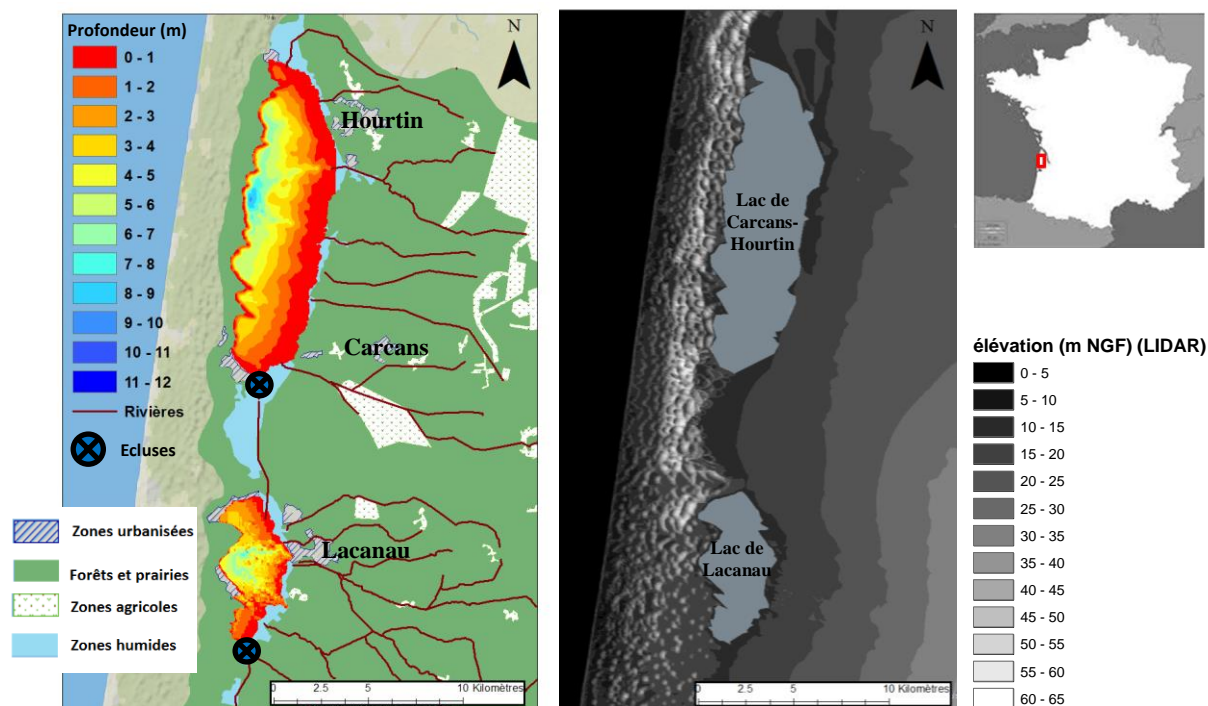


Figure 2. 1 : Présentation des lacs médocains, de leur bathymétrie et de la topographie du bassin versant

Tableau 2. 1 : Caractéristiques morphologiques des lacs de Lacanau et Carcans-Hourtin

	Lacanau	Carcans-Hourtin
Latitude	N 44°58'	N 45°06'
Longitude	W 01°07'	W 01°06'
Altitude (m NGF)	13,2-13,8	13,8-14,6
Profondeur moyenne (m)	2,6	3,15
Volume moyen (Mm³)	53	189
Surface (km²)	20	62

Ces deux lacs sont classés dans la catégorie des lacs humiques en raison de la couleur brune et de la forte teneur en matière organique dissoute de leurs eaux. Les sols du bassin versant, riches en matière organique, expliquent en effet les fortes charges en composés organiques dissous mesurées dans les eaux (Cellamare et al., 2012).

Le lac de Carcans-Hourtin se jette dans celui de Lacanau grâce au canal des étangs qui fait 7,5 km de long et qui est géré par l'écluse de Montaut. Le lac de Lacanau alimente ensuite le Bassin d'Arcachon en se vidant par le canal du Porge (18,5 km), également géré par des écluses. L'une d'elles (écluse de Batejin) est directement située à la sortie du lac de Lacanau.

La bathymétrie (Figure 2.1) montre que le lac de Carcans-Hourtin s'est formé à partir de deux estuaires au nord et au sud. Ces chenaux sont dans le prolongement de crastes ou berles. Les crastes et les berles sont les rivières du bassin versant. Les crastes sont considérées comme des rivières artificielles creusées afin de drainer le massif landais. Les berles ne sont pas complètement artificielles car elles correspondent à des rivières déjà existantes qui ont été retravaillées pour accentuer leur capacité de drainage. La formation du lac de Lacanau provient de l'assemblage de plusieurs cours d'eau qui formaient un estuaire. Du côté est, le fond des deux lacs a une pente régulièrement inclinée vers l'océan. Cela correspond au prolongement de la pente associée à la formation du sable des landes, avec une valeur de 1 à 1,5 m par km. Les plus grandes profondeurs sont situées à l'ouest des lacs, au pied des dunes. De ce fait, la pente ouest des lacs est très abrupte et des écroulements de sable dunaire sont possibles. Des marais sont situés au nord, au sud et à l'embouchure des crastes. Certains hauts fonds du lac de Lacanau sont recouverts d'altérites assimilables à un grès ferrugineux (Normand, 1968).

Le substrat principal des deux lacs est sableux et antérieur à la formation des lacs. Ce substrat est toutefois plus noirâtre à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin, ce qui suggère une teneur en matière organique et en éléments réduits plus importante (Normand, 1968). Les parties profondes des deux lacs sont remplies de vases fines riches en matière organique (Normand, 1968). Une étude de D.E.A. de Quevauviller en 1984 décrit les sédiments fins accumulés dans les zones profondes du lac de Lacanau. Cette étude met en évidence la présence de débris végétaux dans ces sédiments fins, avec deux origines possibles : autochtone (plante du lac) ou allochtone (plantes du bassin versant). Une fraction organique plus fine, pouvant correspondre à des débris de micro-organismes de la colonne d'eau (autochtone) est également observée. Dans ces sédiments organiques, les fractions siliceuses dominent par rapport aux fractions argileuses. Il y a également remarqué noté de fortes teneurs en oxydes de fer. Toutefois, en l'absence de résultats plus complets et en raison du faible nombre d'échantillons étudiés, ces conclusions sont insuffisantes pour décrire l'ensemble des sédiments des lacs.

Une étude de juin 2004, financée par le SIAEBVELG et présentée dans le rapport Diagnostic en 2005, décrit une bonne à très bonne qualité de l'eau pour les deux lacs sur la base de leur charge en nutriments. Ces charges en nutriments définissent les deux lacs comme oligotrophes à mésotrophes. Toutefois, en raison de leurs teneurs en DOC et de leur transparence, ils sont qualifiés de mésotrophe à eutrophe pour Lacanau et d'(hyper-)eutrophe pour Carcans-Hourtin. Toutefois de faibles transparences sont classiques pour les lacs humiques riches en DOC allochtone tels que les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin et ne sont pas le signe systématique de problèmes écologiques. En effet, ces lacs sont classés dans la catégorie des lacs humiques avec de fortes teneurs en DOC allochtone (Cellamare, 2009). En ce qui concerne la présence d'algues toxiques, associées à de mauvais états écologiques, l'étude de 2004 stipule que les cyanobactéries représentent 50% du peuplement total à Lacanau et 82% à Carcans-Hourtin. Toutefois, ces données sur le peuplement total ne tiennent pas compte des biomasses que représente chacune des espèces et notamment si le nombre important de cyanobactéries est significatif en termes de biomasse par rapport aux autres organismes planctoniques. Des mesures réalisées en 2006 et 2007 dans le cadre de la thèse de (Cellamare, 2009) n'indiquent pas la présence de cyanobactéries fixatrices d'azote mais de cyanobactéries filamenteuses riches en phycocyanine et adaptées à des conditions de faible luminosité (Cellamare, 2009). Ce résultat a également été déduit de rapports N:P totaux dans la colonne d'eau des lacs qui dépassent la valeur de 30 et qui ne sont donc pas favorables aux développements des cyanobactéries. Toutefois, la biodisponibilité des nutriments, non prise en compte dans ces études, pourrait avoir également un effet.

La transparence de ces lacs est assez faible avec des profondeurs de pénétration du disque de Secchi de 0,8 m à Carcans-Hourtin et 1,2 m à Lacanau en 2009. Aujourd'hui, le suivi de l'agence de l'eau donne des profondeurs plus élevées de l'ordre de 2 à 3 m. Cette augmentation de la transparence de la colonne d'eau peut avoir un impact sur les communautés phytoplanctoniques. Aucun phénomène de stratification n'a été mis en évidence dans ces deux lacs, ce qui est probablement lié à leur faible profondeur.

2. Contexte géologique

Sur les 50 premiers mètres, la zone d'étude des lacs médocains est constituée de différentes couches géologiques d'âge récent, allant du Miocène au Pléistocène (Figure 2.2 et Tableau 2.2).

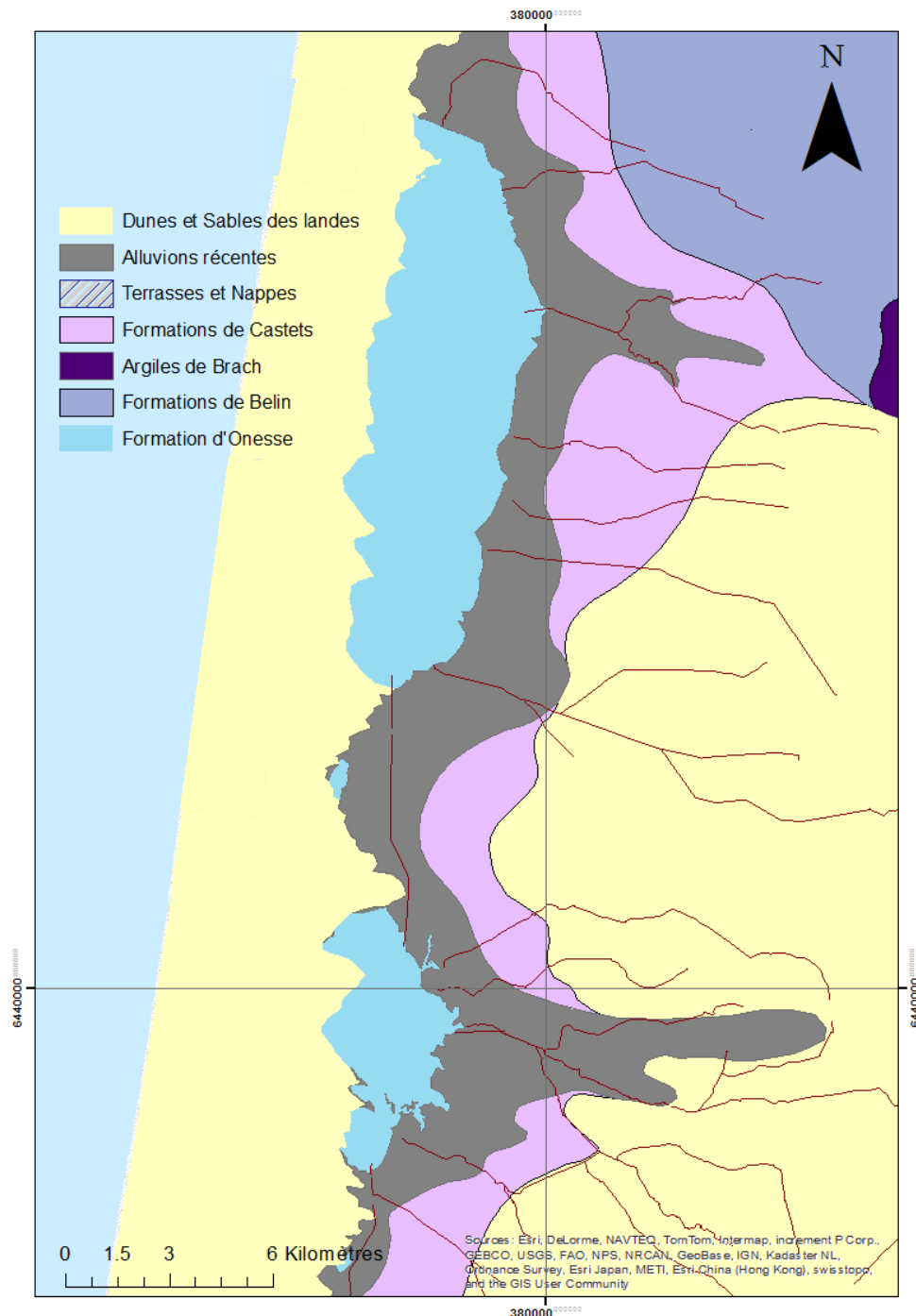


Figure 2.2 : Carte géologique de surface (source : BRGM)

Tableau 2. 2 : Log stratigraphique du Miocène au Pléistocène du triangle landais (Modifié à partir de Karnay, 2007). Les âges correspondent à au nombre d'années avant le présent (A.P.).

Ere stratigraphique	Sous-système stratigraphique	Age (A.P.)	formation	Description lithologique des faciès les plus typiques
Quaternaire	Pléistocène	-11 800 a	Dunes	Sables éoliens
			Sable des landes	Sables moyens éolisés jaunes
Tertiaire	Pliocène	-1.806 Ma	Formation de Castets	- Lignite sableux - Argiles silteuses gris sombre à débris organiques (argiles d'Argelouse) - Sables grossiers blanchâtres, fluviatiles
			Formation de Belin	- Argiles gris bleu à marbrures rouille (argiles de Brach) - Gravieres et sables blancs kaoliniques
		Formation d'Onesse	- Argiles silteuses gris bleuté - Lignite - Silts et argiles gris sombre micacés - Sables blanchâtres et graviers	
		Formation d'Arenosse, partie supérieure (Mézos)	- Lignite (type Mézos) - Argiles silteuses kaoliniques blanchâtres à taches rouille - Sables et graviers blanchâtres à matrice kaolinique	
		-5.332 Ma	Formation d'Arenosse, partie inférieure (Solférino)	- Lignites (type Solférino) - Sables organiques bruns foncé et graviers altérés
		Miocène	-7.246 Ma	Formation des glaises bigarrées et des sables fauves
Calcaire	- Calcaire induré présentant un fort degré de dissolution de coquilles fossilisées			
		-15.97 Ma		

A partir des nombreuses données géologiques acquises dans la zone du triangle landais (forages interprétés par le BRGM, Karnay, 2007, Dubreuilh et al., 1995, Klingebiel et Platel, 2001), l'historique de la zone d'étude peut être reconstitué sur les 16 derniers millions d'années.

Le Miocène (15,97 à 5,232 Ma A.P.) correspond à la transgression marine aquitanaise. Cette formation est essentiellement calcaire et très poreuse en raison de la dissolution des coquilles fossilisées. Au niveau des lacs, son toit est à 40 m de profondeur sous la surface topographique. Sur le site d'étude, la formation du Miocène est essentiellement carbonatée. La formation d'Onesse, âgée d'environ 2,65 Ma (Pliocène supérieur), suit l'approfondissement du substratum calcaire en n'étant présente que sous le lac de Lacanau. Sa composition est essentiellement sableuse et graveleuse avec des niveaux plus ou moins argileux et silteux. Son épaisseur est de l'ordre de 10m et son toit silto-argileux n'a pas été caractérisé sur notre site d'étude. Après dépôt, cette formation a en effet été fortement érodée par la mise en place de la formation de Belin.

Agée du Pliocène supérieur, la formation de Belin est bien présente sur notre site. Son épaisseur varie de 10 à 20 m. Elle est constituée de graviers centimétriques et de sables grossiers blanchâtres à grisâtres emballés dans une matrice d'argile kaolinique plus ou moins importante. Les argiles de Brach mises en évidence à son toit ne sont présentes qu'à l'extrémité est du bassin versant des deux lacs.

Vient ensuite le Quaternaire (1,806 Ma A.P. à aujourd'hui), avec la formation de Castets et les argiles d'Argelouse. Cette séquence de comblement du triangle landais a une épaisseur de 5 à 15 m. Elle est constituée de sables blancs fins, bien classés et très peu argileux. Ces sables

de la formation de Castets ont ensuite été repris par le vent durant le Quaternaire (en particulier durant le Würm) et ont nappé l'ensemble des Landes et du Médoc. Cela a eu lieu sous un climat froid où alternaient des phases d'éolisation et de ruissellement. La partie supérieure de la formation du Pléistocène est constituée d'argiles silteuses gris-bleu (argiles d'Argelouse) mais ces argiles n'ont pas été mises en évidence sur le bassin versant des lacs médocains. Cette formation est présente essentiellement dans la partie est des lacs et du bassin versant.

Les formations les plus récentes sont celle du sable des Landes et celle des sables dunaires de la façade atlantique (Figure 2.2). La formation du sable des Landes est de faible épaisseur : cela permet l'affleurement de la formation de Castets suite à l'érosion du sable des Landes par le réseau hydrographique au cours du Quaternaire (Figure 2.2). L'épaisseur de la formation sableuse est bien plus marquée dans le complexe dunaire côtier. Cette formation présente une prédominance de grains de quartz arrondis éolisés. Moins de 10% de ces grains sont luisants et d'origine fluviatile. La fraction restante est composée d'oxydes de fer et de minéraux lourds (magnétite, staurotide, grenat almandin, tourmaline, augite, hornblendes et opaques) (Gourdon-Platel, 2001 ; Rimmelin et Dumon, 1998 et références citées). Des niveaux contenant 20 à 30% de sables grossiers ont été observés dans les premiers mètres de cette formation.

Avec l'érosion récente, des alluvions se sont déposées vers les lacs depuis le Würm (-70000 à -12000 a A.P.). Les alluvions würmiennes sont constituées de sables grossiers, argileux, grisâtres, à rares graviers. La fraction argileuse est représentée pour moitié par la kaolinite et les micas (illites). Ces alluvions du Würm sont recouvertes par des dépôts fluviatiles argilo-sableux du Flandrien (Holocène). On retrouve les dépôts flandriens sous les dunes et sables éoliens récents de la façade atlantique, dans les paléolits de l'Adour et à proximité des étangs côtiers (Karnay, 2007).

L'histoire récente des dépôts quaternaires et la formation des lacs médocains sont résumées par la figure 2.3 (Maguire, 1997).

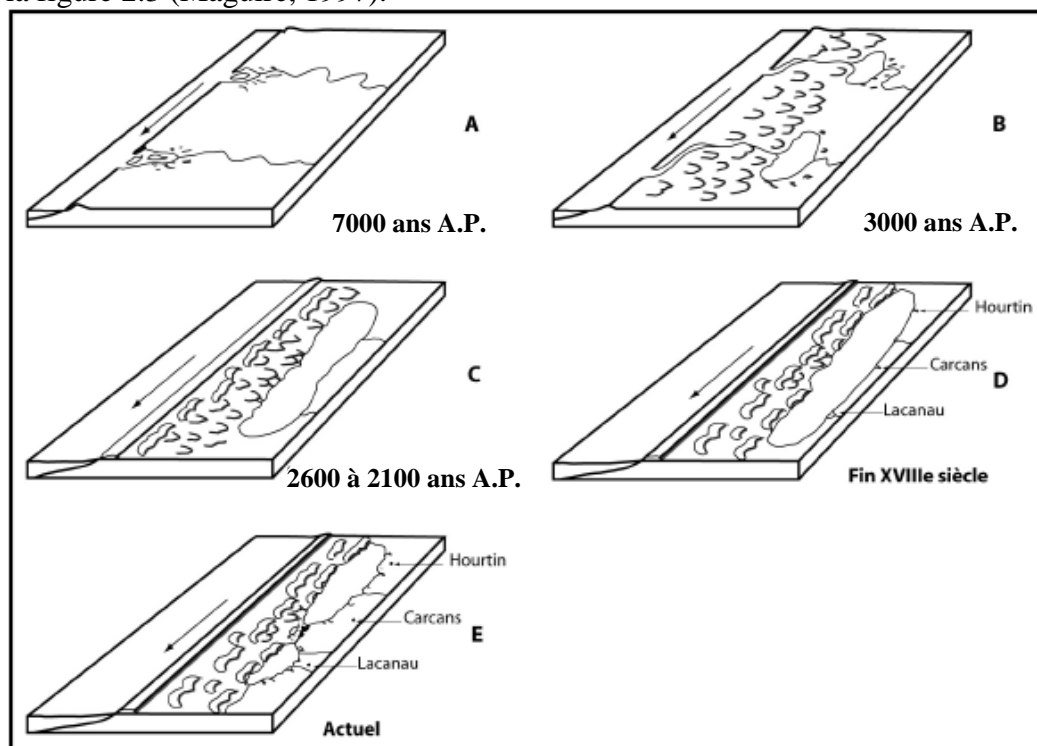


Figure 2. 3 : La formation des lacs médocains (modifié de Maguire 1997)

La formation de ces lacs est également décrite dans les thèses de Normand (1968) et Milcent (1963). Les informations ci-dessous résument le travail de ces deux thèses. Au paléolithique

supérieur (45000 à 10000 A.P.), l'Europe subit différentes glaciations dont la dernière est celle du Würm. Le niveau de l'océan est alors de 100 à 120 m plus bas qu'actuellement, d'où un trait de côte aquitain situé plus à l'ouest que l'actuel. Durant cette période, des masses considérables de sables se retrouvent exondées. A la fin de la glaciation, il y a une remontée lente du niveau marin et une accumulation de sable se forme sur le plateau aquitain sous l'action des vents d'ouest dominants. Ces sables sont d'origine fluviatile : ils proviennent de l'érosion des Pyrénées et du Massif Central et ont été charriés jusqu'au littoral par les fleuves. Par la suite, vers 14000 ans A.P., un climat humide et frais permet la formation de rivières et de fleuves qui répartissent le sable fluviatile sur l'ensemble de la zone. Vers 9 000 ans A.P., les premières dunes continentales se forment. Vers 7000 ans A.P. (Figure 2.3 A) apparaissent les cordons littoraux qui créent des deltas à l'embouchure des fleuves. Les dunes paraboliques de ces cordons se sont formées vers 3000 ans A.P.. Sous l'effet d'une nouvelle baisse du niveau de l'océan, un premier système de dunes se met en mouvement. Les dunes paraboliques déferlent vers l'est, poussées par les vents dominants d'ouest. On les appelle aussi les dunes anciennes. Ces dunes sont des formations éoliennes provenant d'apports de sable maritime. Sous forme de langues de sables, elles ont une concavité tournée vers l'ouest, une pente douce également orientée à l'ouest et un abrupt d'envahissement (pente raide) orienté à l'est. C'est à partir de la formation de ces dunes paraboliques que les premiers lacs se sont formés (Figure 2.3 B). De nos jours, ce système a quasiment disparu, sauf quelques vestiges, près de l'étang de Lacanau par exemple.

Plus récemment (2600 à 2100 ans A.P.) se sont formées les dunes barkhanoïdes du cordon dunaire (Figure 2.3 C) à partir d'une hausse puis d'une baisse du niveau de l'océan. Ces dunes sont également appelées les dunes modernes. Elles sont venues obstruer complètement les sorties d'eau et compléter le cordon dunaire, formant un barrage de sable qui a ainsi formé les lacs du littoral. La disparition définitive des effluents des lacs vers l'océan n'a toutefois pas été datée précisément. Pour l'étang de Carcans-Hourtin, cette disparition s'est peut-être effectuée avant le XVI^{ème} siècle (Milcent, 1963). Les exutoires des étangs ont été fermés par les dunes modernes et les eaux ont alors été refoulées vers l'est et exhausées (Figure 2.3 D). Les dunes modernes ont avancé vers l'est et ont partiellement comblé les étangs. La présence de chenaux sous-lacustres dans les lacs actuels révèle l'ancienne communication de ces étangs avec l'océan. Dans l'étang de Carcans-Hourtin par exemple, un chenal profond de 2 à 5 mètres prolonge la berle du Caillava (ou ruisseau de Lupian). Les niveaux le plus profonds des deux lacs restent toutefois au-dessus du niveau moyen de la mer.

La zone située à l'est des lacs est formée de plaines marécageuses avec une altitude inférieure à 30 m NGF. L'ouest des lacs est constitué d'un cordon dunaire avec une altitude maximale pouvant atteindre 50 m NGF. Le drainage de toute la zone au cours des derniers 200 ans a permis l'apparition de deux lacs distincts (Figure 2.3 E) et de zones humides d'accompagnement.

3. Contexte climatique

Les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin se trouvent actuellement sous un climat tempéré océanique (Rimmelin et al., 1999), avec une pluviométrie moyenne de 900 mm et des mois plus secs de mai à août (Jolivet et al., 2003; Rimmelin et al., 1999). Les hivers sont généralement doux et pluvieux et les étés chauds et secs. Les températures moyennes tournent autour des 13,5 °C (Rimmelin et al., 1999). En 2014 et 2015, les pluviométries furent de 994 et 638 mm respectivement, montrant une large hétérogénéité. Les vents dominants sont globalement orientés d'ouest à nord-ouest (Normand, 1968; Rimmelin et al., 1999). L'évaporation des lacs a été étudiée en détail à partir d'un ensemble de relations permettant de la calculer (Normand, 1968). Sur les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin, elle est estimée aux alentours de 4 à 4,5 mm/j en été et 0,5 mm/j en hiver. Ces valeurs sont bien

évidemment très incertaines car basées sur des approximations de température, de vitesse de vent et d'humidité. Dans cette même thèse de Normand, les calculs d'évapotranspirations potentielles, qui constituent les évapotranspirations maximales sans limitation en eau, sont très similaires avec environ 4 mm/j en été et 0,5 mm/j en hiver.

4. Occupation des sols, nature des sols et hydrologie de surface

La taille du bassin versant (sans les lacs) est de 302 km² pour Carcans-Hourtin et 310 km² pour Lacanau. L'occupation des sols consiste majoritairement en des zones boisées et quelques prairies pour 75% à 80% de la surface des deux bassins versants (Figure 2.1). Sur ces zones, 93% correspondent à des plantations de pins maritimes. Les surfaces agricoles représentent 16,6% du bassin versant pour le lac de Carcans-Hourtin et 2,6% pour le lac de Lacanau. L'activité agricole correspond essentiellement à des cultures céréalières (50% de maïsiculture) mais aussi de légumes (Données SAGE).

Les sols retrouvés sur le bassin versant sont essentiellement des sols podzoliques à l'est et des sables de dunes côtières à l'ouest, où ont été plantées des forêts de pins maritimes. Le sol le plus répandu est le podzol humo-ferrugineux dont le profil type est défini par Duchaufour (1960). La formation sableuse est le substrat de la pédogénèse sur l'ensemble du triangle landais. La proximité de la nappe d'eau souterraine contraint la formation des différents horizons dans le sol (Righi et al., 1977; Righi et Wilbert, 1984). Un climat pluvieux entraîne ainsi un lessivage important des sols. De même, la végétation a un impact : constituée essentiellement de résineux, elle entrainera une acidification de ces sols.

La proximité de la nappe permet donc de définir 4 grands types de sols (Augusto et Bakker, 2010 ; Figure 2.4) :

- Le podzol meuble : le niveau de la nappe est profond (> 1,5 m). Ce sol est présent au niveau des landes sèches. L'éloignement de la nappe est généralement causé par une élévation topographique plus importante (au niveau du cordon dunaire par exemple).
- Le podzol durique, autrement appelé humique à alios : le niveau de la nappe varie de 0,5 à 1,5 m de profondeur. Ce type de sol est caractéristique des landes mésophiles, où la zone de battement de la nappe n'atteint pas le premier horizon organo-minéral. Les variations du niveau de la nappe et la succession d'évènements de dessiccation et d'humidification entraîne la formation d'alios. Ce grès ferrugineux a tendance à retenir l'eau en surface ; toutefois, cela n'est pas systématique compte tenu de la variabilité des types de landes en fonction de la proximité de la nappe.
- Les podzols humiques hydromorphes : caractéristiques des landes humides, ces sols ne présentent pas de formation indurée en raison de la présence quasi constante de la nappe dans les premiers horizons.
- Le sol humique à gley, ou réductisol: il est caractéristique des dépressions humides, où le niveau de l'eau reste quasiment en surface ou dans l'horizon organo-minéral du sol.

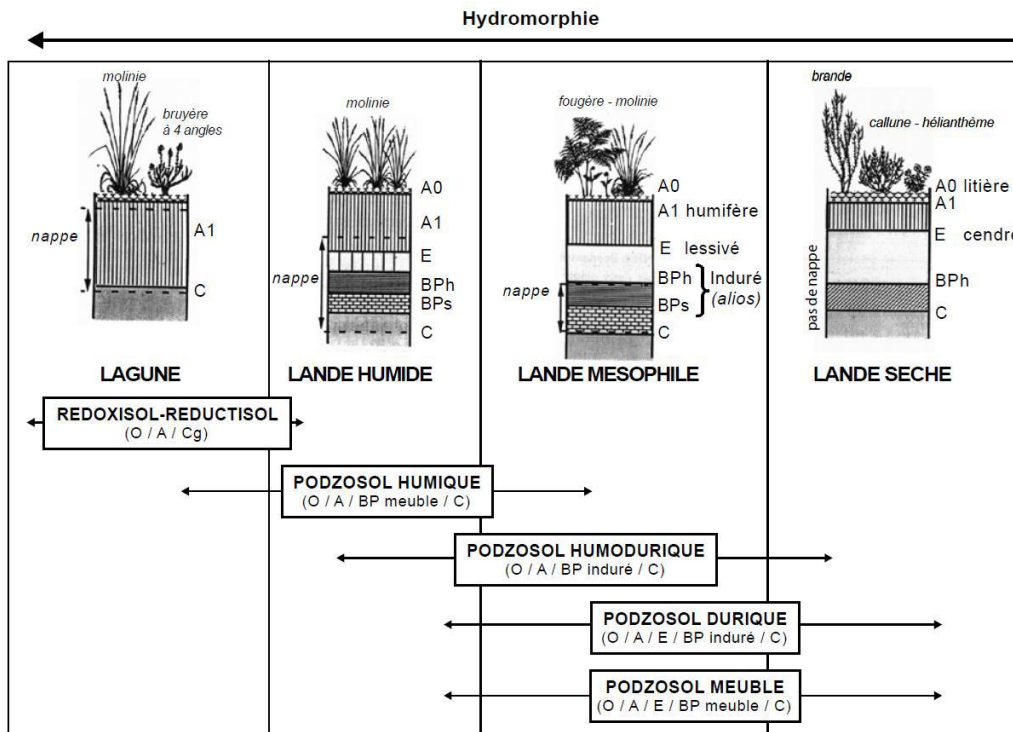


Figure 2. 4 : Les principaux types de sols des Landes de Gascogne (Augusto et al., 2006 adapté de Dulong et Delarche, 1990)

Ces types de sol sont répartis sur l'ensemble du bassin versant des deux lacs médocains. Les landes sèches sont principalement observées au niveau du cordon dunaire (topographie plus élevée) et à proximité des cours d'eau bien encaissés, où la nappe est rabattue sous l'effet du drainage. Les landes humides et mésophiles sont retrouvées dans la majeure partie du bassin versant est des lacs. Les dépressions humides sont retrouvées à proximité directe des lacs et entre les lacs, où la topographie est la moins élevée sur le bassin versant.

Ces sols sont de bons exportateurs de carbone, avec des teneurs en carbone organique dissous (DOC) de la solution de sol pouvant atteindre 29 mg/l (Lazerte et Scott, 1996). Les rapports C/N de la fraction solide sont généralement élevés, de 15 à 30 en lande humide et de 30 à 40 en lande sèche (Rimmelin et Dumon, 1998). De par la faible minéralisation de la matière organique (MO) de ces sols, les enrichissements en azote inorganique dissous (DIN) sont faibles et ces milieux exportent peu d'azote (Canton et al., 2010). Les sols des landes sont également pauvres en phosphore (Achat, 2009; Trichet et al., 1999). Les fortes teneurs en oxydes de fer dans les horizons semblables chimiquement à l'alios sont des pièges efficaces pour le phosphore issu de la minéralisation de la MO. Cette propriété rend les exports en phosphore faibles relativement aux autres éléments. Toutefois, l'activité sylvicole intensive utilise des amendements en phosphore des parcelles (Loustau et al., 1997), pouvant ainsi augmenter la capacité d'export du phosphore vers les eaux sous-jacentes.

Compte tenu de la faible capacité des zones forestières à émettre des éléments nutritifs tels que l'azote et le phosphore, la principale source de nutriments du réseau hydrographique du site d'étude est l'activité agricole, mise en place dans les années 50. Les travaux de Gardaix (2012) sur les composés azotés et phosphorés dans les rivières se jetant dans les lacs médocains montrent cette relation étroite entre occupation des sols et flux de nutriments. Les sols des zones agricoles sont ainsi clairement très exportateurs d'azote, avec des rapports C:N plus faibles (entre 16,4 et 30, signe d'une matière organique plus labile) que pour les zones

forestières. Canton et al. (2010) montrent que pour les sols identiques du bassin versant du bassin d'Arcachon, les zones agricoles exportent dans les rivières environ 3000 kg de DIN par km² par an contre 50 pour les sols forestiers. Les valeurs de pH sont également plus fortes dans les sols agricoles que dans les sols forestiers (Juste et Dutil, 1965). Cela peut permettre une meilleure oxydation du fer, piégeant ainsi de manière plus efficace le phosphore (Juste et Dutil, 1965). Les zones urbaines sont exportatrices de phosphore (Gardaix, 2012b), notamment via d'anciens épandages peu contrôlés d'eaux usées traitées.

Les lacs de Carcans-Hourtin et Lacanau sont alimentés par un réseau de crastes d'origine artificielle créés afin de drainer le marais est. Le drainage de la nappe du sable des Landes contribue pour plus de 95% aux flux d'eau superficielle. Le ruissellement superficiel est en effet rare dans ce contexte sableux très perméable (Galharet et Pelissier-Hermitte, 1988). Les petites rivières sont généralement asséchées durant la période allant de juin à novembre. Les rivières plus importantes ont des débits très faibles durant cette période. De ce fait, la majeure partie des décharges venant des rivières a lieu en hiver et au printemps. La majeure partie des eaux des crastes et des canaux du bassin versant a été classée en bonne qualité selon les critères DCE.

5. Hydrogéologie de surface

La ressource en eau souterraine superficielle est contenue dans le Plio-Quaternaire, alimenté directement par les précipitations qui s'écoulent suivant un axe est-ouest vers les lacs. Sur le site d'étude, l'épaisseur des formations du Plio-Quaternaire varie de 30-40 m (partie nord) à 40-50 m (partie sud), avec des nappes probablement communicantes du fait de l'absence de formations imperméables telles que les glaises bigarrées et les passées argileuses aux toits des formations d'Onesse, Belin et Castets (Milcent, 1963). En surface, la dynamique de la nappe du Plio-Quaternaire est en étroite relation avec la pluviométrie et le drainage (présence de nombreuses crastes à l'est des lacs). En profondeur, cette nappe peut être en continuité hydraulique avec celle du Miocène et porte ainsi quelquefois le nom de nappe du Mio-Plio-Quaternaire. Le drainage vertical entre ces deux systèmes aquifères a tendance à être vers le Miocène à l'Est des lacs et vers la surface à l'Ouest (Milcent, 1963).

L'alimentation en eau des zones agricoles est réalisée par de nombreux forages, la plupart étant peu profonds, situés dans le Plio-Quaternaire et sans impact direct sur la qualité de l'eau. Toutefois, certains ouvrages profonds (30 à 130 m) existent à l'est de Carcans-Hourtin et peuvent représenter un apport en surface d'eaux plus alcalines (extraites du milieu carbonaté du Miocène). Cela reste cependant quantitativement négligeable. Globalement, les eaux souterraines de l'aquifère Plio-Quaternaire du côté est des lacs ont été classées en bonne qualité lors des campagnes de mesures réalisées pour le SAGE Lacs médocains.

La piézométrie du côté ouest des lacs montre un dôme piézométrique qui correspond à une ligne de partage des eaux entre les lacs et l'océan (Lansiart et Ruhard, 1989 ; Galharet et Pelissier-Hermitte, 1988). Cette étude a été menée lors de l'implantation de la station d'épuration des Pellegrins, afin de rejeter les effluents traités par épandage vers l'océan et non vers les lacs. Les écoulements créés par ce dôme piézométrique sont dissymétriques, avec un gradient de 1‰ vers le lac et 4‰ vers l'océan (Figure 2.5).

Les thèses de Milcent (1963) et de Dupuy (1964) portent respectivement sur l'étude hydrogéologique de la nappe phréatique de la bordure occidentale du Médoc entre Lacanau et Hourtin et de la bordure côtière du Médoc entre Soulac et Hourtin. Ces études donnent des indications sur les paramètres hydrodynamiques et la piézométrie de la nappe du Plio-quaternaire. Dans la partie est, cet aquifère est caractérisé par une bonne perméabilité toutefois variable en fonction de la profondeur investiguée. La piézométrie de l'aquifère Plio-Quaternaire alimentant les lacs montre peu de variations lors de la comparaison entre les

études antérieures (Milcent, 1963) et récentes par le BRGM. Le BRGM a également montré que les écoulements gardent la même direction entre hautes eaux et basses eaux : seules les quantités écoulées sont différentes. La porosité des formations superficielles sableuses est plus importante du côté ouest, sur le complexe dunaire (35%), que du côté est (30%). De plus, la variabilité de la porosité côté est est bien plus marquée avec des valeurs allant de 15 à 40% (Milcent, 1963). Les porosités efficaces (i.e. le volume des vides qui participe à l'écoulement) des formations sableuses à l'est des lacs sont de l'ordre de 20%. Les perméabilités de l'aquifère côté est sont donc aux alentours de $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, plus faibles que les valeurs pour la partie dunaire de l'aquifère qui sont de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ (Milcent, 1963). Ces valeurs ont par la suite été validées par le BRGM. Les calculs de flux d'eau souterraine vers le lac de Carcans-Hourtin, réalisés par de Milcent (1963) montrent que les flux souterrains ont peu d'impact d'un point de vue quantitatif pour le budget en eau.

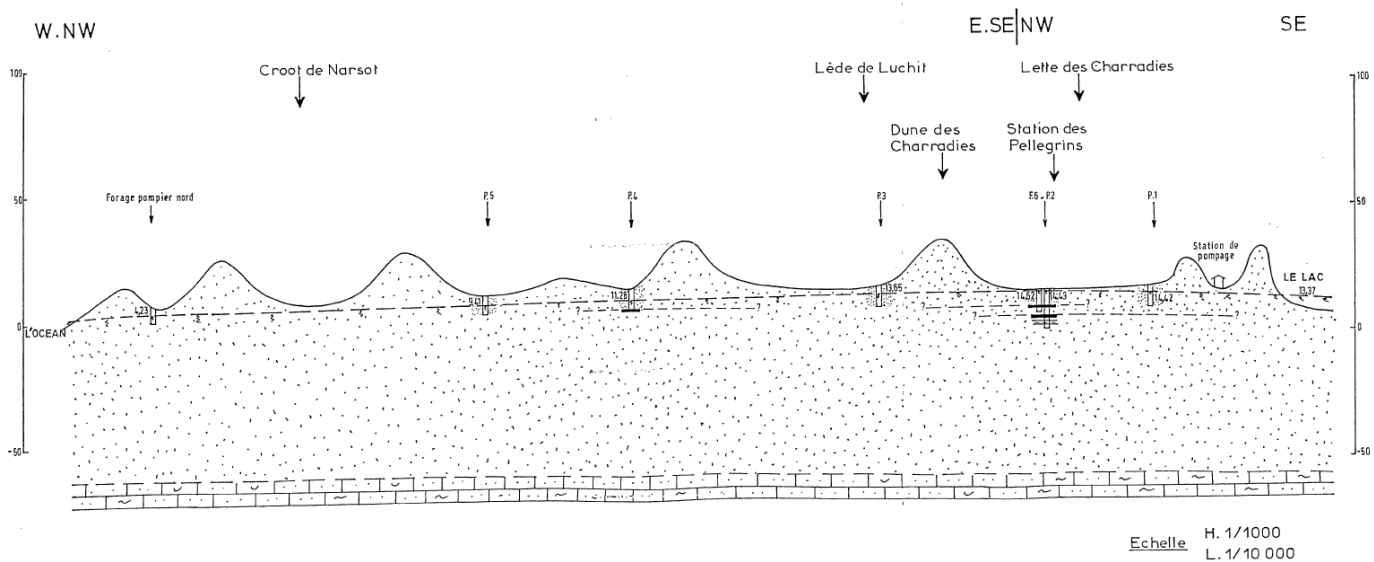


Figure 2. 5 : Coupe hydrogéologique schématique entre Lacanau-Océan et le lac de Lacanau (Lansart et Ruhard, 1989)

6. Gestion actuelle

Un effort a été mené et perdure toujours quant à la réduction de l'apport en nutriments provenant du bassin versant. Les apports en phosphore par les systèmes d'assainissement ont été réduits car ces derniers ont été mis aux normes. Les rejets des eaux de drainage agricole sont depuis peu regardés avec attention pour limiter les flux d'azote vers les lacs, en particulier celui de Carcans-Hourtin. Les activités nautiques ont été réglementées afin de limiter les apports éventuels d'hydrocarbures et de métaux lourds. L'augmentation de la population permanente sur le bassin versant des deux lacs et les projets d'extensions agricoles (SAGE Lacs médocains tendances et scénario 2005) soulignent l'importance du maintien des études sur la qualité de l'eau des lacs. La gestion du niveau d'eau des lacs est assurée par deux écluses situées en aval de chacun des lacs (écluse de Montaut pour Carcans-Hourtin et écluse de Batejin pour Lacanau). Ces écluses sont généralement ouvertes durant les périodes de fortes pluies afin de réguler la côte des lacs à des niveaux satisfaisants : il s'agit d'éviter d'inonder des zones d'intérêts économiques mais également de permettre l'alimentation en eau des zones humides avoisinant les lacs. Durant la période sèche, les apports par le bassin versant deviennent négligeables et les écluses sont fermées afin de maintenir un niveau adéquat aux activités estivales.

II. Prélèvements et mesures de terrains

1. Stratégie et méthodes d'échantillonnage des eaux et des sédiments

Lors de la thèse, différents types d'échantillonnages ont été réalisés sur le bassin versant des lacs entre 2013 et 2016 (Figure 2.6). Afin de répondre à la problématique, la stratégie d'échantillonnage a consisté à couvrir l'ensemble du bassin versant en lien direct avec les deux lacs. Cette stratégie a été mise en place durant deux cycles hydrologiques entre janvier 2014 et juillet 2015. Les prélèvements ont été mensuels pour les eaux superficielles. Les prélèvements des eaux souterraines ont été mis en place entre 2014 et 2015 et ont été réalisés tous les deux mois compte tenu de la sensibilité moindre de la nappe aux variations saisonnières. Les prélèvements de sédiments ont été réalisés une fois par saison (printemps, été, automne et hiver) entre 2014 et 2015. Afin de juger de la dynamique des concentrations en éléments dissous, les principales rivières ont été échantillonnées avec une résolution journalière (tous les 1 à 3 jours) en janvier 2016, durant la remise en eau des rivières.

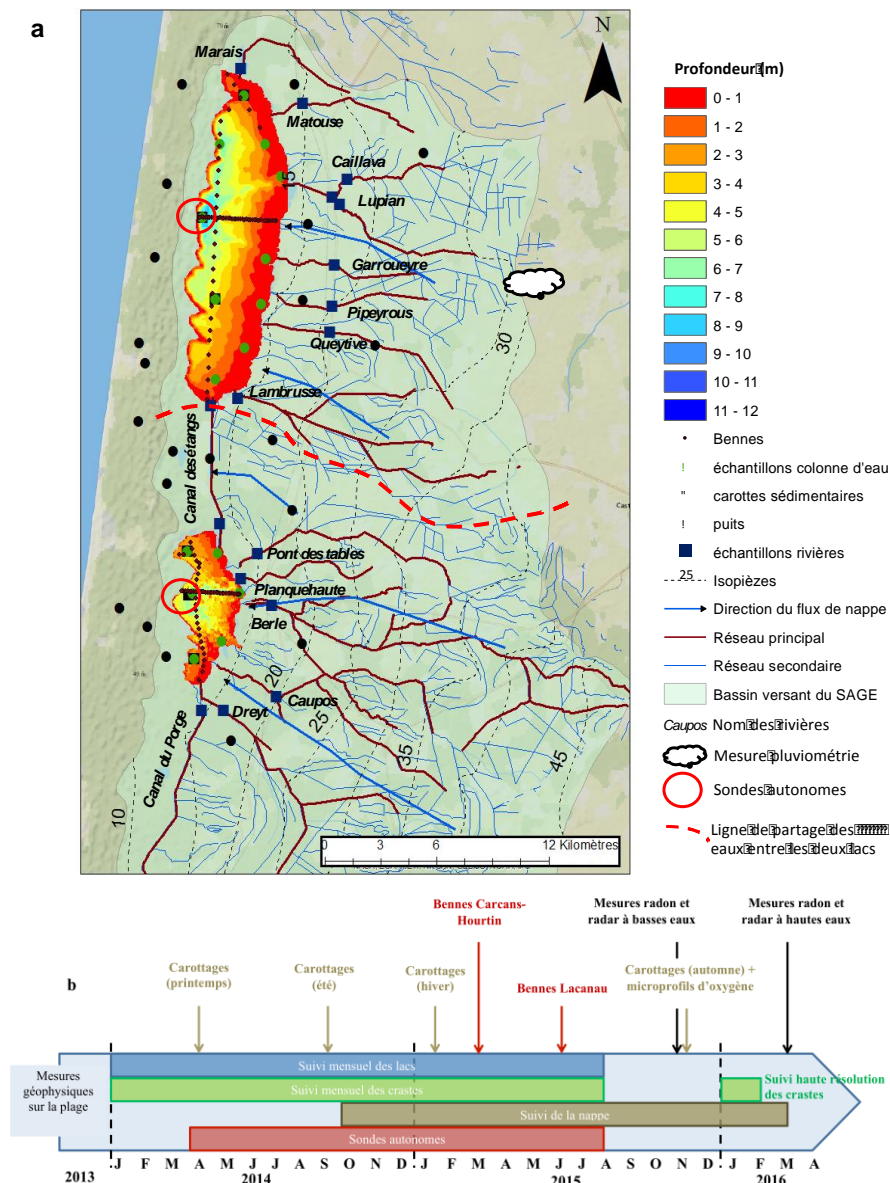


Figure 2. 6 : a : Carte de présentation de la stratégie d'échantillonnage sur le bassin versant des lacs médocains et b : chronologie des prélèvements et mesures in situ réalisées dans le cadre de la thèse.

a. Colonne d'eau

L'eau des lacs a été échantillonnée à différentes stations et différentes profondeurs sur les deux lacs. Un grand nombre de points ont été choisis afin de prendre en compte de potentielles variations spatiales. Les eaux des lacs ont été échantillonnées lors de missions journalières à bord d'un zodiac avec une bouteille Niskin de 2 L. La température, la conductivité, le pH et la saturation en oxygène ont été mesurés directement sur site à partir du prélèvement à la bouteille Niskin avec des sondes WTW®. Une partie du prélèvement a été filtrée avec une seringue de 50 mL et un filtre en acétate de cellulose de 0,2 µm de porosité. Cette eau filtrée a ensuite été placée dans des tubes en polypropylène de 15 mL. Un tube fut acidifié à 1% de son volume avec de l'HCl 1N pour les mesures de phosphore inorganique dissous (DIP), de fer dissous (Fe_d) et de manganèse dissous (Mn_d). Un autre sous-échantillon congelé pour les analyses de nitrate (NO₃⁻), de nitrite (NO₂⁻) et d'ammonium (NH₄⁺). Un troisième sous-échantillon a été réfrigéré pour la mesure de la silice dissoute (Si_d) et de sulfate (SO₄²⁻). Une partie de l'eau filtrée stockée dans un tube en verre puis congelée afin de réaliser par la suite les mesures de phosphore organique dissous (DOP). Une dernière partie de cette eau filtrée placée dans un flacon plastique pour les mesures d'alcalinité.

Les mesures de carbone organique dissous (DOC) nécessitent un flaconnage particulier : des flacons pyrex de 30 mL sont lavés au RBS (détergent), rincés plusieurs fois à l'eau ultra-pure puis passés une nuit au four à 500°C. L'eau fut prélevée avec une seringue en verre puis filtrée dans un porte filtre en acier inoxydable avec un filtre GF/F (préalablement brûlé à 500°C) de 0,7 µm placé dans un porte filtre en acier inoxydable. L'échantillon a ensuite été acidifié à l'HCl 1N (30 µL pour 20 mL) afin de transformer les ions carbonatés en CO₂. Les échantillons ont ensuite été réfrigérés et conservés à l'obscurité avant analyse.

Les échantillons du carbone inorganique dissous (DIC), du δ¹³C du DIC et du méthane (CH₄) ont été récupérés à l'aide d'un préleveur spécial (flacon se terminant par un tuyau souple) afin de limiter les échanges avec l'atmosphère. L'eau, non filtrée, coule lentement depuis le préleveur dans des flacons sérums en verre. Ceux-ci sont ensuite fermés avec un septum puis sertis pour prévenir tout échange avec l'atmosphère après échantillonnage. Les échantillons ont enfin été empoisonnés au chlorure mercurique (HgCl₂ 2g/l) afin de stopper les processus biologiques. Afin d'évaluer les teneurs en chlorophylle a et en phéopigments de la colonne d'eau, une filtration a été réalisée à l'aide d'une tulipe de filtration couplée à une pompe à vide manuelle et un filtre GF/F de 0,7 µm. Le volume filtré fut mesuré précisément et varie de 300 à 500 mL. Le filtre ensuite stocké dans l'aluminium au congélateur à -80°C avant analyse.

Lors des campagnes d'octobre 2015 et mars 2016, les mesures du radio-isotope 222 du radon (²²²Rn) ont été réalisées de manière continue et ponctuelle à la surface du lac de Lacanau afin de tracer les flux d'eau souterraine. En effet, le radon est un élément gazeux présent dans les eaux souterraines grâce à la présence d'uranium (²³⁸U) dans les particules de la roche aquifère. L'uranium est naturellement présent dans les roches de l'écorce terrestre et particulièrement dans les terrains granitiques et sédimentaires. La chaîne de désintégration qui mène au ²²²Rn passe par le radium 226 (²²⁶Ra), son père. Le confinement des eaux souterraines permet donc un enrichissement en Radon. Le radon est un élément qui marque donc un flux d'eau souterraine avant d'être dégazé vers l'atmosphère. Sa demi-vie est de 3,85 jours. Le prélèvement continu a été réalisé à l'aide d'une pompe submersible placée à une profondeur donnée. Afin de prendre en compte l'hétérogénéité spatiale, des cycles de mesure de 5 minutes ont été réalisés lors du déplacement du bateau. Chaque mesure correspond donc à 5 minutes d'intégration du radon et la valeur est associée à une distance précédant le point. Ces mesures ont été réalisées le 1 et 15 octobre 2015. Afin de diminuer l'incertitude sur les résultats, la vitesse du bateau est restée très lente durant toute la mesure et les intervalles de temps recoupant la même zone ont été regroupés. Ces données permettent d'avoir une idée

plus précise de la répartition des concentrations en ^{222}Rn . Les prélèvements ponctuels ont été collectés dans des bouteilles en plastique de 2L remplies par un écoulement laminaire afin d'éviter un dégazage de radon. Ces bouteilles ont ensuite été hermétiquement fermées jusqu'à la mesure au laboratoire dans les heures qui suivent. Le détail de la mesure est décrit dans la partie analyse (partie III de ce chapitre). Ces mesures sont plus précises et permettent de réaliser le bilan du ^{222}Rn dans les eaux du lac pour les deux saisons étudiées, à savoir les basses eaux en novembre 2015 et les hautes eaux en mars 2016.

Afin de comprendre la dynamique de la température et de l'oxygène dissous au sein de la colonne d'eau de chaque lac, des sondes autonomes ont été placées à la surface (2 m) et au fond (8,8 m à Carcans-Hourtin et 5,5 m à Lacanau) de la zone la plus profonde de chacun des lacs entre avril 2014 et juillet 2015. Les mesures d'oxygène dissous et de température dans les deux lacs ont été réalisées toutes les 30 minutes avec des optodes Aanderaa® 3835 équipées d'un enregistreur de données NKE. Selon les recommandations d'Aanderaa, les sondes ont été placées dans des récipients remplis d'eau 24 heures avant de les immerger dans les lacs afin d'assurer la bonne humidification du capteur (AADI, 2007). Basée sur une mesure optique (pas de consommation d'oxygène), cette sonde permet d'avoir une précision de $\pm 5\%$ sur la saturation en oxygène dissous. La calibration des instruments a été testée au laboratoire avant et après chaque déploiement par comparaison avec des mesures d'oxygène dissous par méthode Winkler. La température est mesurée avec une précision de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

b. Rivières et canaux

En surface, toutes les rivières se jetant directement dans les lacs ont été suivies de janvier 2014 à juillet 2015. Certaines d'entre elles, comme Caillava et Lupian, ont été suivies plus en détail en raison de la nature plus agricole de leur bassin versant (Figure 2.1). Seul le réseau principal a été suivi mais le chevelu important du réseau secondaire atteste du drainage efficace du bassin versant est des lacs. Les canaux ont également été suivis afin de définir les flux nord-sud du lac de Carcans-Hourtin vers le lac de Lacanau, ainsi que les flux sortant du lac de Lacanau. Des mesures sur le canal des étangs à l'entrée de Lacanau permettent également de juger d'une évolution potentielle de la qualité de l'eau en lien avec le débit et la présence de marais entre ces deux lacs (Figure 2.1). Les prélèvements ont été réalisés au centre de chacun des cours d'eau à l'aide d'un seau et d'une corde. Les mêmes paramètres que les eaux de la colonne d'eau des lacs sont mesurés. Un prélèvement supplémentaire a été mis en place durant l'année 2014 pour la phase particulière. Les matières en suspension (MES) ont ainsi été récupérées à partir de la filtration au laboratoire d'un volume d'environ 0,5 L. Une des filtrations réalisée avec un filtre de 0,2 μm en acétate de cellulose pour les analyses de fer particulaire (Fe_p) et de phosphore particulaire (P_p). L'autre filtration a été réalisée avec un filtre GF/F de 0,7 μm pré-pesé et préalablement brûlé à 500°C afin de calculer la concentration en MES et de mesurer le carbone organique particulaire (POC).

c. Pluie et vent

La pluviométrie a été mesurée au domaine agricole des Matouneyres (Figure 2.6a), station non équipée pour la réalisation de prélèvements qualitatifs. La composition des eaux de pluie a ainsi été déterminée à partir d'une station de prélèvement située à Biganos, à 30 km au sud de Lacanau. Les échantillonnages ont été réalisés pour l'année 2008 (année relativement humide avec 984 mm de pluie), 2011 et 2015 (années relativement sèches avec respectivement 672 et 638 mm de pluie). Placé à environ 2 m du sol et éloigné des arbres, le collecteur d'eau de pluie est un tube de 15 mL en polypropylène fixé à un entonnoir, dans lequel un filtre en céramique est placé pour éviter l'intrusion d'insectes. Le tube est récupéré

et remplacé par un tube neuf après chaque épisode de précipitation. L'eau de pluie a été directement stockée au congélateur en attendant les analyses de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ et DIP.

Les vitesses du vent de d'ensoleillement ont été récupérées à la station météorologique de Mérignac (Météo France), située à 35 km à l'est du lac de Lacanau. Les données de vent ont été comparées aux données ponctuelles prises sur la réserve naturelle de Cousseau afin de juger de la représentativité de ces données plus éloignées pour les lacs. La comparaison a montré de fortes similitudes.

d. Eaux souterraines

Les eaux souterraines de la nappe Plio-Quaternaire connectée aux deux lacs ont été échantillonnées à proximité de ces derniers. Les travaux de Milcent (1963) repris par la suite par le BRGM ont permis d'éditer une carte hydrogéologique du bassin versant est. La piézométrie permet de déterminer les directions des flux de nappe (globalement de l'est vers l'ouest), car celles-ci sont perpendiculaires aux isovaleurs de cote de la nappe (Figure 2.6a). Tous les puits échantillonnés sont situés en zone forestière car les bordures des lacs sont constituées de forêt. Toutefois, certains puits sont situés en aval de zones agricoles dans le bassin versant hydrogéologique afin d'estimer l'impact de ces zones sur l'aquifère.

La carte topographique ne montre pas de bassin versant topographique bien individualisé pour chaque rivière (Figure 2.1). Il n'est donc pas correct de tracer les bassins versants à partir de la topographie dans ce type de contexte. La carte piézométrique montre également que les rivières ont assez peu d'impact direct sur la morphologie de la surface piézométrique à petite échelle. A grande échelle, les zones impactées par les rivières montrent un abaissement de la piézométrie à cause du drainage efficace par l'ensemble du chevelu. Nous ne pouvons donc pas définir de bassin versant hydrogéologique pour chaque rivière. Par contre, nous pouvons définir une ligne de partage des eaux souterraines entre Carcans-Hourtin et Lacanau (Figure 2.6). Cette ligne ne suit pas forcément le réseau hydrographique de surface. Ceci est expliqué par la nature artificielle de ces tracés.

En ce qui concerne la partie ouest des lacs, l'échantillonnage a été réalisé à partir des puits de l'organisation de Défense de la Forêt Contre les Incendies (DFCI), placés sur un axe nord-sud le long de la côte. D'autres piézomètres, suivis par le BRGM, ont permis de récupérer des données de piézométries en continu. Les eaux souterraines de l'aquifère Plio-Quaternaire ont été prélevées à l'aide d'une pompe immergée. L'échantillonnage de ces eaux a été réalisé après un temps de pompage correspondant à 3 fois le volume d'eau dans le puits. Pour être sûr de la validité de l'échantillonnage, la température, la conductivité, l'oxygène dissous et le pH ont été mesurés en continu à l'aide de sondes WTW® à la sortie de la pompe. Le prélèvement d'eau a été réalisé après stabilisation de ces paramètres. Les paramètres mesurés ont les mêmes que pour la colonne d'eau des lacs. Des mesures de pression partielle en CO_2 (pCO_2) ont également été effectuées, à l'aide d'une pompe péristaltique dont le protocole de mesure est détaillé dans la partie III (analyses) de ce chapitre. Enfin, des échantillons discrets ont été prélevés à l'aide d'une bouteille de 2 L afin de déterminer la signature en ^{222}Rn des eaux souterraines.

e. Prélèvements des sédiments

i. Bennes

Les prélèvements à la benne permettent d'échantillonner les 10 premiers cm des sédiments. Rapide à déployer, cette méthode permet de couvrir un maximum de surface et de profondeur de chaque lac et ainsi de réaliser des cartes sédimentaires. Le choix a été fait de réaliser des transects à haute résolution spatiale en N-S et E-O plutôt qu'une couverture régulière plus espacée sur l'ensemble des lacs. Ce choix présente deux avantages : (1) tous les niveaux bathymétriques sont échantillonnés, tandis qu'une couverture irrégulière aurait sur-

échantillonné les profondeurs les plus faibles (les zones profondes n'auraient été que très partiellement échantillonnées) ; (2) les transects optimisent la distance parcourue en zodiac, ce qui permet d'obtenir plus d'échantillons pour un temps de travail équivalent que la couverture régulière.

Les transects nord/sud ont été réalisés côté ouest des lacs afin de recouper le maximum de profondeurs différentes. Un transect est/ouest a également été réalisé pour chaque lac au niveau des zones les plus profondes. Nous avons prélevé 70 et 55 échantillons sur les lacs de Carcans-Hourtin et Lacanau respectivement. Ces échantillons permettent de déterminer la nature des sédiments. Les teneurs en carbone organique, en soufre total et en mercure total des sédiments ont également été étudiées. Selon leur nature, certains échantillons ont été sélectionnés afin de mesurer l'ensemble des métaux présents après une attaque totale tri-acide.

ii. Carottes

A partir de la connaissance de la typologie des sédiments du fond des lacs, des carottes sédimentaires ont également été prélevées afin de mieux contraindre l'interface eau-sédiment et les processus verticaux dans la colonne sédimentaire. Les carottages ont été réalisés sur 3 sites par lac aux différentes saisons : en avril 2014 (printemps), en septembre 2014 (été), en janvier 2015 (hiver) et en novembre 2015 (automne) (Figure 2.6). Le prélèvement des carottes sédimentaires a été réalisé par des plongeurs avec un tube en PVC d'un diamètre de 10 cm. Hermétiquement fermées, les carottes ont immédiatement été acheminées à terre en zodiac afin d'être traitées. La découpe de ces carottes a été réalisée de deux manières différentes en fonction de la nature des sédiments, qui peut être sableuse et perméable ou très fluide et riche en matière organique.

Les sédiments riches en matière organique ont échantillonnés avec une résolution verticale de 2 cm. Un tuyau souple connecté à une seringue de 50 mL permet une aspiration douce du sédiment, sans turbulence, et limite le contact avec l'atmosphère. Le sédiment sableux a été collecté en utilisant un tube PVC prédécoupé en deux longitudinalement. La carotte obtenue a été allongée horizontalement et immédiatement découpée en deux. Les prélèvements ont ensuite été réalisés très rapidement avec une résolution de 1 cm en surface et de 2 cm pour le reste de la carotte. Très rapide, cette technique de découpe permet de prévenir toute percolation de l'eau interstitielle pendant le sous échantillonnage.

Pour chaque niveau de découpe lors des deux types d'échantillonnage, une partie du sédiment est placée dans un pilulier pré-pesé puis congelée à -20°C. Ces aliquots ont servi à déterminer la porosité ainsi qu'à l'analyse des phases particulières. Certains d'entre eux (janvier 2015) ont également fait l'objet de mesures complémentaires de mercure et de méthylmercure. Ceux prélevés en septembre 2014 (été) ont été utilisés pour la réalisation d'une attaque tri-acide afin de déterminer les teneurs totales en fer, manganèse et phosphore de ces sédiments.

Une fois ce prélèvement pour les analyses sur la phase particulaire effectué, le reste du niveau de la carotte est utilisé pour l'étude des eaux interstitielles.

iii. Eaux interstitielles

La récupération des eaux interstitielles se fait par centrifugation du sédiment. Cette étape fut réalisée sur le terrain, dans les minutes qui ont suivi la découpe des carottes.

Pour les sédiments fluides, la centrifugation a été réalisée dans un Falcon® de 50 mL rempli entièrement, sans atmosphère résiduelle. Après 15 minutes de centrifugation à 4000 tours/min, l'eau surnageante a été immédiatement filtrée avec un filtre de 0,2 µm en acétate de cellulose puis fut stockée dans des tubes en polypropylène. Pour les sédiments sableux, la centrifugation (mêmes durée et vitesse que précédemment) a été réalisée dans un VIVASPIN20® contenant un filtre de 0,2 µm. L'eau récupérée a été transvasée directement dans des tubes en polypropylène.

Les eaux ainsi extraites ont été conditionnées de deux manières différentes. Une partie a été acidifiée à l'HCl 1N (ajouts entre 10 et 100 µL en fonction de la quantité d'échantillon) pour l'analyse ultérieure du DIP, du Fe_d et du Mn_d. L'autre partie de l'échantillon a été congelée pour les analyses de NO₃⁻, de NO₂⁻, de NH₄⁺, de Si_d et de SO₄²⁻. Pour les sédiments riches en matière organique de la mission de novembre 2015 (automne), un sous échantillonnage supplémentaire des eaux interstitielles est réalisé afin de mesurer les teneurs en DOC. Les eaux porales sont placées dans des tubes en pyrex prélavés et brûlés à 500°C puis acidifiées à l'HCl 1N.

Pendant toutes ces manipulations (prélèvement, découpe, centrifugation, etc.), l'oxydation des sédiments au contact de l'atmosphère a été limitée au maximum, en particulier en travaillant rapidement ; toutefois, un impact minime sur les concentrations dans les eaux porales ne peut pas être exclu.

Des micro-profilés d'oxygène dissous ont également été réalisés dans les sédiments pour la mission de carottage d'automne (novembre 2015). Ces profils permettent de définir les profondeurs de pénétrations de l'oxygène dans les différents types de sédiments mais également leurs demandes en oxygène. Ces micro-profilés ont été réalisés à une résolution de 100 à 200 µm sur le premier centimètre de chaque carotte grâce à l'utilisation de micro-électrodes de type Clark (Revsbech, 1989) produits par Unisense. Le diamètre des capteurs est de 50 à 100 µm et le temps de réponse est majoritairement inférieur à 7 s. Avant chaque manipulation, une calibration linéaire a été réalisée entre le pôle oxique (la colonne d'eau à la surface des sédiments) et le pôle anoxique (les points les plus profonds des profils). La concentration en DO dans la colonne d'eau a été déterminée par méthode Winkler. Les profils d'oxygène ont ensuite été enregistrés dans le logiciel PRO₂FLUX (Deflandre et Duchêne, 2010). Entre 4 et 12 profils ont été réalisés sur chaque carotte afin de prendre en compte les hétérogénéités biogéochimiques associées à de faibles échelles spatiales (Deflandre, 2001).

iv. Calcul des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment

Les flux verticaux d'espèces dissoutes à l'interface eau-sédiment sont directement proportionnels aux gradients de concentration ($\Delta C/\Delta Z$) observées sur les profils verticaux d'eau interstitielle au niveau de l'interface. Dans un sédiment bioturbé, l'ensemble des flux est une combinaison de flux diffusifs et de flux advectifs. Le flux provenant de la bioturbation est exclus ici car la macrofaune benthique n'a été observée que très rarement dans les bennes. Seules de rares larves de chironomes ont été trouvées dans les bennes. Ces larves sont réputées être de bons bioturbateurs (Morad et al., 2010). Cependant, la nature très fluide du sédiment vaseux des lacs n'est pas favorable à la formation de terrier pour ces espèces benthiques, ce qui explique sans doute les faibles densités. Dans le sédiment sableux, des flux de substances dissoutes peuvent également provenir d'un flux advectif engendré par l'action d'un marnage, de vagues et de courants (Huettel et al., 2014). Ce phénomène peut être considéré comme négligeable dans les lacs étudiés, puisque l'ensemble de ces mouvements hydrodynamiques est réduit. La diffusion moléculaire est donc considérée ici comme le principal mécanisme de transport de substances dissoutes provenant des sédiments. Les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment ont été déterminés à partir de la première loi de Fick :

$$J = - \phi D_s (\Delta C/\Delta Z)$$

Où J est le flux, ϕ est la porosité et D_s est le coefficient de diffusion volumique corrigé de la tortuosité du sédiment, i.e. $D_s = D_0/\theta^2$, où θ est la tortuosité et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau (Berner, 1980). Les valeurs de D_0 ont été obtenues à partir de la littérature et corrigées de la température mesurée in-situ et de la tortuosité (θ^2) qui est calculée par la relation $\theta^2 = 1 - \ln(\phi^2)$ (Boudreau, 1996). Les flux totaux dissous annuels ont été estimés

en assignant une durée de 3 mois aux gradients mesurés dans les carottes à chaque saison. Les flux ont été calculés pour chaque jour en prenant en compte l'évolution de D_o avec la température de l'eau mesurée avec les optodes. Ensuite, une extrapolation a été faite en tenant compte de la surface des différents types de sédiments (boues organiques, sédiment organique + sable et sable). Ces surfaces ont été déterminées sous ArcGIS en se basant sur les positions des bennes et des carottes et la bathymétrie.

2. Mesures visant à caractériser le fonctionnement hydrogéologique du bassin versant

La détermination des flux d'éléments au travers des différents compartiments du bassin versant nécessite la connaissance des flux d'eau entrant ou sortant des lacs par les rivières, les canaux, la pluie, l'évaporation et les circulations souterraines. La quantification de ces flux d'eau est réalisée à partir des mesures présentées ci-après.

a. Mesures des hauteurs d'eau et des débits sur le bassin versant

Chaque jour, un éclusier mesure la hauteur du niveau d'eau de chaque lac. En fonction de la mesure, l'éclusier définit le degré d'ouverture des vannes des écluses : cela permet de réguler le niveau des lacs conformément aux prescriptions données pour le maintien d'une alimentation en eau des zones humides et la prévention du risque d'inondation. A partir de ces niveaux, de la bathymétrie réalisée par l'UMR EPOC de l'université de Bordeaux et des données LIDAR dont le SAEBVELG s'est rendu propriétaire, la surface et le volume des deux lacs ont été déterminés avec un logiciel de système d'information géographique (ArcGIS).

Afin de déterminer les flux d'eau des rivières se jetant dans les lacs, il est important de connaître les débits de ces cours d'eau, qui ne sont pas équipés de stations de mesure continue du débit. Une courbe de tarage a alors été réalisées pour la Matouse (nord du lac de Carcans-Hourtin) par la DIREN (Figure 2.7). Pour les autres cours d'eau, des études antérieures (DIREN ; BRGM ; Milcent, 1963 ; Gardaix, 2012), basées sur des mesures simultanées des débits, fournissent des coefficients de corrélation entre les débits des différentes rivières. Avec la courbe de tarage de la Matouse, il est donc possible de calculer les débits pour l'ensemble des cours d'eau à partir des mesures de hauteur d'eau.

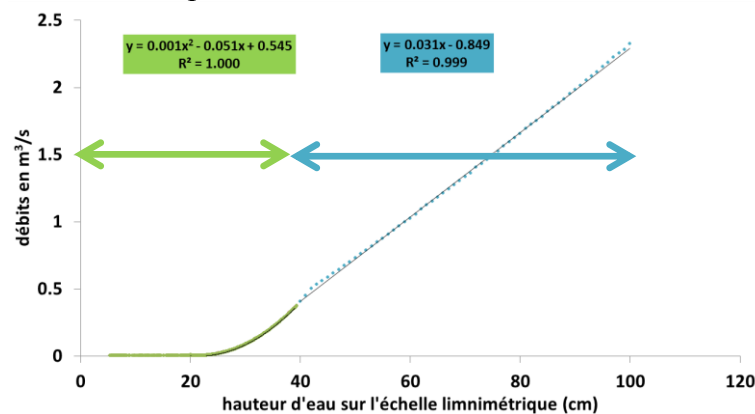


Figure 2. 7 : Courbe de tarage de la Matouse.

Pour affiner les coefficients de corrélation avec la Matouse fournis par les études précédentes, des mesures ponctuelles de débit ont été effectuées au cours de la thèse grâce à un courantomètre à induction magnétique Nautilus. La mesure de débit est réalisée à partir de la réalisation de profils verticaux de vitesse sur une coupe transversale de la rivière. Les vitesses mesurées ont été réparties de manière à prendre en compte les variations de vitesse dues à la proximité du lit de la rivière et des bordures. Les vitesses ont donc été mesurées en resserrant

le maillage dans ces parties. L'intégration des vitesses ($m.s^{-1}$) pour chaque verticale puis l'intégration de chacune des verticales ($m^2.s^{-1}$) permet d'obtenir le débit de la rivière pour la section ($m^3.s^{-1}$). D'autre part, les niveaux d'eau de la Matouse ont été enregistrés à l'aide d'une sonde Cera-Diver®, couplée à une sonde Baro-Diver® pour la correction de la pression atmosphérique. Ces sondes ont une précision de 0,5 cm. Les hauteurs d'eau obtenues avec cette sonde ont été recalées à une échelle limnimétrique de référence pour permettre le calcul du débit grâce à la courbe de tarage réalisée par la DIREN (Figure 2.7). Cette méthode d'estimation des débits donne des résultats satisfaisants ; toutefois les incertitudes réelles liées à son emploi sont difficiles à estimer. La variabilité intrinsèque des débits de chaque craste a été prise en compte en utilisant l'écart type calculé sur l'ensemble des coefficients de corrélation à la Matouse. Afin de valider cette approche en vérifiant l'homogénéité des variations de niveaux dans l'ensemble des crastes, des capteurs de pression ont également été installés sur d'autres cours d'eau, dans les lits des rivières de Caupos, la Berle, Garroueyre et Caillava + Couture.

Les débits des canaux à la sortie des lacs ont été déterminés à partir de l'étude des variations du niveau de chaque lac, de l'évaporation et des entrées par les rivières. Cette méthode sera présentée en détail dans le chapitre 3. Une première approche visant à déterminer les débits sur chacune des écluses à partir des cotes amont et aval des eaux, du nombre et de la hauteur d'ouverture des pelles a été envisagée. Cette méthode prend en compte les différentes modalités d'écoulement au niveau de ces écluses (écoulement par surverse, par souverse dénoyée et par souverse noyée). Malgré les tentatives de calage mises en place via la mesure des débits à l'aide d'un ADCP et la prise en compte des passes à poisson, le calcul des débits résultant de cette démarche n'est en aucun cas réaliste et n'a donc pas été utilisé.

Le niveau d'eau de la plupart des puits a été mesuré mensuellement avec une sonde piézométrique durant la période d'échantillonnage des eaux souterraines, qui s'est déroulée de septembre 2014 à juillet 2015. La cote NGF de ces piézomètres a été déterminée à partir des données LIDAR obtenues sur le bassin versant des lacs médocains (Figure 2.1). Certains piézomètres, tant à l'est qu'à l'ouest de chaque lac, ont été suivis de manière continue, les données étant disponibles sur le portail ADES (Figure 2.9).

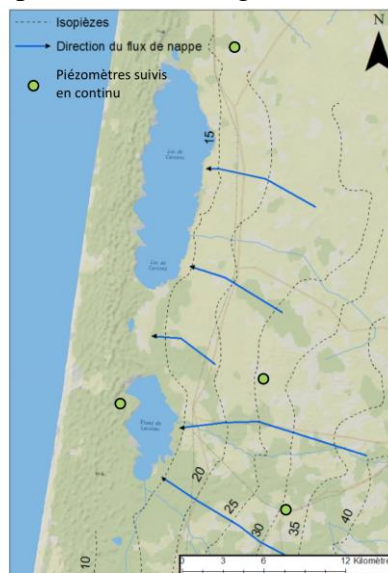


Figure 2. 8 : Piézomètres suivis en continu (portail ADES)

Les données de piézométrie obtenues durant la thèse ont permis de vérifier l'état de l'art présenté en Figure 2.6. Les données en continu récupérées sur le portail ADES permettent de calculer les flux de nappes potentiels en continu. Des piézomètres installés par nos soins en

bordure ouest du lac de Lacanau ont également fait l'objet d'un suivi piézométrique entre décembre 2015 et mars 2016 afin de valider les mesures à l'ouest de ce lac. Les sondes utilisées pour ce suivi sont des sondes HOB0® couplées à une sonde qui mesure la pression atmosphérique. Ces sondes ont une précision de 1,2 cm. L'emplacement de ces piézomètres est détaillé avec la présentation des méthodes géophysiques dans la partie suivante.

b. Mesures géophysiques

Pour la partie ouest, la présence d'un dôme piézométrique (Figure 2.5) et le manque d'informations concernant la piézométrie rendent l'interprétation des flux plus complexe. Pour combler le manque de connaissances sur la morphologie de la nappe entre le dôme et les lacs, l'évolution de la piézométrie a été suivi en octobre 2015 et en mars 2016 par des mesures géophysiques à l'ouest du lac de Lacanau.

Le principe de formation du dôme piézométrique est basé sur l'imposant volume de sable dunaire accumulé le long de la côte. Plus le volume est important, plus le stockage de l'eau dans la zone non saturée l'est également. Cette zone non saturée alimente la zone saturée par écoulement gravitaire, entraînant un rechargement de la nappe et donc la formation d'un dôme à ce niveau. Nous avons choisi de réaliser le profil géophysique dans la partie sud car le dôme n'a jamais été mis en évidence à cet endroit. La partie nord a déjà été étudiée lors de l'implantation d'une station d'épuration, mettant en évidence un dôme particulièrement développé en période de hautes eaux (Figure 2.5).

La méthode employée pour nos mesures est celle du géoradar, utilisant l'envoi d'une onde électromagnétique (EM) dans le sol. La méthode est basée sur le calcul des vitesses à partir de la profondeur des interfaces et du temps aller-retour des ondes électromagnétiques afin de reconstituer une image du sous-sol à une profondeur pouvant être importante (environ 20 m avec une antenne de 200 MHz). La propagation des ondes EM dépend de la permittivité diélectrique relative ϵ_r (en F/m) et de la conductivité du milieu (en S/m). La permittivité telle que nous l'avons exprimée est en fait une permittivité relative, normalisée par celle de l'air (1 F.m^{-1}). La permittivité relative est donc sans unité. En milieu sableux, ces paramètres sont essentiellement contrôlés par le degré de saturation en eau (Figure 2.9). Les valeurs de permittivité d'un sable sec à légèrement humide (10 à 20%) peuvent être comprises entre 2,5 et 5. A partir des fortes valeurs de teneur en eau (plus de 75%), la permittivité est modifiée (Figure 2.9). La profondeur de la nappe (saturation à 100%) est marquée par un contraste de permittivité important (de 2,5-5 à environ 25). Ce fort contraste permet de bien définir l'interface et donc la profondeur de cette dernière.

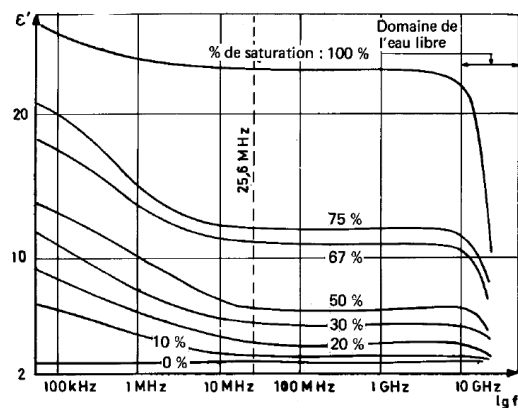


Figure 2. 9 : Variation de la constante diélectrique du sable du Pyla en fonction de la fréquence et de la saturation (de Descarpentries (1966) citée dans le rapport de Tran Ngoc Lan et Jallet (1974)).

La précision verticale des mesures de géoradar avec l'antenne de 200 MHz est d'environ 25 à 50 cm. Cette précision correspond en pratique à la moitié de la longueur d'onde λ . La longueur d'onde est calculée par la relation suivante :

$$\lambda = v/f$$

Avec v , la vitesse de l'onde électromagnétique en m.s^{-1} dans le milieu et f la fréquence d'émission des ondes électromagnétiques en Hz (caractéristique de l'antenne).

La résolution spatiale est quant à elle égale à $\lambda/4$.

La vitesse des ondes électromagnétiques dans un milieu peut également être exprimée en fonction de la permittivité diélectrique par la relation suivante :

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}}$$

Avec c la vitesse de la lumière (ou célérité) égale à 3.10^8 m.s^{-1} .

Ces méthodes ont été mises en place au sud-ouest du lac de Lacanau où nous n'avons pas d'enregistrement continu de la piézométrie et où la topographie est la moins élevée (Figure 2.10). La portion correspondant au profil géoradar a été nivelée de manière précise afin de déterminer les variations piézométriques le long du profil. Ce nivellement a été réalisé avec un théodolite LEICA® Builder 509.

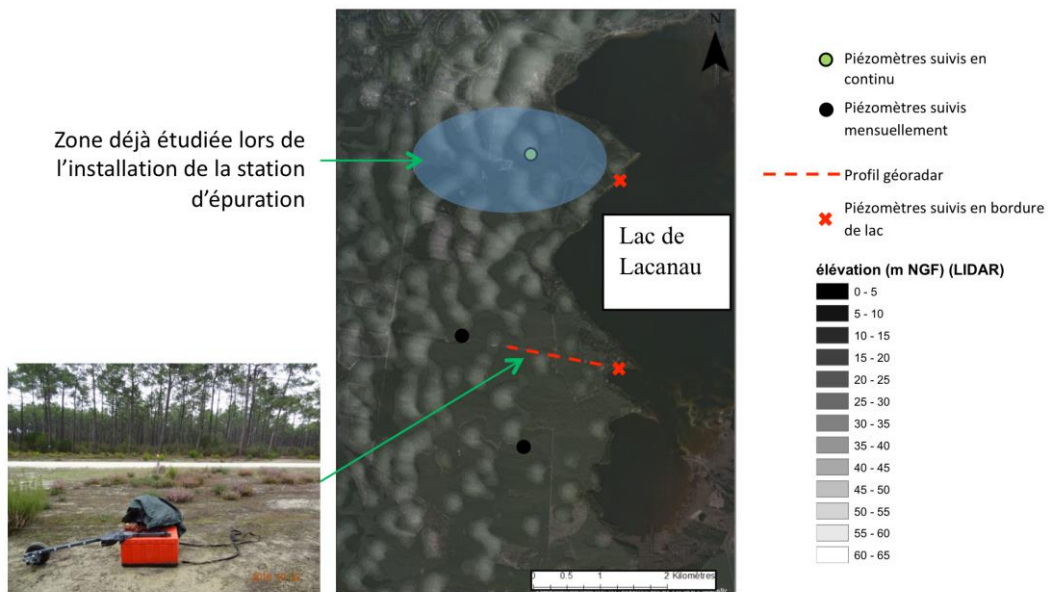


Figure 2. 10 : Présentation des relevés complémentaires à la compréhension des flux souterrains à l'ouest du lac de Lacanau.



Figure 2. 11 : Représentation schématique de l'installation de piézomètres en bordure du lac de Lacanau.

Afin de compléter les informations sur la piézométrie côté ouest pour le lac de Lacanau, des piézomètres ont été installés en bordure du lac (Figure 2.11). Avec un nivellement précis, la mesure des niveaux d'eau dans ces piézomètres nous permet d'accéder à la connexion entre la nappe et le lac dans cette partie ouest. Grâce à l'ensemble de ces données, les flux souterrains

ont été calculés en considérant les lacs comme des tranchées d'une profondeur de 4 m pour Lacanau et 6.5 m pour Carcans-Hourtin. Cette profondeur correspond à une moyenne des profondeurs pondérées par les longueurs sur l'axe longitudinal. Les flux souterrains sont calculés à partir de l'équation de Darcy (Darcy, 1856) :

$$Q = K \times A \times \frac{dH}{dL}$$

Q correspond au flux total d'eau souterraine (m³/s), K est la perméabilité de Darcy (m/s), A est l'aire sur laquelle passe le flux d'eau et dH/dL correspond au gradient hydrogéologique de la nappe d'eau souterraine alimentant le lac. Ce gradient correspond à la plus forte pente de la nappe vers le point drainant. Quel que soit la zone d'écoulement (est ou ouest des lacs), la direction de ce gradient est l'axe Est/Ouest. La perméabilité de l'aquifère est de 3.1 ± 1.10^{-4} m/s côté est et de 4 ± 1.10^{-4} m/s pour la partie ouest (Corbier et al., 2010). La perméabilité est considérée homogènes en raison de la nature essentiellement sableuse de l'aquifère. Cette méthode a été appliquée pour les deux lacs.

La relation entre l'aquifère Plio-Quaternaire et l'océan a été étudiée dans la partie sud du bassin versant des lacs médocains, sur la plage du Truc-vert au niveau du Cap Ferret (Figure 2.12). Bien que distante des lacs, l'hydrodynamique de cette zone est étudiée depuis 20 ans (Castelle et al., 2007 ; 2014), avec des travaux récents concernant le suivi des exfiltrations d'eau douce sur la plage (Anschutz et al., 2016 ; Charbonnier, 2013). Ces dernières étude ont permis de compléter les connaissances sur l'aquifère superficiel sous le cordon dunaire.

Sur cette zone, la géologie est similaire au bassin versant ouest des lacs médocains avec les 40 premiers mètres composés de dépôts marins et lacustres essentiellement sableux (Féniès et Lericolais, 2005). La topographie est essentiellement expliquée par la présence de dunes sableuses récentes déposées par le vent et de sables déposées par l'océan sur la plage (Féniès et Lericolais, 2005). Une topographie précise a été réalisée à l'aide d'un GPS cinématique Trimble 5700 pour chaque campagne de mesure. La plage du Truc Vert est caractérisée par un marnage moyen est de 3.2 m augmentant jusqu'à 5 m durant les forts coefficients. A l'image des plages de la façade atlantique, elle est placée sous des conditions de forte énergie, avec une houle moyenne de 1.5 m pouvant atteindre 10 m durant les tempêtes hivernales (Butel et al., 2002).

En 2013, la dynamique de la piézométrie au cours des cycles de marée a été suivie grâce à l'installation de piézomètres équipés de sondes en haut de plage (au sommet de la zone intertidale) et à la base de la dune (Figure 2.12). En complément, la transition entre l'eau douce et l'eau salée, formant un « estuaire souterrain » a été imagée grâce aux mesures de tomographie de résistivité électrique (TRE) réalisée sur l'ensemble du profil de plage (Figure 2.12).

La TRE est une méthode géoélectrique active et non destructive de prospection du sous-sol. Elle permet d'obtenir une image en 2D de la distribution des résistivités électriques. Cela consiste en l'injection d'un courant électrique dans le sol à partir d'un jeu d'électrodes disposées en surface. Deux électrodes sont utilisées pour émettre le courant électrique avec une intensité connue et une différence de potentiel est mesurée entre deux autres électrodes. A partir de l'intensité du courant et du voltage mesuré, la résistivité apparente peut être calculée pour chaque point de mesure. Le résultat de ce calcul donne une image des résistivités apparentes du sous-sol appelée pseudo-section. La profondeur associée à chaque mesure dépend du type de dispositif utilisé et de l'espacement entre chacune des électrodes, qui dans notre cas était de 2 m pour la mesure TRE 0 et 1,5 m pour les autres mesures. Afin d'améliorer la résolution spatiale, nous avons utilisé un dispositif dipôle-dipôle (Loke, 2001; Dahlin et Loke, 1997; Dahlin et Zhou, 2004). Le profil TRE 0 a été réalisé avec un dispositif pole-dipôle et permet ainsi d'avoir une plus grande profondeur d'investigation, tout en

gardant une bonne couverture horizontale (Van Zijl, 1985; Ward, 1990). Pour corriger l'asymétrie du dispositif pôle-dipôle (Dey et al., 1975; Goes et al., 2009), les mesures ont été réalisées sous deux conditions : « forward » et « reverse » et la position de l'électrode qui a été éloignée a été corrigée (Robain et al., 1999). Toutes les acquisitions ont été réalisées avec un résistivimètre permettant des mesures rapides : le Syscal-Pro-Switch 72 (Iris Instruments®). Cette rapidité de mesure est en effet indispensable sur un tel terrain de mesure, la marée limitant fortement le temps de travail possible sur la plage. Chaque pseudo-section est ensuite interprétée à partir d'un problème inverse. Le calcul de résistivité vraie du sous-sol est réalisée à l'aide d'un calcul itératif convergent afin d'obtenir les résistivités vraies qui ressemblent le plus aux mesures de résistivités apparentes (Loke et Dahlin, 2002). Après discrétisation du milieu, la méthode des différences finies est employée (Dey et Morrison, 1979). L'inversion est réalisée à partir du logiciel RES2DINV (tutorial GEOTOMO SOFTWARE, 2007). Ce logiciel utilise une méthode d'optimisation au moindre carré dites de Gauss-Newton (Loke et al., 2003 ; de Groot-Hedlin et Constable, 1990; Oldenburg et Li, 1994; Li et Oldenburg, 2000; Loke et Barker, 1995; Loke et Barker, 1996b).

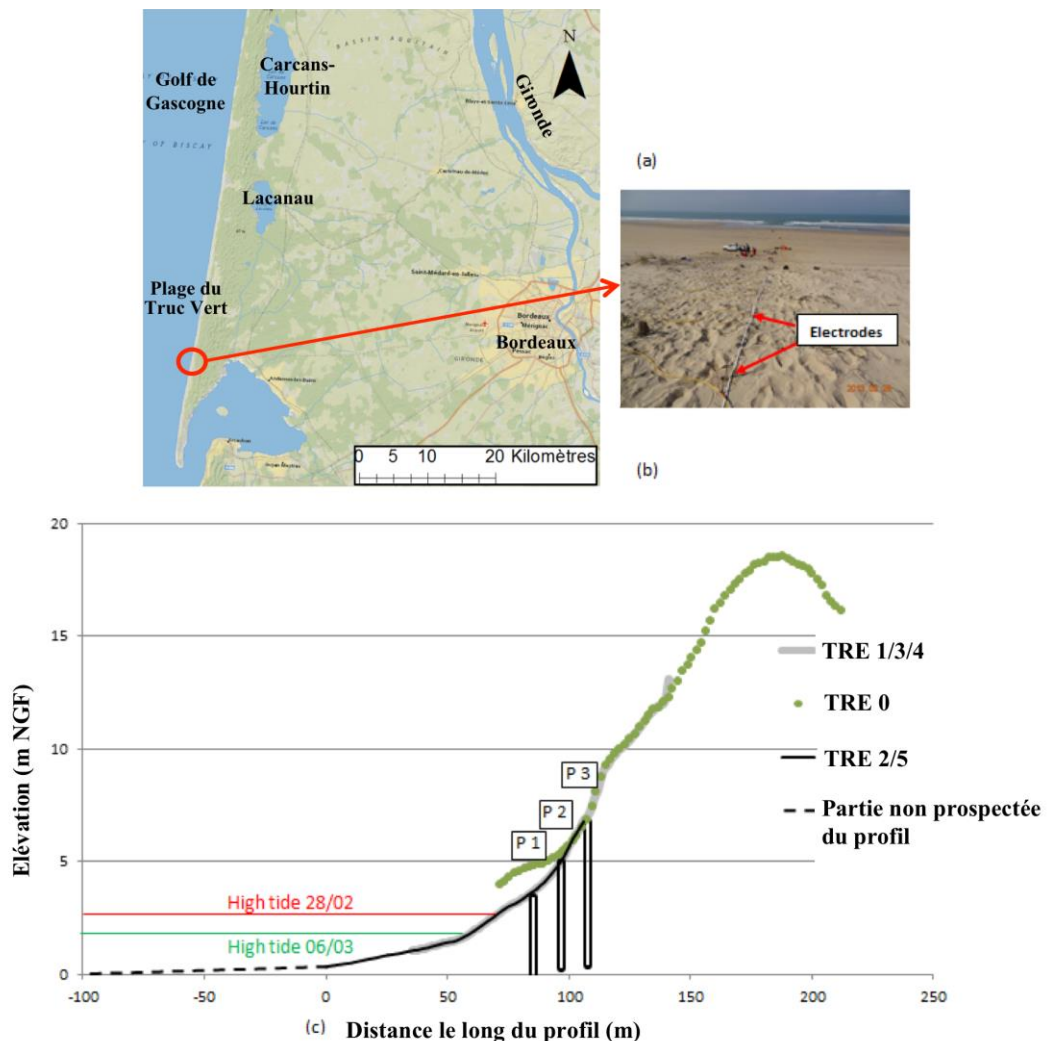


Figure 2. 12 : Localisation de la plage du Truc Vert (a), photographie de la plage (b) et profil topographique de la plage (c) représentant la position des mesures de tomographie de résistivité électrique et les piézomètres installés sur la plage (P1, 2 et 3). Le 0 m de distance correspond à la zone prospectée par ERT la plus à l'ouest. Le -100 m de distance correspond à la marée basse du 6 mars 2013.

c. Mesure radio-isotopique

A partir des mesures de ^{222}Rn réalisées sur les lacs à basses eaux (octobre-novembre 2015), à hautes eaux (mars 2016), sur les crastes, les canaux et les eaux souterraines, un bilan de masse du radon est réalisé afin d'estimer les flux souterrains. Ce bilan prend en compte les flux superficiels et souterrains, ainsi que les pertes superficielles, atmosphériques et par désintégration. Les calculs sont détaillés dans le chapitre 4.

III. Analyses

1. Mesures in situ

La température, la conductivité, la saturation en oxygène et le pH ont été déterminés sur le terrain avec des sondes WTW® calibrées avant chaque sortie à l'aide de solution de conductivité et de pH connues. La calibration de la saturation en oxygène est en outre vérifiée régulièrement sur certains prélèvements par comparaison avec des mesures d'oxygène dissous par la méthode Winkler.

La pCO_2 a été mesurée grâce à un analyseur infrarouge de gaz (LICOR®, Li-820). Un équilibrateur relié à une pompe péristaltique permet de mettre en équilibre l'eau avec le circuit d'air fermé passant dans l'appareil (Frankignoulle et Borges, 2001). Cet air circule dans le circuit grâce à une pompe. Après un temps d'équilibration qui varie entre 10 et 20 minutes en fonction de la pCO_2 de l'eau, la valeur est stable et la valeur de pCO_2 est enregistrée par une centrale d'acquisition (ordinateur) reliée au système. L'analyseur infrarouge est au préalable calibré dans les 24h précédant la mesure. Deux droites de calibration sont utilisées dans l'intervalle de mesure allant de 0 à 50 000 ppmv à cause de la non-linéarité de la réponse de la cellule infrarouge, qui sature pour des pCO_2 supérieures à 20 000 ppmv. Pour la gamme allant de 0 à 20 000 ppmv, le zéro a été calé, puis un point de calibration a été réalisé à 19 500 ppmv. La linéarité a été vérifiée avec un standard à 2 042 ppmv. Pour les valeurs allant de 20 000 à 50 000 ppmv, une mesure a été réalisée avec un standard à 90 000 ppmv, qui permet de connaître la dérive qu'il faut appliquer aux valeurs récupérées sur le terrain.

La mesure de l'activité du ^{222}Rn a été réalisée grâce à l'appareil RAD7 (DurrIDGE®). Ce dispositif fonctionne par spectrométrie alpha. Lors de sa désintégration en polonium 218 (^{218}Po), le ^{222}Rn émet des particules alpha, converties en un signal électrique grâce au matériel en silicone semi-conducteur composant le récepteur du RAD7 (DurrIDGE, 2015). L'erreur analytique de la mesure radioactive est estimée à partir de la quantité totale de coups par unité de temps (Currie, 1968) et le temps de mesure est ajusté pour optimiser les incertitudes de mesures. Les données obtenues sont ensuite converties en activité volumique de Becquerel de radon (Bq) par unité de volume d'air (m^3). Les activités de radon dans l'eau sont obtenues par des mesures in situ en continu et en utilisant le kit RAD AQUA (DurrIDGE®). Ce kit est composé d'une chambre fermée à spray permettant, en une vingtaine de minutes, de mettre en équilibre l'eau avec l'atmosphère dans un circuit fermé. Le passage du radon de l'eau à l'air est facilité par l'augmentation de la surface de diffusion lorsque l'eau est nébulisée dans l'enceinte hermétique du RAD AQUA. Ce kit a récemment permis d'améliorer la limite de détection du radon et de diminuer le temps d'équilibration (Dimova et Burnett, 2011; Schubert et al., 2014). Dans la chambre d'équilibration, la température de l'air est mesurée afin de pouvoir recalculer la quantité totale de radon dans l'eau via la solubilité de ce dernier. Le radon est ensuite acheminé au RAD7 en passant par une bombonne de drierite afin de passer d'une humidité de 100% à une humidité inférieure à 7%. Avant toute mesure, le système est purgé à l'air, de manière à laisser l'humidité du RAD7 descendre en dessous des

7%. Les incertitudes de mesures sont directement données par l'appareil en fonction du nombre de coups mesurés.

2. Analyses sur la fraction dissoute

Les concentrations en **DIP** ont été déterminées par colorimétrie par réaction en milieu acide avec le molybdate d'ammonium (Murphy et Riley, 1962). Cette méthode a un pourcentage d'erreur inférieur à 5%. Pour les eaux présentant de faibles valeurs de DIP, une cuve de trajet optique de 5 cm est utilisée afin d'augmenter la résolution de la méthode (limite de détection de 0,04 μM). Pour les concentrations supérieures à 5 μM , des cuves jetables classiques (trajet optique d'un centimètre) ont été utilisées, avec une résolution de 0,2 μM . Les concentrations en **Si_a** ont été obtenues par colorimétrie par réaction avec l'heptamolybdate d'ammonium (Strickland et Parsons, 1972). Le pourcentage d'erreur est inférieur à 15%. Les concentrations en **NO₂⁻** ont été déterminées par colorimétrie par réaction avec le sulfanilamide en milieu acide (Strickland et Parsons, 1972). Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 5%.

La mesure du **NO₃⁻** est indirecte : le **NO₃⁻** est converti en **NO₂⁻** grâce à la présence de chlorure de vanadium dans le réactif, puis la somme de **NO₂⁻** (celui présent initialement dans l'échantillon et celui formé par la réduction des nitrates) par réaction colorimétrique avec le sulfanilamide (Schnetger et Lehnert, 2014). C'est donc la somme **NO₃⁻ + NO₂⁻** qui est mesurée. La quantité de nitrate est ensuite obtenue en soustrayant la quantité de **NO₃⁻ + NO₂⁻** à celle de **NO₂⁻**. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est également inférieur à 5%.

Pour des valeurs inférieures à 50 μM , l'ammonium (**NH₄⁺**) a été mesuré par colorimétrie avec l'acide dichlorocyanurique, le phénol et le nitroprussiate (Koroleff, 1976). Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 8%. Pour les échantillons plus riches en **NH₄⁺** (> 50 μM), la méthode utilisée a été celle du FIA (Flow Injection Analysis) (Hall et Aller, 1992). Cette mesure est basée sur une mesure de conductivité en flux continu. En présence d'une solution basique de soude, l'ammonium présent dans l'échantillon est transformé en ammoniac gazeux. Sous cette forme, il peut diffuser à travers une membrane en téflon perméable aux gaz. Il est ensuite retransformé en ammonium dissous à l'aide d'une solution légèrement acidifiée qui circule de l'autre côté de la membrane. La conductivité de la solution acide est mesurée en continu, définissant une ligne de base. Lorsque la solution acide se charge en ammonium, la conductivité chute. La différence de conductivité entre cette valeur minimale et la ligne de base est proportionnelle à la concentration en ammonium. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est de 8%.

Le **fer dissous** réduit Fe(II) ou fer ferreux a été mesuré par colorimétrie avec la ferrozine en milieu tamponné neutre (Stookey, 1970). Même si les échantillons sont acidifiés, les ions ferreux peuvent s'oxyder en fer ferrique (**Fe³⁺**) et ne pas réagir avec la ferrozine. Pour éviter cela, de l'acide ascorbique a été ajouté au réactif pour réduire les ions ferriques en ions ferreux (Viollier et al., 2000). Toutefois, des fractions colloïdales, contenant du Fe(III), peuvent traverser le filtre à 0.2 μm et être réduites en Fe(II), s'ajoutant au fer dissous que nous mesurons. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 5%. Le **manganèse dissous** a été mesuré en colorimétrie par réaction avec un complexe Cd-TCPP formé par un mélange de chlorure de cadmium et d'une porphyrine. Pour un pH compris entre 7,5 et 8 (ajout de **NaHCO₃**) et en présence d'imidazole, le Mn dissous (**Mn_d**), sous sa forme Mn(II) et Mn(III), réagit avec le complexe Cd-TCPP et forme un complexe Mn-TCPP caractérisé par un pic d'absorbance à 468 nm. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 5%.

Les sulfates ont été mesurés par néphélométrie (Rodier, 1976). En milieu acide, les sulfates réagissent avec du chlorure de baryum et précipitent sous forme de sulfate de baryum. Le précipité blanc ainsi formé est mis en suspension à l'aide d'une solution de Tween 20. La

mesure d'absorbance est réalisée à 650 nm. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est de 8%.

Les teneurs en **phosphore organique dissous (DOP)** sont déterminées à partir de la méthode de Valderrama (1981). Dans un autoclave à 120°C, une solution contenant du persulfate et de la soude permet de transformer les molécules organiques en molécules inorganiques. Le DOP devient du phosphate, dosé par la méthode colorimétrique classique décrite plus haut. Le phosphate ainsi mesuré correspond au phosphore dissous total présent dans l'échantillon (DOP + DIP). En ôtant la valeur du DIP, on obtient la valeur de DOP. L'incertitude liée à cette méthode est grande et ne permet pas de discuter sur de faibles variations. Cette méthode est également utilisée pour la mesure de l'azote organique dissous dans les eaux pauvres en azote total (< 50 µM). Cependant, les eaux des lacs et des rivières que nous étudions présentent des teneurs en azote inorganique trop fortes et cette méthode ne peut pas être utilisée.

L'analyse du **carbone organique dissous (DOC)** suit le principe de l'oxydation thermique. L'échantillon, acidifié sur le terrain puis bullé à l'oxygène pur au laboratoire, 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. Le bullage de l'échantillon permet de dégazer le CO₂ en excès dans l'échantillon suite à l'acidification sur le terrain.

L'**alcalinité totale (Talk)** a été mesurée par titration avec un acide fort (HCl 0.1M). Grâce à un titrateur automatique, de petits volumes d'acide sont progressivement ajoutés jusqu'à la neutralisation complète des espèces carbonatées. Le pH est mesuré en continu, permettant ainsi de définir précisément l'équivalence, correspondant au moment où la neutralisation du bicarbonate a lieu. La détermination du volume équivalent d'HCl se fait de manière très précise par la méthode de Gran (1952) par le logiciel Tinet 2.5. La valeur de Talk est ensuite calculée par la formule suivante : $\text{Talk} = (\text{volume équivalent} \times \text{titre de l'acide} \times 1000) / \text{volume d'échantillon}$. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 1%.

La mesure de l'**oxygène dissous (DO)** a été réalisée à l'aide des sondes autonomes mais également par la méthode de Winkler afin de vérifier la fiabilité des sondes. En milieu alcalin, l'oxygène dissous dans l'eau oxyde le Mn(II) en Mn(III) et le manganèse est alors piégé sous forme d'hydroxyde Mn(OH)₃, précipité brun-orangé. Cette réaction est réalisée directement sur le terrain par un ajout de MnCl₂ (Mn en excès) et de KI/KOH (ou NaI/NaOH) dans le flacon d'échantillonnage. La quantité de Mn(OH)₃ formée est alors proportionnelle à la quantité d'O₂ présente dans l'échantillon. Lors du dosage, un ajout d'acide sulfurique permet de re-dissoudre le Mn(OH)₃, libérant ainsi du Mn³⁺ qui va être réduit en Mn²⁺ par le I⁻ fourni par la présence de KI (ou NaI). Il y a alors formation d'iode I₂ pouvant être titré par du thiosulfate 0.01M. La titration est réalisée par colorimétrie par ajout d'une poudre Iododetect qui colore la solution tant que l'I₂ est présent. Lorsque la solution devient translucide, le volume de thiosulfate ajouté permet de déterminer la quantité de I₂ de la solution et donc la quantité d'O₂.

Les concentrations en **carbone inorganique dissous (DIC)** ont été mesurées dans les échantillons conditionnés dans des flacons sérums scellés de 120 mL. Un volume de tête de 25 mL est réalisé avec de l'azote pur, puis l'échantillon est acidifié avec 0.3 mL d'acide phosphorique 85%. Après agitation, 0,5 mL du volume de tête (azote et CO₂ libéré par l'acidification) a été injectés à travers un septum dans un circuit fermé connecté au LICOR® LI-820. Une pompe intégrée au circuit permet de maintenir un flux d'azote pur de 0,5 L.min⁻¹. De la chaux est placée après l'analyseur de gaz dans le circuit afin de maintenir une ligne de base à 0 ppmv à l'entrée de l'analyseur. Après chaque ajout réalisé, l'aire du pic de CO₂ créé est enregistrée, intégrée et comparée à celles de standards gazeux dont la quantité de CO₂ est

connue. Ces standards sont fabriqués par dissolution d'une quantité connue de CaCO_3 dans de l'eau distillée à l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique. Le pH et l'alcalinité de cette solution ont été mesurés afin de calculer la concentration en DIC de ces standards. Pour les échantillons, les concentrations en DIC sont calculées à partir du volume d'eau, du volume du headspace et du coefficient de solubilité du CO_2 (Weiss, 1974). L'incertitude liée à la mesure de DIC est estimée à 20% (Deirmendjian et Abril, en préparation).

Le **méthane** (CH_4) a été également mesuré à partir d'échantillons contenus dans des flacons sérums scellés. Afin de récupérer le méthane des eaux, un volume de tête a été réalisé par injection d'azote dans la fiole. Le méthane contenu dans l'échantillon diffuse alors dans le volume de tête, qui est prélevé et injecté dans le chromatographe HP 5890A. La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les molécules issues de mélanges complexes et divers. Le mélange gazeux à analyser est injecté dans le chromatographe via un septum d'injection, puis un gaz porteur le transporte dans différents systèmes de l'appareil. L'échantillon à analyser parvient tout d'abord à l'injecteur, où il est vaporisé. Puis il est transporté dans une colonne renfermant une substance active qui va réagir plus ou moins intensément avec les différentes molécules de l'échantillon. Ces dernières se dissocient et sortent ainsi de la colonne à différents moments : elles sont alors transportées jusqu'au détecteur, qui mesure le signal émis par les différentes molécules et les identifie en fonction de leur temps d'arrivée. Ce détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur qui dessine l'aire de chaque pic de CH_4 détecté en fonction de l'intensité du signal. La comparaison de ces pics avec l'aire du pic d'un standard gazeux de concentration connue en CH_4 permet de déterminer la concentration des échantillons. L'incertitude moyenne liée à cette mesure est estimée à 4%.

Le $\delta^{13}\text{C-DIC}$ a été mesuré à partir de la procédure définie par Gillikin et Bouillon (2007). Un volume de tête est réalisé sur les flacons sérums sertis de 120 mL contenant les échantillons. Un volume de 25 mL d'hélium pur remplace ainsi une partie de l'échantillon. 0,3 mL d'acide phosphorique 85% sont ensuite ajoutés pour transformer l'ensemble du DIC en CO_2 , qui diffuse ensuite dans le volume de tête lors de l'agitation. La mesure du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ est réalisée par un spectromètre de masse couplé à un analyseur élémentaire Isoprime. Pour la mesure, 2 mL de gaz provenant du volume de tête sont injectés dans l'appareil. Le rapport isotopique du carbone est exprimé sous forme d'un delta relatif à la référence PDB (Pee Dee Belemnite). Les valeurs de ce delta sont calibrées à partir d'un standard interne réalisé par dissolution de 45 mg de Na_2CO_3 avec 3 mL d'acide phosphorique à 85% dans un flacon sérum de 120 mL précédemment rempli d'hélium pur. Ce standard a lui-même été calibré à partir d'un standard certifié (NBS19, -1,96‰) en utilisant un spectromètre de masse à deux entrées. La valeur du standard interne est de $-4,5 \pm 0,2\%$. Afin de réaliser une correction du partitionnement du CO_2 entre la phase gazeuse et la phase liquide et de calculer le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC total, le fractionnement isotopique du CO_2 à l'interface eau-air est calculé en fonction de la température du laboratoire (Miyajima et al., 1995). L'incertitude relative moyenne liée à cette mesure est estimée à 3%.

Les échantillons discrets de **radon** prélevés dans des bouteilles de 2L ont été analysés avec le kit RAD H₂O-Big Bottle (DurrIDGE®). De l'air est injecté dans la bouteille grâce à la pompe du RAD7, équipée d'un bulleur. Cet air est ensuite récupéré à la sortie de la bouteille et injecté dans le circuit du RAD7. Tout comme pour les mesures en continu, le système est complété par un tube de drierite afin de supprimer l'humidité dans le circuit fermé. Un piège à bulles est ajouté à la sortie de la bouteille pour éviter au maximum les apports d'eau vers la drierite. Des cycles de mesure de 5 minutes sont réalisés. A la fin de chaque cycle, l'activité en ^{222}Rn dans l'air du circuit est mesurée par le nombre de désintégrations de l'isotope fils (^{218}Po). Le système met en moyenne 40 minutes pour s'équilibrer. Après 45 minutes de

mesure environ pour une bouteille (9 cycle de 5 minutes), l'équilibre est atteint entre l'air et l'eau (un plateau d'activité en radon est atteint). L'activité du ^{222}Rn de l'air injecté dans l'appareil est ensuite convertie en activité dans l'eau grâce au logiciel Capture (DurrIDGE®). La température de l'échantillon est également mesurée durant la manipulation et est considérée dans les corrections faites par le logiciel. Compte tenu du délai entre le prélèvement et la mesure, une correction dépendante du temps est également appliquée sous la forme suivante :

$$A = A_0 \times e^{-\lambda t}$$

Avec A l'activité du ^{222}Rn au moment de la mesure, A_0 l'activité au moment de l'échantillonnage, λ la constante de désintégration du radon et t le temps séparant le prélèvement de la mesure. Le tableau 2.3 récapitule les différentes techniques de mesure du radon et les incertitudes associées. Les fortes incertitudes des mesures sur les lacs sont liées aux limites de détection de l'appareil et aux très faibles teneurs en radon dans ces eaux. Avec le kit RAD AQUA, ces incertitudes ont été diminuées en regroupant les points par zones.

Tableau 2.3 : Résumé des mesures de radon, des plages de mesures et des coefficients de variation moyens sur chaque type de mesures

Localisation	Equipement	Temps d'équilibration (min)	Temps de mesure (min)	Intervalle de mesure (Bq/m ³)	Coefficients de variation moyens sur la mesure (%)
Lacs	RAD AQUA	20	5	0 - 20	>100
	RAD H ₂ O	40	5 * 9	0 - 5387	83
Puits	RAD H ₂ O	40	5 * 9	900 - 6574	12
Rivières		40	5 * 9	76 - 718	26

3. Analyses sur la fraction solide

La **granulométrie** a été déterminée par diffraction laser à l'aide du granulomètre Malvern combiné à un passeur d'échantillon en voie liquide. L'échantillon à analyser est inséré dans le passeur d'échantillon. Ce dernier dispose d'un agitateur et d'une pompe, et fait ainsi circuler l'échantillon au travers d'une lentille située dans le granulomètre. Deux rayons lasers sont utilisés, et leur diffraction est mesurée par des capteurs. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand (Grangeon, 2012). Pour les sédiments organiques, la granulométrie a été effectuée après la réalisation d'une attaque à l'H₂O₂, qui enlève la fraction organique et permet ainsi d'isoler la fraction particulaire minérale. Pour cela, nous avons immergé plusieurs fois (avec des rinçages intermédiaires à l'eau ultra-pure) le sédiment dans de l'H₂O₂ jusqu'à ne récupérer que la fraction minérale.

La **minéralogie** des sédiments organiques a été effectuée sur la fraction minérale issue de l'attaque à l'H₂O₂. La minéralogie a été déterminée par diffraction des rayons X (XRD) avec un diffractomètre Siemens D500 en utilisant la raie K alpha du cuivre à 1,54 Å.

La **teneur en eau** des sédiments a été déterminée à partir de la différence de masse entre les sédiments humides (saturés en eau) et les sédiments lyophilisés (m_{part}). Il s'agit de diviser la masse d'eau (m_{eau}) par la masse totale ($m_{\text{eau}} + m_{\text{part}}$).

La **porosité** a été calculée à partir de la densité des particules. La densité (d_{part}) du sable est considérée égale à 2,65 g.cm⁻³ (densité du quartz). La densité des sédiments riches en matière organique (très fluides) a été calculée en utilisant la masse d'un volume connu de sédiment contenu dans un tube pré-pesé. La densité des particules est ainsi calculée à 1,95 g.cm⁻³. Bien qu'approximatif, ce calcul permet une bonne estimation de la porosité car cette dernière est

tellement élevée qu'une erreur sur la densité n'induit qu'une faible erreur sur le calcul de la porosité. La formule de calcul de la porosité (φ) est la suivante :

$$\varphi = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total}} = \frac{m_{\text{eau}}/d_{\text{eau}}}{\frac{m_{\text{eau}}}{d_{\text{eau}}} + \frac{m_{\text{part}}}{d_{\text{part}}}}$$

La concentration en **matière en suspension (MES)** correspond aux particules, minérales ou organiques, présentes dans un échantillon liquide. Afin de déterminer leur concentration, un volume connu d'échantillon (en moyenne 0,5 litre) a été filtré. Le filtre utilisé est un filtre GF/F de 47 mm de diamètre et de porosité 0,7 μm . Ce filtre est pesé à sec avant et après filtration : la différence de poids correspond à la quantité de particules récupérées sur le filtre. Ramenée au volume filtré, cette quantité permet de calculer la concentration en MES. L'erreur standard de cette mesure est estimée à 5%.

Le **carbone organique particulaire (POC)** et le **soufre particulaire total (S_T)** ont été mesurés par spectroscopie infrarouge avec l'analyseur LECO® 125 C-S sur des échantillons de sédiments lyophilisés. Cette mesure est basée sur l'absorbance du CO_2 et du SO_2 dans le spectre infrarouge. Ces gaz sont formés lors de la combustion du carbone et du soufre particulaires de l'échantillon (particules sur filtres ou sédiments broyés). Pour le carbone, le protocole nécessite une acidification de l'échantillon pour supprimer le carbone inorganique particulaire (PIC). Cette décarbonatation est réalisée par des ajouts successifs de 100 μL d'HCl 2M jusqu'à disparition de l'effervescence due à la dissolution des carbonates (Etcheber et al., 1999).

La **chlorophylle a** (chl-a) et la **phéophytine a** (pheo) ont été mesurées par extraction à l'acétone (Strickland et Parsons, 1972). Le filtre prélevé sur le terrain, préalablement conservé à -80°C , est attaqué à l'acétone, permettant ainsi à la chlorophylle-a et aux phéopigments présents sur le filtre de se concentrer dans la solution d'attaque. Un dosage par fluorescence permet ensuite de déterminer la concentration en chl-a et en pheo de cette solution et donc de revenir à la concentration dans le volume d'eau filtré. Cette mesure est basée sur la propriété de la chl-a à émettre une lumière rouge après excitation par une lumière bleue ou ultraviolette. La fluorescence est mesurée avant et après acidification, ce qui permet de distinguer la chl-a (dégradée par l'ajout d'acide) et les pheo (insensibles à l'acidification). Toutefois, cette méthode ne permet pas de déterminer avec une précision suffisante la concentration en phéophytine a car d'autres pigments peuvent également être présents (autres chlorophylles et phéopigments). La précision de cette méthode est d'environ 15%. La mesure de fluorescence doit être effectuée dans les 2-3 mois suivant l'échantillonnage, ce qui n'a malheureusement pas toujours pu être le cas pour la plupart des échantillons récupérés sur les lacs durant la thèse. Les données manquantes ont alors été complétées par les mesures effectuées par l'IRSTEA de Cestas (33) avec un protocole similaire.

L'extraction ascorbate (Anschutz et Deborde, 2016) est une attaque sélective qui permet d'extraire les oxydes et oxy-hydroxydes de fer amorphes, qui sont les plus réactifs (Kostka et Luther, 1994), i.e. ceux qui ont un fort pouvoir oxydant, et les oxy-hydroxydes de manganèse III et IV, qui ont un rôle prépondérant dans les processus de diagénèse précoce. La réduction des oxydes de fer entraîne également la libération du phosphore qui est adsorbé sur ces derniers (Anschutz et al., 1998) : P_{asc} , Fe_{asc} et Mn_{asc} sont ainsi les trois paramètres classiquement mesurés dans la solution d'attaque, qui contient l'acide ascorbique (réducteur des oxydes), du bicarbonate de sodium (qui sert de tampon en maintenant un pH proche de 8) et du citrate de sodium (qui permet la complexation des métaux en solution). Après extraction, une partie de la solution d'attaque est récupérée et diluée avec de l'HCl 0,2M afin

que les métaux restent dissous. Les concentrations de chaque élément sont ensuite déterminées par colorimétrie avec un mélange de réactifs adapté aux conditions de l'échantillon (Anschutz et Deborde, 2016). Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 15% pour les concentrations finales obtenues sur les sédiments et inférieur à 25% pour celles des filtres (MES).

L'extraction HCl 1M (Anschutz et Deborde, 2016) est une attaque plus agressive que la précédente et permet la dissolution acide des métaux. Pour le fer, elle n'est pas sélective et extrait un mélange d'AVS (Acide Volatile Sulphides), de carbonates, d'oxy-hydroxydes de fer amorphes et aussi de métaux argileux inclus dans les argiles. Pour le manganèse, elle permet d'extraire les oxydes et les carbonates. A la suite de la précédente attaque, elle permet de savoir si le phosphore est davantage lié aux phases plus ou moins labiles sans toutefois donner l'intégralité du phosphore lié aux oxydes de fer bien cristallisés. Après l'extraction, une partie de la solution d'attaque est récupérée et diluée avec de l'eau milli-Q. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est inférieur à 15% pour les concentrations finales obtenues pour les sédiments et inférieure à 25% pour celles des filtres.

L'extraction à l'acide sulfurique (H_2SO_4) permet, à la suite des deux premières extractions, d'estimer la part de phosphore associé à la matière organique. Cette extraction a été réalisée sur les MES (donc sur des filtres). Le pourcentage d'erreur de la méthode est élevé compte tenu des faibles quantités restantes après les premières extractions. Ces incertitudes sont discutées lors de la présentation des données (Chapitre 3).

Pour certains échantillons des sédiments des lacs de septembre 2014, une attaque totale tri-acide (acides fluorhydrique, nitrique et chlorhydrique) est réalisée afin d'extraire l'ensemble des éléments contenus dans la phase particulaire. La quantité de phosphore obtenue par cette attaque correspond à la totalité du phosphore contenu dans le sédiment. Par soustraction avec les attaques précédentes, cela permet d'estimer la part de phosphore organique mais également la part du phosphore lié aux oxydes de fer bien cristallisés. Pour le fer et le manganèse, cette attaque permet de connaître les teneurs totales en ces deux éléments dans les sédiments.

D'autres métaux sont extraits par cette attaque tri-acide : Vanadium (V), Chrome (Cr), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Arsenic (As), Strontium (Sr), Molybdène (Mo), Argent (Ag), Cadmium (Cd), Etain (Sn), Antimoine (Sb), Baryum (Ba), Plomb (Pb), Thorium (Th) et Uranium (U). Ils ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma couplé induit (ICP-MS X2 et X7, Thermo Scientific®). La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des ions des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction du rapport masse/charge (m/z). Cet appareil permet une mesure quasi-simultanée des différents isotopes d'un ou plusieurs éléments contenus dans une solution. Le principe d'analyse par ICP-MS quadripolaire comporte quatre étapes : la nébulisation, l'ionisation, la séparation en masse/charge et la détection (Lanceleur, 2011). Une calibration externe à l'aide d'une solution standard multi-élémentaire permet de transformer le nombre de coups enregistrés en concentration. Afin de corriger une éventuelle dérive de sensibilité de l'appareil au cours de l'analyse, un standard et un blanc (HNO_3 ultrex, 1% m/v) sont analysés tous les 5 échantillons.

Le **mercure total** (Hg_T) a été mesuré sur les sédiments secs broyés par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) avec l'appareil Direct Mercury Analyser (DMA 80) et l'appareil Advanced Mercury Analyser (AMA 254). Le **méthylmercure** ($MMHg$) a été déterminé par couplage d'une méthode séparative (la chromatographie en phase gazeuse - GC), avec un détecteur (le spectromètre de masse couplé à un plasma induit - ICPMS). Avant

l'analyse, les sédiments subissent une série de traitements. Les sédiments secs broyés sont ainsi attaqués par une solution de HNO_3 6N pour mettre en solution les espèces mercurielles. Pour réduire le temps d'extraction, cette méthode est assistée par un système micro-ondes (MAE) (Sparr Eskilsson et Björklund, 2000). L'étalonnage de la mesure est effectué par dilution isotopique. Pour cela, une quantité connue de standard isotopiquement enrichi (spike) de l'espèce à doser est ajoutée à l'échantillon (^{201}Hg pour le MMHg) (Clemens, 2011). La dernière étape de traitement est la dérivation. Pour cela, nous ajoutons dans l'échantillon 1 ml de tétraéthylborate de sodium (NaBEt_4) pour convertir les éléments mercuriques en composés volatils non polaires chromatographiables (MMHgEt et Et_2Hg). Puis nous ajoutons de l'isooctane (sous agitation pendant 20 minutes) pour pré-concentrer ces composés, hydrophobes, dans ce solvant, qui est ensuite injecté dans le CG-ICPMS (Clemens, 2011). Le détail des principes et les protocoles complets des analyses de mercure effectuées sur la fraction solide sont donnés en annexe 1.

Chapitre 3. Base de données sur l'ensemble du bassin versant des lacs médocains

Ce chapitre présente l'ensemble des données brutes concernant les paramètres chimiques des eaux superficielles (colonne d'eau, rivières, aquifère et eaux pluviales), la composition et la chimie des sédiments et les paramètres physiques associés à notre site d'étude (mesures in situ, géophysique). Toutes ces données sont discutées par la suite dans les chapitres 4, 5 et 6.

I. Paramètres physiques

1. Mesure des niveaux d'eau sur le bassin versant et présentation des données météorologiques

a. Les lacs

Les niveaux des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin sont relevés quotidiennement par un employé du syndicat communal (Figure 3.1).

Les niveaux d'eau du lac de Carcans-Hourtin varient entre 13,9 m en fin de période d'étiage (octobre et novembre 2014) et 14,6 m NGF en période de recharge (février à mars 2014 et mars à avril 2015) (Figure 3.1). Ce marnage est contrôlé par la quantité de précipitations tombant sur le bassin versant et le lac, l'évaporation directe sur le lac et la gestion de l'écluse de Montaut en aval du lac. Le lac de Carcans-Hourtin se jette dans celui de Lacanau : la hauteur d'eau de ce dernier est donc plus largement impactée par la gestion des écluses de Montaut et de Batejin (en aval du lac de Lacanau). En effet, les niveaux de ce lac varient en 2014 de 13,9 m NGF en période de recharge à 13,2 m NGF à la fin de la période d'étiage. Pour 2015, l'élévation du niveau des eaux est bien moindre et atteint 13,4 m NGF en période de recharge (Figure 3.1).

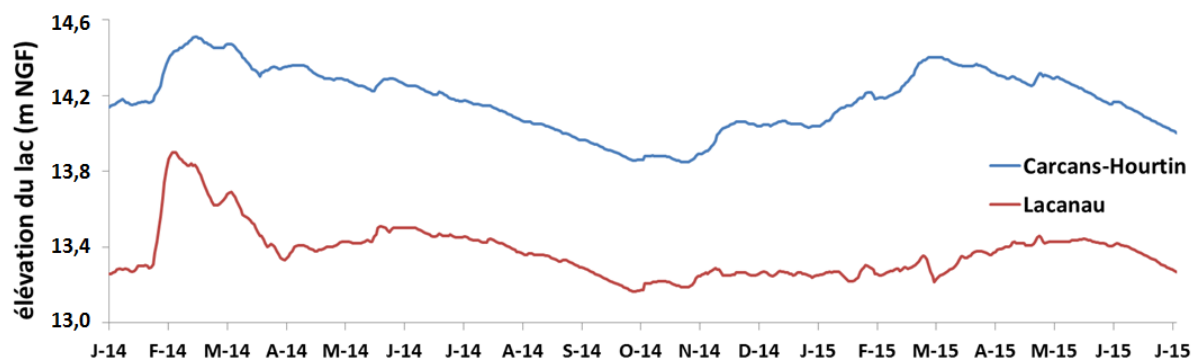


Figure 3. 1 : Elévation des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin de Janvier 2014 à Juillet 2015.

La surélévation des eaux en hiver 2014 provient des gros débits sortant du lac de Carcans-Hourtin, causés par de fortes précipitations (Figure 3.2). Les niveaux du lac de Carcans-Hourtin sont donc plus facilement modulables que ceux de Lacanau.

La différence d'altitude entre les deux lacs est d'environ 1 m, créant ainsi un gradient continu de Carcans-Hourtin vers le lac de Lacanau. Le degré d'ouverture des écluses de sortie des lacs est géré chaque jour, permettant ainsi des variations régulières du niveau d'eau des lacs. La différence d'altitude entre les deux lacs est entretenue durant les périodes d'étiage par la fermeture des écluses. Le vent impacte également les niveaux mesurés à la sortie sud des lacs : en effet, des journées de forts vents de nord peuvent entraîner une surélévation des eaux au sud des lacs et donc au niveau des écluses. Ce phénomène, toutefois non mesuré, peut expliquer en partie les variations centimétriques régulières visibles sur les chroniques du niveau des lacs (Figure 3.1).

b. Les pluies

Les précipitations sont plus importantes durant l'année 2014, avec un cumul de 994 mm et des pluies principalement concentrées de janvier à mars (400 mm). Durant l'année 2015, seulement 638 mm de pluie sont parvenus au bassin versant. Cette différence met en évidence la variabilité météorologique existant sur la zone d'étude et son impact sur le niveau des lacs. En effet, les fortes précipitations du début de l'année 2014 correspondent à un niveau élevé des lacs (Figure 3.1).

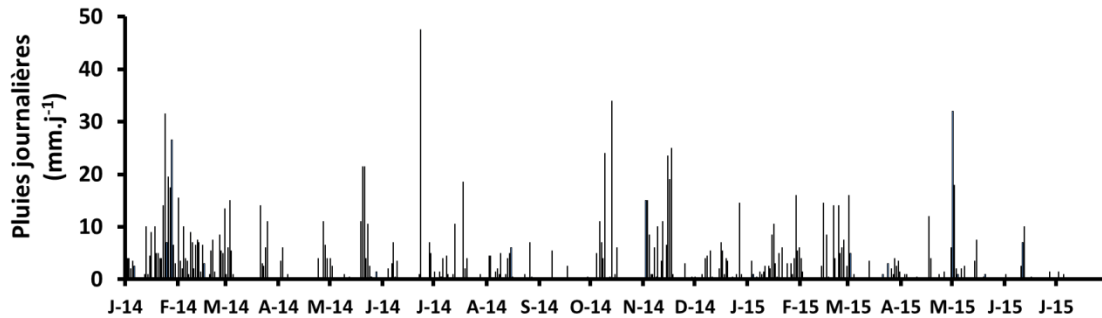


Figure 3. 2 : Précipitations journalières de janvier 2014 à juillet 2015 mesurées aux Matouneyres, près de Carcans.

c. Le vent

La dynamique du vent à 10 m du sol montre que les lacs sont soumis à des vents moyens avoisinant 12 km.h^{-1} (Figure 3.3). En dehors de la période estivale (juin à septembre), ces vents moyens atteignent fréquemment des valeurs dépassant 20 km.h^{-1} , avec des rafales maximales d'une valeur moyenne de 39 km.h^{-1} et atteignant jusqu'à 100 km.h^{-1} en plein hiver (Figure 3.3).

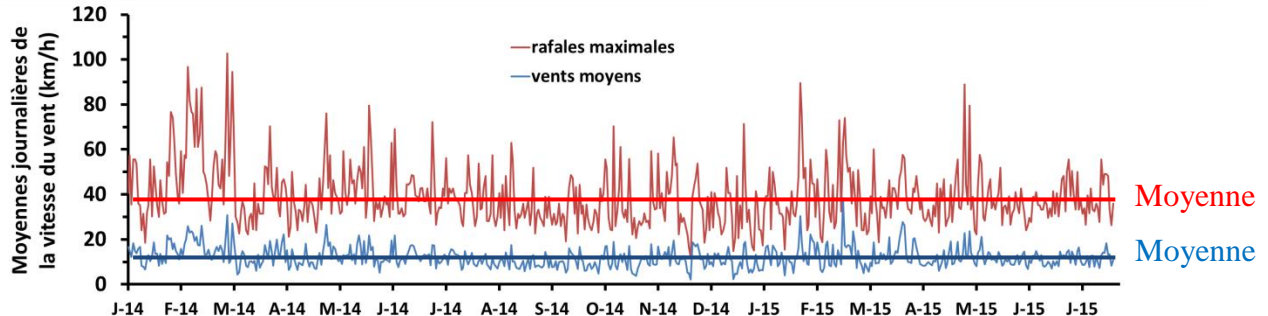


Figure 3. 3 : Moyennes journalières de la vitesse du vent et rafales maximales, mesurées à 10 m du sol à la station de Mérignac entre janvier 2014 et juillet 2015.

d. L'ensoleillement

Les durées hivernales d'ensoleillement sont faibles, avec moins de 3 h/j d'ensoleillement (Figure 3.4). Les valeurs maximales sont observées en été, avec une moyenne de plus de 10 h/j d'ensoleillement. Les énergies solaires transmises durant ces périodes suivent la même tendance que les durées d'ensoleillement. Pour les deux années, elles passent d'un minimum hivernal de $200 \text{ W/m}^2/\text{j}$ à une valeur maximale de $800 \text{ W/m}^2/\text{j}$ durant les mois de juin et de juillet. L'année 2015 se distingue toutefois de 2014 par des énergies solaires transmises journalières plus faibles durant les mois de février, mars et avril 2015 (inférieures à $200 \text{ W/m}^2/\text{j}$; Figure 3.4).

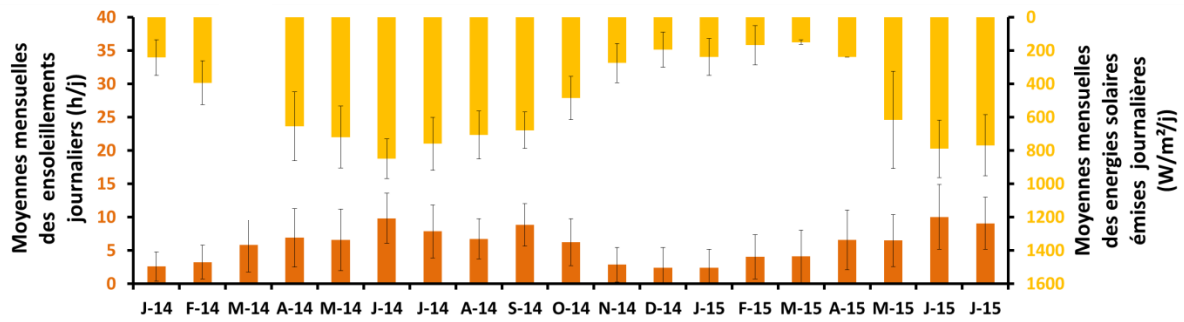


Figure 3. 4 : Moyennes mensuelles des durées d'ensoleillement et des énergies solaires émises journalières mesurées à la station météorologique de Mérignac de janvier 2014 à juillet 2015. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types. L'ensoleillement journalier est calculé sur 24h, de 6h à 6h.

e. Les rivières et les canaux

Le débit de la Matouse est mesuré en continu par le syndicat intercommunal des lacs médocains à partir du suivi en continu de la hauteur d'eau. Malheureusement, suite à un incident technique, ce suivi est interrompu depuis février 2015. Toutefois, la poursuite du suivi a été assurée à partir de mars 2015 par l'installation d'un CeraDiver dans le lit de la rivière. Converties en hauteur d'eau sur l'échelle limnométrique (Figure 3.5), les données du capteur permettent de calculer les débits à l'aide de la courbe de tarage (Figure 2.8).

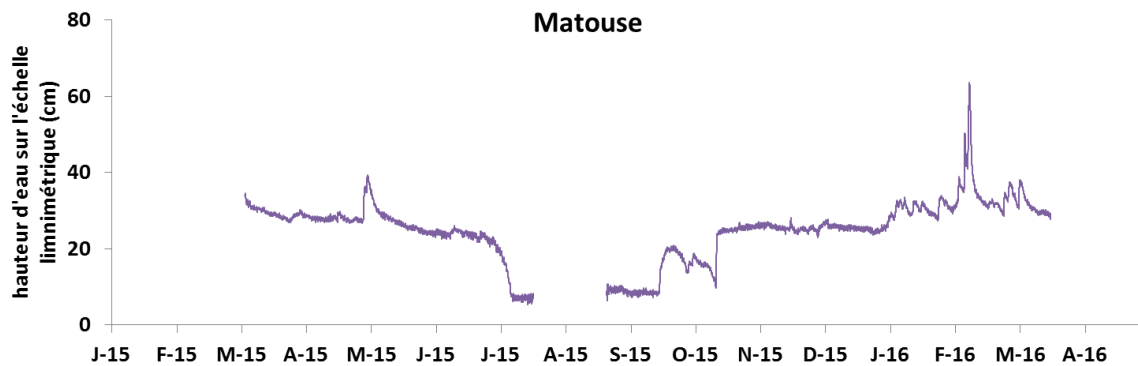


Figure 3. 5 : Mesure en continu de la hauteur d'eau de la Matouse de février 2015 à mars 2016.

Les débits des crastes sont calculés à partir de mesures de la hauteur d'eau et de coefficients de corrélation entre chaque cours d'eau et la Matouse (Tableau 3.1). Des mesures complémentaires ont été réalisées afin d'affiner la détermination de ces coefficients. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs fournies par la DIREN, le BRGM et le LGPA de l'université de Bordeaux 3 (Tableau 3.1).

Nos mesures sont concentrées sur les crastes montrant les plus forts débits et où peu de mesures avaient été réalisées. Les plus forts débits sont mesurés sur la craste de Caupos, qui se jette dans le lac de Lacanau. Cette craste présente donc le plus fort coefficient de corrélation (14,31 ; Tableau 3.1).

Les mesures de hauteur d'eau dans les crastes montrent des réponses d'ampleur différente face à un épisode de pluie (Figure 3.6). En effet, si les tendances générales sont les mêmes (élévation du niveau d'eau pendant l'épisode pluvieux de mai 2015 par exemple), la sensibilité de la réponse diffère légèrement selon les cours d'eau.

Tableau 3. 1 : Mesures de débit normalisées aux débits de la Matouse pour l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs médocains. Les coefficients de corrélation moyens sont indiqués avec l'écart type correspondant. Les mesures réalisées par la DIREN (gris), le BRGM (jaune), le LGPA (vert) et dans le cadre de cette thèse (orange) sont indiquées.

Craste	Matouse	Lupian + Caillava	Garroueyre	Pipeyrous	Queytive	Lambrusse	Pont des tables	Planquehaute	Berle	Caupos
Coefficient de corrélation moyen	1	9,09	3,84	3,49	4,49	8,95	5,78	1,36	9,75	14,31
Ecart types	0	1,58	0,98	0,53	0,89	2,35	0,43	0,35	1,40	2,75
Coefficients de corrélation mesurés		8,60	4,00	3,55	4,98	8,44	6,28	1,35	12,03	12,67
		10,23	4,50	4,20	4,76	9,24	5,23	0,93	8,30	12,82
		11,54	5,26	2,55	5,18	11,77	5,83	1,79	10,33	15,26
		7,30	4,12	3,57	5,29	12,17			10,21	19,25
		7,79	2,72	3,57	5,55	11,29			9,82	11,57
			2,45		2,49	6,92			7,79	
					3,42	8,84				
					3,40	10,08				
					5,30	12,25				
					5,11	10,90				
					4,39	5,17				
					5,18	4,85				
					3,80	7,17				
					4,04	7,78				
						7,32				

Réalisation	légende
DIREN	
BRGM	
LGPA (Bx 3)	
Thèse	

Ces différences peuvent s'expliquer par la variabilité des morphologies du lit de chaque craste. Ainsi, la rivière Caupos, qui présente un lit très encaissé, montre la plus forte sensibilité aux épisodes pluvieux, avec des augmentations de la hauteur d'eau d'environ 30 cm en avril et mai 2015 (Figure 3.6). Pour les mêmes épisodes de pluie, la plupart des autres crastes montre des réponses plus modérées (environ 10 cm), voire absentes en avril 2015 (Figure 3.6). La craste de Lupian + Caillava se distingue, avec une forte élévation du niveau d'eau en mai 2015 (environ 50 cm). Située en aval de zones agricoles, cette craste est probablement impactée par les activités de gestion de l'eau sur les parcelles.

D'une manière générale, les réponses aux épisodes pluvieux sont similaires sur les différentes crastes et il est donc possible de calculer correctement les débits à partir des mesures de hauteur d'eau de la Matouse, tout en contrôlant la pertinence de ces calculs par des mesures locales des niveaux d'eau. Toutefois, les crastes de Garroueyre et de la Matouse sont à sec en été (Figure 3.6). Durant cette période, bien que les autres crastes soient encore en eau, les débits sont tellement faibles que l'erreur induite sur le calcul des débits est négligeable.

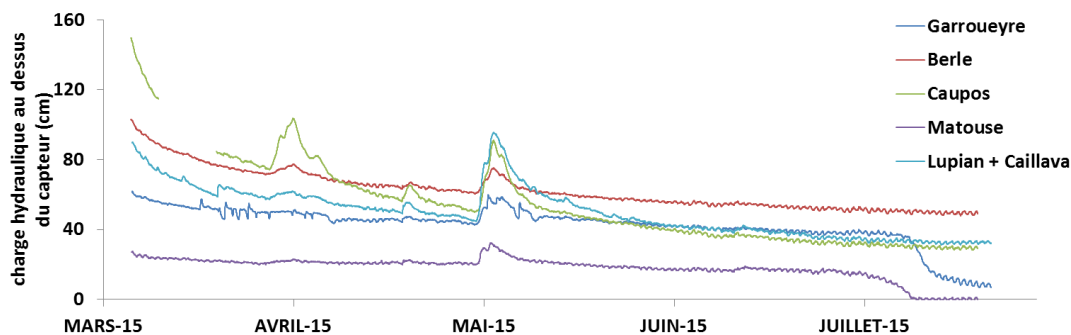


Figure 3. 6 : Mesures en continu de la hauteur d'eau des principales crastes du bassin versant des deux lacs entre mars et juillet 2015.

Le résumé des débits de chacune des crastes (Tableau 3.2) indique que les moyennes des débits sont largement supérieures aux médianes. Ceci indique la très forte réactivité du système avec des débits maximum très importants (plus de 2 millions de m³ par jour pour Caupos ; Tableau 3.2) mais très transitoires.

Tableau 3. 2 : Caractéristiques des débits mesurés en 2014 pour la Matouse et calculés pour les autres crastes se jetant dans les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin.

Débit de 2014	Total annuel (m ³ /an)	Moyenne (m ³ /j)	Médiane (m ³ /j)	Minimum (m ³ /j)	Maximum (m ³ /j)
Matouse	2 773 274	7 598	1 382	0	146 880
Caillava + Lupian	25 209 057	69 066	12 566	0	1 335 139
Garroueyre	10 649 371	29 176	5 308	0	564 019
Pipeyrous	9 678 725	26 517	4 825	0	512 611
Queytive	12 451 999	34 115	6 207	0	659 491
Lambrusse	24 820 799	68 002	12 372	0	1 314 576
Pont des tables	16 029 522	43 916	7 990	0	848 966
Planquehaute	3 771 652	10 333	1 880	0	199 757
Berle	27 039 418	74 081	13 478	0	1 432 080
Caupos	39 685 546	108 728	19 782	0	2 101 853

f. La nappe Plio-Quaternaire

Les mesures continues (Figure 3.7 ; annexe 6) et ponctuelles (Figure 3.8) permettent d'accéder aux niveaux de la nappe Plio-Quaternaire sur l'ensemble du bassin versant des lacs médocains. Les mesures continues permettent de calculer finement les flux souterrains vers les lacs. Les données ponctuelles, couvrant plus largement la zone, permettent de valider la géométrie de la nappe superficielle.

Les mesures en continu réalisées à l'est des lacs montrent une variation annuelle de 1,5 m du niveau de l'eau entre les périodes hivernales (février à mars 2014 et 2015) et la fin de la période d'étiage (octobre et novembre 2014) (Figure 3.7). De rapides variations apparaissent en réponse aux événements pluvieux. La rapidité de ces variations s'explique par la faible profondeur (0,5 à 1,5 m) de la nappe d'eau par rapport au sol. Les niveaux de la nappe pour l'année 2014 sont supérieurs d'environ 30 cm par rapport à 2015, aussi bien en période de recharge qu'en période d'étiage. Les hauteurs d'eau de chaque point suivi se situent dans les intervalles données par les cartes hydrogéologiques proposées par Milcent (1963) et le BRGM. Les mesures ponctuelles réalisées sur les puits du bassin versant montrent les mêmes variations, avec des valeurs qui suivent la piézométrie générale (Figure 3.8).

A l'ouest du lac de Lacanau, les variations annuelles de la nappe sont d'environ 0,5 m entre la période de recharge (février à mars 2014 et 2015) et la période d'étiage (octobre à novembre 2014) (Figure 3.8). Un écart moyen de 30 cm est également visible entre les niveaux de 2014 et 2015 (14,5 m NGF et 14,2 m NGF respectivement). Les variations rapides du niveau d'eau observables sur les chroniques à l'est du lac ne se retrouvent pas sur les chroniques de l'ouest.

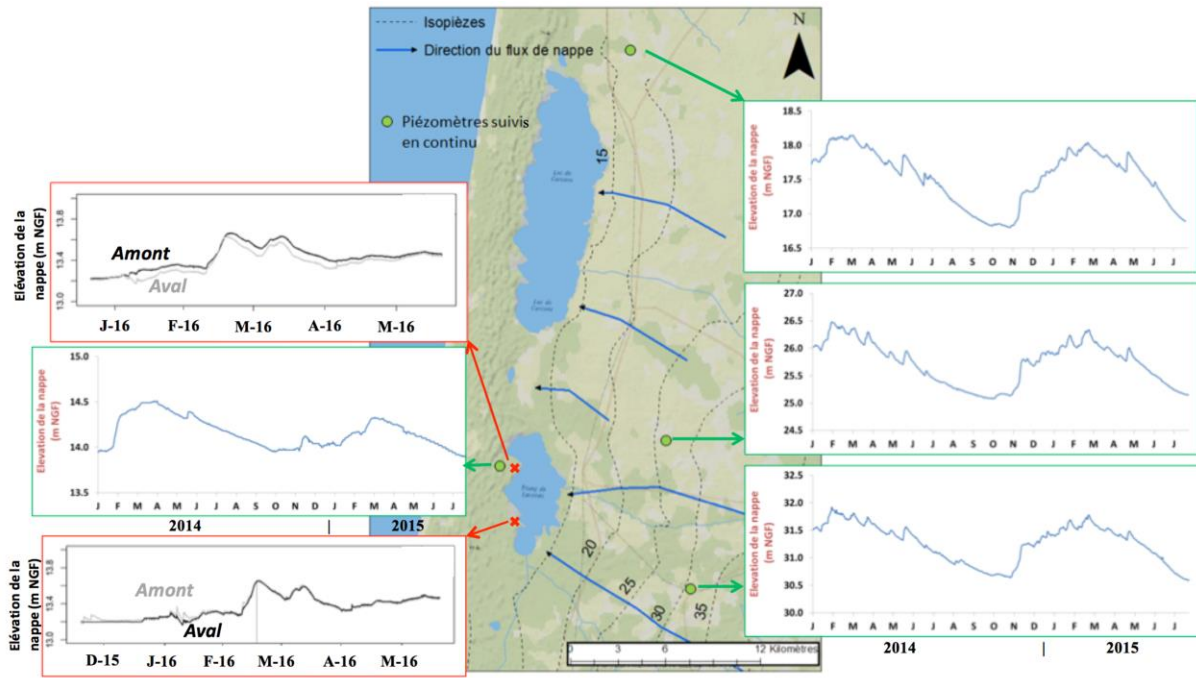


Figure 3. 7 : Niveaux d'eau de la nappe Plio-Quaternaire (exprimé en m NGF) mesurés en continu entre 2014 et 2016.

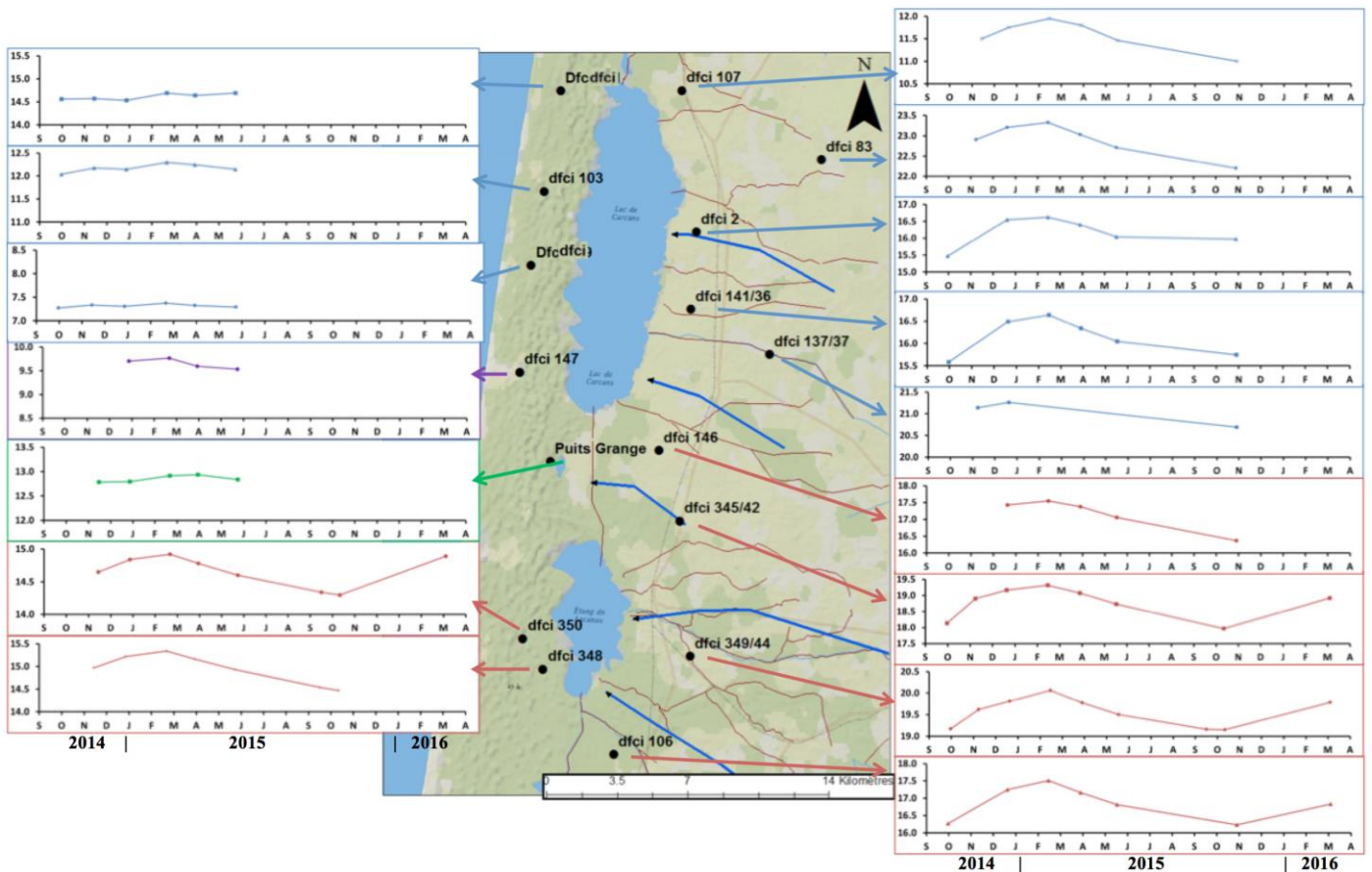


Figure 3. 8 : Niveaux d'eau de la nappe Plio-Quaternaire (exprimés en m NGF) mesurés ponctuellement entre 2014 et 2016. Les piézomètres du bassin versants de Lacanau sont en rouge, ceux du bassin versant de Carcans-Hourtin sont en bleu. Les points « dpci 147 » et « Puits Grange » sont différenciés en raison de leurs caractéristiques chimiques (Chapitre 3, II).

En effet, la nature plus profonde de la nappe (contexte dunaire) rend les variations plus progressives. Les mesures ponctuelles réalisées à l'ouest du lac de Lacanau (DFCI 350 et 348) montrent des variations annuelles de 0,5 à 1 m tout comme les mesures en continu (Figure 3.8). L'ensemble de ces mesures met en évidence la présence d'un dôme piézométrique entre le lac de Lacanau et l'océan, avec des niveaux de nappe supérieurs aux niveaux du lac et de l'océan (entre 14,5 et 15,5 m NGF, contre 0 m NGF pour l'océan et entre 13,2 et 13,9 m NGF pour le lac). Les mesures ponctuelles réalisées à l'ouest du lac de Carcans-Hourtin montrent des cotes d'eau inférieures au niveau du lac (entre 7,3 et 14,6 m NGF pour un niveau du lac entre 13,8 et 14,6 m NGF). Les mesures ponctuelles réalisées à l'ouest du lac de Carcans-Hourtin sont malheureusement trop éloignées du lac pour donner les mêmes informations. En effet les cotes de l'eau à l'ouest du lac de Carcans-Hourtin sont inférieures au niveau du lac lui-même. Contrairement aux piézomètres à l'ouest du lac de Lacanau, ces derniers se situent à l'ouest des dunes les plus hautes qui bordent le lac de Carcans-Hourtin. Compte tenu de la hauteur de la dune à ce niveau, aucun piézomètre n'a pu être installé à proximité du lac.

Les mesures réalisées en bordure de lac entre décembre 2015 et mai 2016 montrent que les niveaux d'eau dans les piézomètres augmentent de la même manière à proximité directe (aval) et en retrait (amont) du lac. Dans la partie nord du lac de Lacanau, les pôles amont et aval sont confondus en période de forte élévation des niveaux (février 2016) mais également durant le mois de mai 2016. Une différence d'environ 10 cm est observable sur le reste de la chronique. Dans la partie sud, l'écart est bien moindre et le décrochage entre l'amont et l'aval n'apparaît que transitoirement en décembre 2015 et en janvier 2016 (Figure 3.7).

2. Résultats des sondes à oxygène et température in situ

Les deux lacs présentent des valeurs de températures de l'eau identiques. Les températures de surface varient saisonnièrement, avec un minima d'environ 5°C en période hivernale (février 2015) à des maxima pouvant atteindre 26°C en été (août 2014 et juillet 2015). Les valeurs de fond sont généralement identiques à celles de surface. Durant certaines courtes périodes (quelques jours), les valeurs de fond sont inférieures à celles de surface, avec des écarts compris en 0 et 5°C. C'est le cas en juillet 2014, septembre 2014 et avril 2015 (Figure 3.9).

Les teneurs en DO à la surface des deux lacs, mesurées d'avril 2014 à mars 2015 pour Carcans-Hourtin et de juillet 2014 à décembre 2014 pour Lacanau, sont toujours proches de la saturation, sauf à la fin du mois d'août 2014 pour le lac de Lacanau. Des sursaturations (valeurs > 100%) en DO sont visibles pour le lac de Carcans-Hourtin entre mai et septembre 2014. En surface, les valeurs oscillent chaque jour d'une amplitude de 3 à 5% à Carcans-Hourtin et de 5 à 10% à Lacanau entre le jour et la nuit. Ces oscillations existent mais sont moins nettes pour les valeurs de fond (Figure 3.9).

Les sondes de fond montrent des baisses très nettes de la teneur en DO. Ces baisses, plus ou moins importantes (jusqu'à 30% de DO à Carcans-Hourtin et 0% à Lacanau), apparaissent lorsque les températures sont supérieures à 15°C mais également durant les périodes où les températures de surface et de fond diffèrent. Aucune baisse de la saturation en oxygène n'est décelable au fond durant la période hivernale entre novembre 2014 et mars 2015 (Figure 3.9).

Les baisses de la teneur en DO dans les eaux de fond sont plus fortes pour le lac de Lacanau (anoxie atteinte) que pour le lac de Carcans-Hourtin (minimum de 30% en avril 2015) (Figure 3.9).

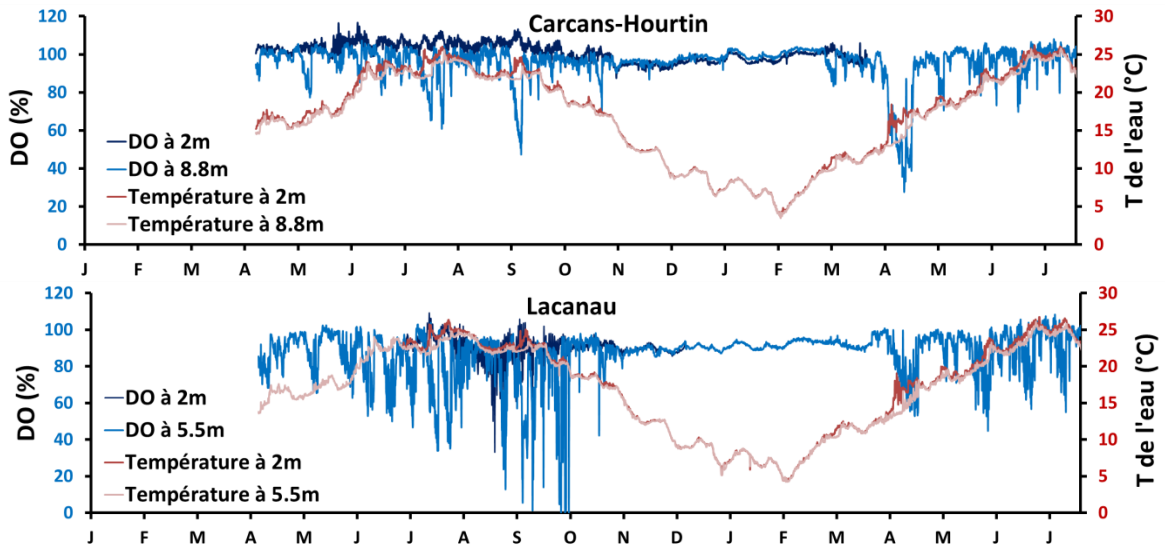


Figure 3. 9 : Evolution de la saturation en oxygène (DO) et de la température (T°C) à la surface et au fond de la zone la plus profonde des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin de mars 2014 à juillet 2015.

3. Résultats des investigations géophysiques

Les investigations géophysiques réalisées durant l'année 2013, permettant de définir la relation entre l'aquifère Plio-Quaternaire et l'océan, sont retranscrites en annexe 12 sous la forme de l'article de Buquet et al. (2016). Une partie de ces données est discutée directement dans le chapitre 4. Les investigations de géoradar réalisées en octobre 2015 et mars 2016 à l'ouest du lac de Lacanau permettent de compléter les données piézométriques à l'ouest des lacs. Les profils obtenus (Figure 3.10) sont corrigés de la topographie, qui apparaît comme la première interface des profils.

Le calage de la permittivité relative a été réalisé à proximité du piézomètre DFCI 350 afin de connaître la profondeur de la nappe par rapport au sol. La permittivité est fixée à 3,11 pour les deux dates ; cette valeur correspond à une vitesse de propagation des ondes électromagnétiques de 0,170 m/ns. Afin de faciliter la lecture des données, une moyenne mobile est appliquée sur chaque profil, permettant ainsi de faire ressortir les structures horizontales, comme la surface piézométrique. Cette dernière est également pointée automatiquement par le logiciel de traitement par un trait noir (Figure 3.10). Au moment des basses eaux (octobre 2015) et des hautes eaux (mars 2016), la pente de la nappe est dirigée vers le lac, avec des niveaux amont (13,81 m NGF en octobre 2015 et 14,66 m NGF en mars 2016) plus importants que les niveaux du lac (13,16 m NGF en octobre 2015 et 13,43 m NGF en mars 2016) (Figure 3.10). Cependant, les mesures sous la dune d'octobre 2015 montrent que la nappe forme une cuvette. Ce résultat correspond à un défaut de traitement des profils. En effet, il y a un défaut de calage entre la roue codeuse de l'appareil et les relevés topographiques réalisés, entraînant ainsi une forte erreur sur la cote piézométrique. Cette erreur est amplifiée pour de fortes variations de la topographie. Cette cuvette ne correspond donc pas à une réalité de terrain. De ce fait, aucune mesure n'a été reconduite en mars 2016 sur cette partie du profil.

En complétant les altitudes de la nappe obtenues sur les profils radar avec celles mesurées dans les puits DFCI 350 et 337 situés à l'ouest (le 337 étant le plus proche de l'océan), la présence d'un dôme piézométrique est mise en évidence. En effet, l'altitude maximale mesurée est atteinte pour le puits DFCI 350 (14,96 m NGF en octobre 2016) ou l'extrémité ouest du profil radar (14,66 m NGF en mars 2016), tandis que le puits DFCI 337 indique une altitude de la nappe à 12 m NGF en décembre 2014 (Figure 3.11). La variabilité de la hauteur de la nappe étant d'environ 30 cm entre les années 2014 et 2015 (Figure 3.7 et 3.8, pages 87 et 88), il y a donc formation d'un dôme piézométrique par recharge en eau pluviale sur le

massif dunaire, isolant ainsi le lac de l'océan. Il est possible que ce dôme n'apparaisse pas pour les années les moins pluvieuses. Toutefois, il fut maintenu en 2015 alors que la pluviométrie n'était que de 638 mm.

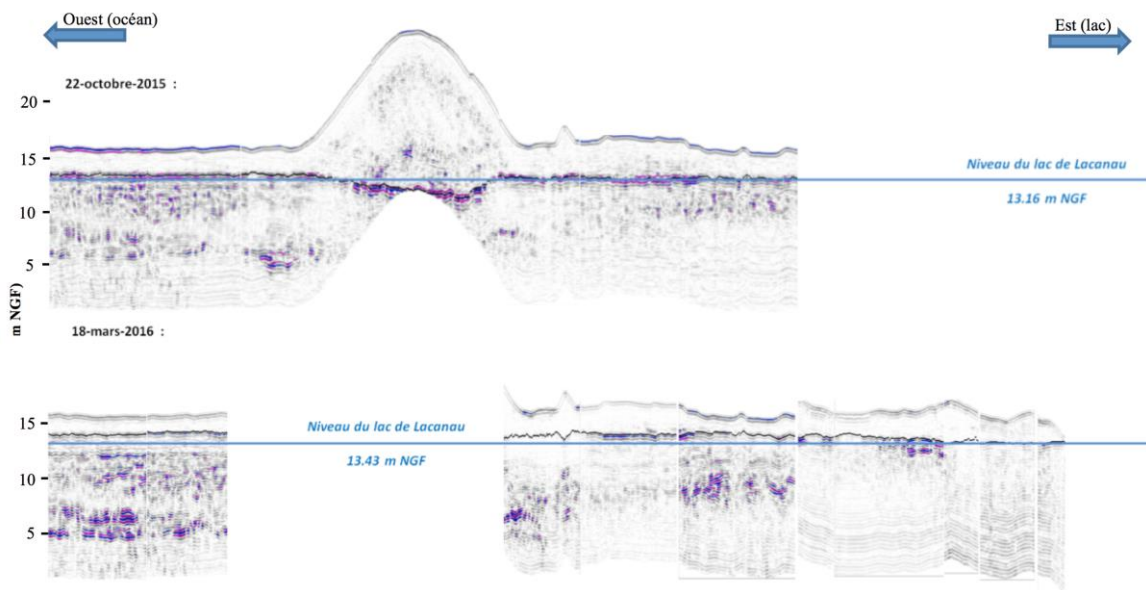


Figure 3. 10 : Profils GPR réalisés le 22 octobre 2015 et le 18 mars 2016 à l'ouest du lac de Lacanau. Le trait bleu indique l'altitude du lac de Lacanau pour chaque date.

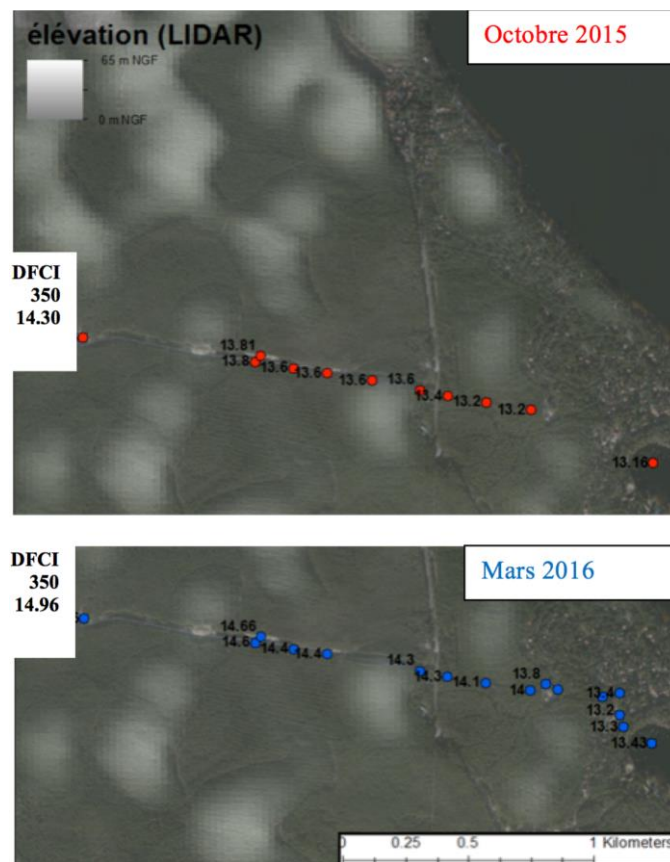


Figure 3. 11 : Cotes piézométriques de la nappe superficielle obtenues par interprétation des profils GPR à l'ouest du lac de Lacanau

II. Chimie des eaux superficielles

1. Colonne d'eau des lacs

Les données issues des 17 campagnes de mesures réalisées (annexe 2 et 3) sont présentées de différentes manières afin de considérer les variations spatiales horizontales, verticales et temporelles de la chimie des eaux. La distribution des valeurs de surface des différents paramètres est tout d'abord présentée sous forme de cartes pour deux campagnes contrastées : mars 2014 et août 2014 (Figure 3.12 à 3.20). En effet, la période de mars 2014 correspond à une période de recharge pour les lacs, tandis que les flux superficiels sont négligeables pour la période d'août 2014 (les flux superficiels sont présentés dans la partie I du chapitre 4). Cette représentation permet de visualiser d'éventuelles différences à l'échelle de la surface du lac. Les profils verticaux obtenus dans les zones les plus profondes des lacs sont ensuite montrés pour 4 campagnes (représentatives des 4 saisons de 2014) (Figures 3.22, 3.23 et 3.24). Ces profils permettent d'évaluer l'homogénéité (ou la stratification) de la colonne d'eau. Enfin, des chroniques temporelles montrent l'évolution saisonnière des paramètres mesurés, à partir des valeurs moyennes représentatives (1) des lacs et (2) des mesures de bordures (Figure 3.25, 3.26, 3.27).

a. Hétérogénéité spatiale des paramètres biogéochimiques

i. Paramètres physico-chimiques

Les cartes de zonation horizontale indiquent que les valeurs de conductivité sont hétérogènes sur l'ensemble des deux lacs pour mars 2014 (Figure 3.12 a). Les valeurs varient de 228 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 272 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le lac de Lacanau, les extrêmes étant mesurés dans la partie est du lac. Pour Carcans-Hourtin, les valeurs sont comprises entre 265 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et 287 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En août, la répartition des conductivités dans les lacs est plus homogène, avec des valeurs proches de 300 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour Carcans-Hourtin et de 250 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour Lacanau (Figure 3.12 a).

Les températures des deux lacs sont plus froides en mars qu'en août (Figure 3.12 b). Une distinction est-ouest est observable en mars pour le lac de Carcans-Hourtin, avec des températures globalement plus élevées (autour de 13°C) à l'est qu'à l'ouest (11°C). Pour Lacanau, les valeurs du mois de mars sont semblables des deux côtés (autour de 13°C). En août, l'inverse se produit avec des eaux plus fraîches du côté est (20 - 21°C) que du côté ouest (22 - 23°C) pour les deux lacs (Figure 3.12 b).

Les teneurs en DO sont proches de 100% dans les deux lacs (Figure 3.13 a). Les valeurs du mois de mars vont de 92% à 107% pour Carcans-Hourtin et de 98% à 107% à Lacanau. En août, elles sont comprises entre 95% et 113% à Carcans-Hourtin et entre 96% et 101% à Lacanau (Figure 3.13 a).

Les valeurs de pH du mois de mars varient de 6,85 à 7,57 sur le lac de Carcans-Hourtin et de 7,01 à 7,21 sur le lac de Lacanau (Figure 3.13 b). Dans les deux cas, les valeurs les plus faibles se situent dans la partie est. Durant la saison estivale, les valeurs de pH du lac de Carcans-Hourtin sont comprises entre 7,66 et 8,16 et celles de Lacanau entre 7,46 et 8,11. La zonation ouest-est est absente, avec toutefois une valeur minimale (7,46) observée dans la partie est du lac de Lacanau (Figure 3.13 b).

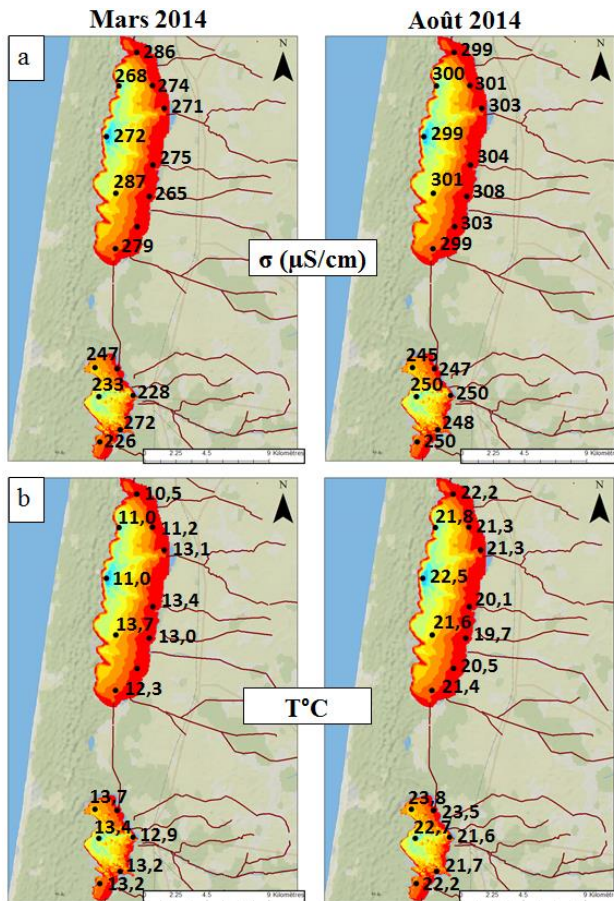


Figure 3.12 : Cartes de la conductivité (a) et de la température (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

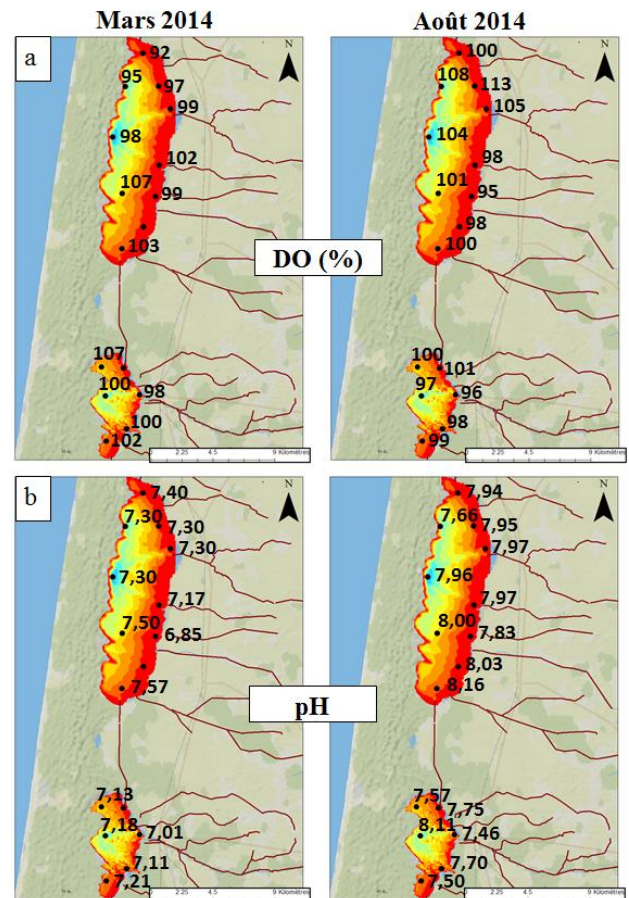


Figure 3.13 : Cartes de la saturation en oxygène dissous (a) et du pH (b) mesurés dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

ii. Sels nutritifs et éléments associés

En mars, les concentrations en nitrate varient de 19,2 à 81,7 μM dans le lac de Carcans-Hourtin, avec des maxima à l'est (61,6 et 81,7 μM) (Figure 3.14 a). Dans le lac de Lacanau, les valeurs sont plus homogènes, allant de 17 à 25 μM . La valeur la plus forte est également mesurée dans la partie est (Figure 3.14 a). Durant le mois d'août, les valeurs dans le lac de Carcans-Hourtin sont comprises entre 11,2 et 19,2 μM , tandis que celles de Lacanau sont comprises entre 0,8 et 2,1 μM . En période estivale, il n'y a pas de distinction observable entre l'est et l'ouest (Figure 3.14 a).

Les teneurs en nitrites sont très faibles (Figure 3.14 b). En mars, les concentrations vont de 0,1 à 0,3 μM dans les deux lacs. Les valeurs sont sous la limite de détection en été (Figure 3.14 b).

Les teneurs en ammonium sont assez variables sur les deux lacs durant la période hivernale (Figure 3.15 a), avec des valeurs plus importantes à l'ouest et dans les zones les plus profondes. Les concentrations sont comprises entre 7,8 et 13,8 μM pour Carcans-Hourtin et entre 6,8 et 6,9 μM pour Lacanau (Figure 3.15 a). Dans les parties est, les teneurs varient de 3,5 à 8,4 μM à Carcans-Hourtin et de 4,0 à 4,8 μM à Lacanau. Ces écarts traduisent les différences entre est et ouest (Figure 3.15 a). En été, les valeurs à Carcans-Hourtin sont plus

importantes dans la partie ouest (2,2 à 4,7 μM) que dans la partie est (1,1 à 3,3 μM). Pour le lac de Lacanau, les valeurs sont très faibles ($< 1 \mu\text{M}$) sur toute la surface du lac (Figure 3.15 a).

En mars, les concentrations en Si_d sont comprises entre 34 et 101 μM à Carcans-Hourtin et entre 72 et 80 μM à Lacanau (Figure 3.15 b). Les valeurs les plus fortes sont localisées à l'est des lacs. Les valeurs de la partie ouest de Carcans-Hourtin sont entre 34 et 44 μM , alors que les valeurs mesurées du côté est atteignent 101 μM . Pour Lacanau, la différence est moins marquée, avec des valeurs comprises entre 72 et 74 μM dans la partie ouest, contre 80 μM au maximum dans la partie est (Figure 3.15 b). En août, les concentrations en Si_d de Carcans-Hourtin varient entre 3 et 6 μM et celles de Lacanau entre 2 et 3 μM , sans différence notable entre l'est et l'ouest (Figure 3.15 b).

Les teneurs en DIP suivent les mêmes tendances que les teneurs en nitrites : les valeurs sont très faibles en août 2014 ($< 0,05 \mu\text{M}$) et varient entre 0,03 et 0,16 μM en mars dans les deux lacs (Figure 3.16 a).

En mars, les teneurs en DOP sont comprises entre 0 et 0,8 μM dans le lac de Carcans-Hourtin et entre 0,09 et 0,14 μM dans le lac de Lacanau (Figure 3.16 b). Une forte valeur de 2 μM est mesurée à l'est du lac de Carcans-Hourtin. En août, les hétérogénéités sont très fortes : les valeurs varient de 0 à 11,5 μM à Carcans-Hourtin et de 0,1 à 10,1 μM à Lacanau. Les maxima du mois d'août sont prélevés dans la partie ouest des deux lacs (Figure 3.16 b).

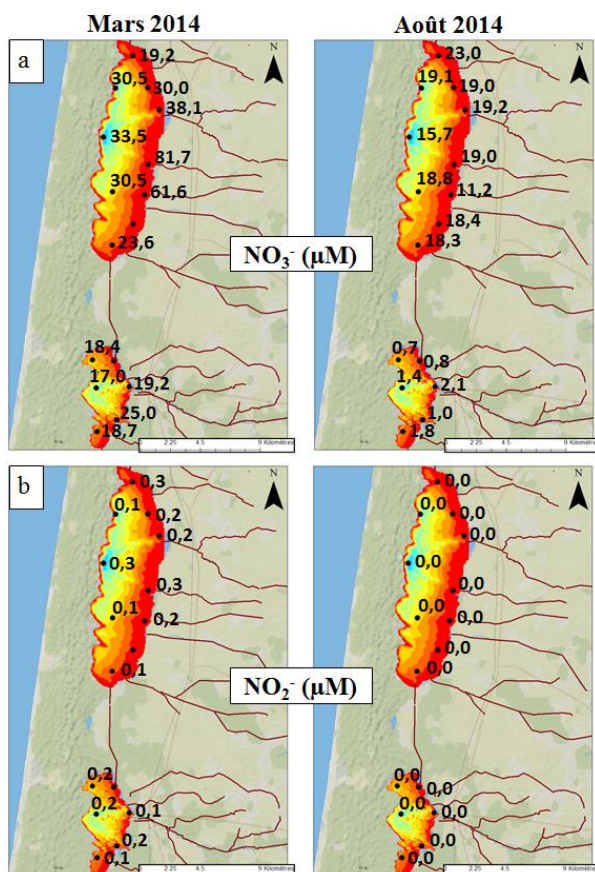


Figure 3. 14 : Cartes des concentrations en nitrate (a) et en nitrite (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

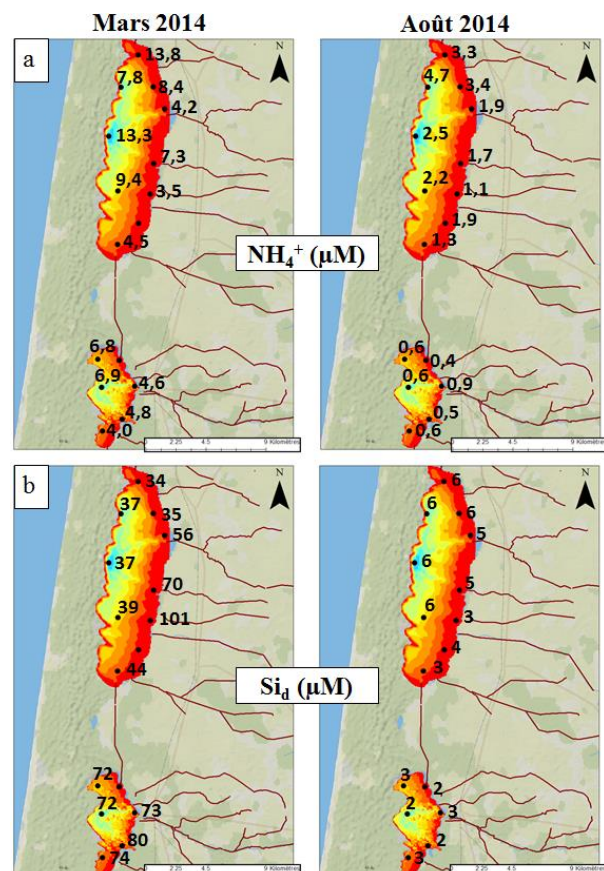


Figure 3. 15 : Cartes des concentrations en ammonium (a) et en silice dissoute (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

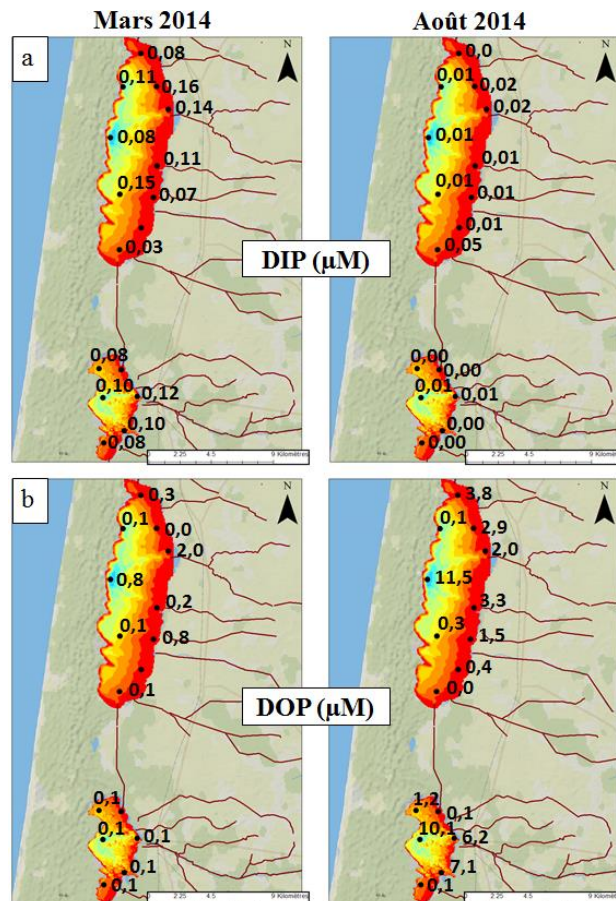


Figure 3. 16 : Cartes des concentrations en DIP (a) et en DOP (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

La répartition des concentrations en Fe_d est similaire à celle de la silice. En mars, les valeurs sont comprises entre 2,2 et 9,4 μM à Carcans-Hourtin et entre 5,7 et 7 μM à Lacanau (Figure 3.17 a). Pour Carcans-Hourtin, les valeurs maximales sont localisées dans la partie est du lac (valeurs jusqu'à 9,4 μM), tandis que les valeurs de la partie ouest se situent entre 2,2 et 3,3 μM . Pour Lacanau, aucune différence n'apparaît entre les parties est et ouest. En août, les valeurs de Carcans-Hourtin varient entre 0,5 et 0,7 μM et celles de Lacanau entre 4,5 et 5,9 μM , sans différence entre l'est et l'ouest (Figure 3.17 a).

Les valeurs de Mn_d sont toujours comprises entre 1,1 et 2,8 μM quels que soient le lac et la saison, sans différence notable entre les côtes est et ouest (Figure 3.17 b).

En mars, les valeurs de sulfate sont comprises entre 259 et 357 μM dans le lac de Carcans-Hourtin et entre 187 et 216 μM pour le lac de Lacanau (Figure 3.18). A Carcans-Hourtin, les concentrations sont particulièrement variables dans la partie est (259 à 357 μM). A Lacanau, les valeurs de la partie est sont plus faibles (187 à 194 μM) que celles de la partie ouest (201 à 218 μM) (Figure 3.18). En août, les concentrations en sulfate sont plus homogènes, avec des valeurs autour de 360 μM pour le lac de Carcans-Hourtin et de 250 μM pour le lac de Lacanau (Figure 3.18).

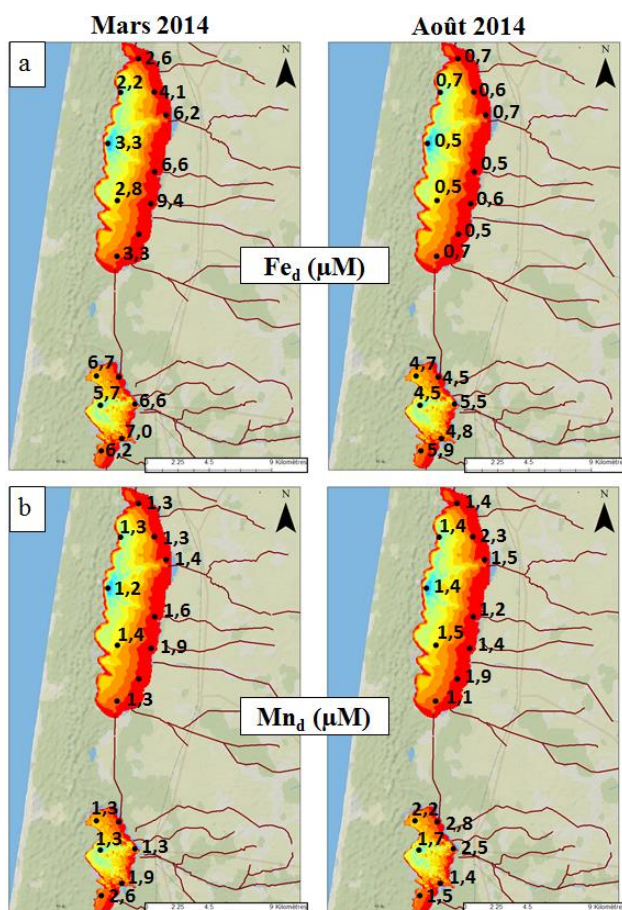


Figure 3. 17 : Cartes des concentrations en fer dissous (a) et en manganèse dissous (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

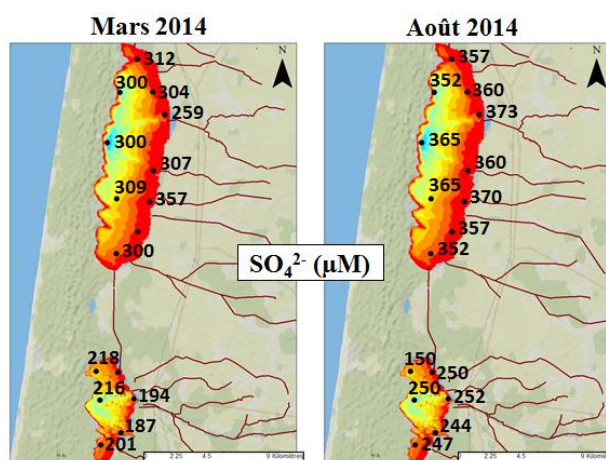


Figure 3. 18 : Cartes des concentrations en sulfate mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

iii. Paramètres du carbone

En mars, les données d'alcalinité montrent des valeurs maximales dans la partie ouest des deux lacs (autour de $0,370 \text{ meq.l}^{-1}$ pour Carcans-Hourtin et $0,270 \text{ meq.l}^{-1}$ pour Lacanau) (Figure 3.19 a). Des valeurs plus faibles sont retrouvées dans la partie est ($0,220$ et $0,292 \text{ meq.l}^{-1}$ à Carcans-Hourtin ; $0,257 \text{ meq.l}^{-1}$ à Lacanau). En été, les valeurs de Carcans-Hourtin se situent entre $0,426$ et $0,458 \text{ meq.l}^{-1}$ et celles de Lacanau entre $0,349$ et $0,401 \text{ meq.l}^{-1}$, sans distinction entre l'est et l'ouest (Figure 3.19 a).

En mars, les concentrations en DOC varient de $14,7$ à $20,0 \text{ mg.l}^{-1}$ à Carcans-Hourtin, ces deux extrêmes se situant dans la partie est (Figure 3.19 b). Pour Lacanau, les valeurs sont comprises entre $14,7$ et $16,5 \text{ mg.l}^{-1}$ et aucune distinction n'est visible entre est et ouest du lac (Figure 3.19 b). En août, les concentrations en DOC sont assez homogènes, avec des valeurs comprises entre $16,8$ et $20,5 \text{ mg.l}^{-1}$ pour Carcans-Hourtin et entre $13,2$ et $15,6 \text{ mg.l}^{-1}$ pour Lacanau (Figure 3.19 b).

Pour le mois de mars, les teneurs en méthane varient entre $0,03$ et $0,28 \text{ µM}$ à Carcans-Hourtin et entre $0,07$ et $0,56 \text{ µM}$ à Lacanau (Figure 3.20 a). En août, les teneurs sont plus élevées, avec des concentrations allant de $0,1$ à $0,59 \text{ µM}$ à Carcans-Hourtin et de $0,24$ à $0,67 \text{ µM}$ à Lacanau (Figure 3.20 a).

Le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC (mesuré uniquement dans les parties ouest des lacs en raison du coût analytique) montre des valeurs homogènes dans les deux lacs et pour les deux saisons étudiées. En mars, les valeurs sont comprises entre -2,8 et -3,3‰ à Carcans-Hourtin et entre -6,64 et -7,05‰ à Lacanau (Figure 3.20 b). En août, les valeurs varient entre -0,60 et -0,98 ‰ à Carcans-Hourtin et entre -3,90 et -4,18 ‰ à Lacanau (Figure 3.20 b).

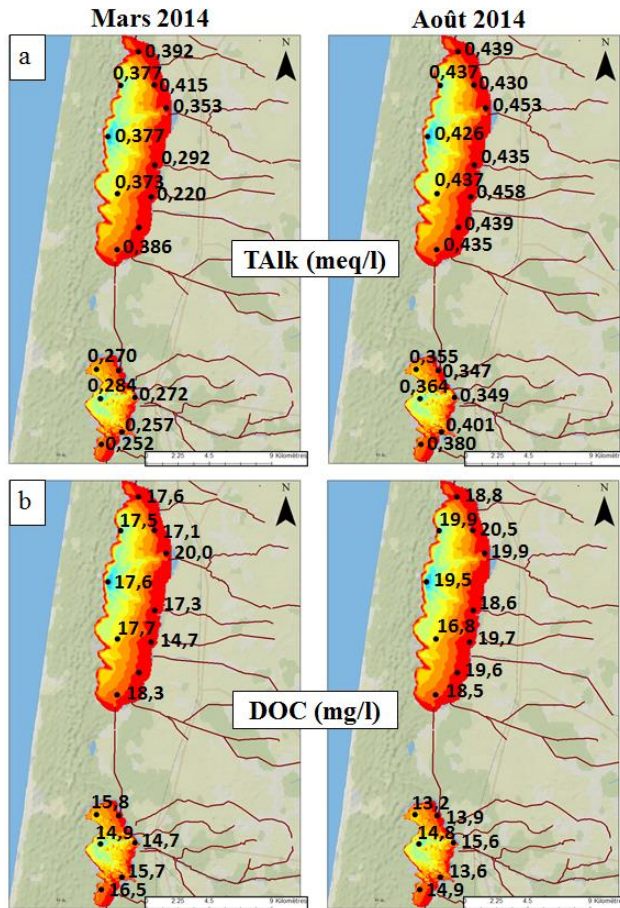


Figure 3. 19 : Cartes des concentrations en alcalinité (a) et en DOC (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

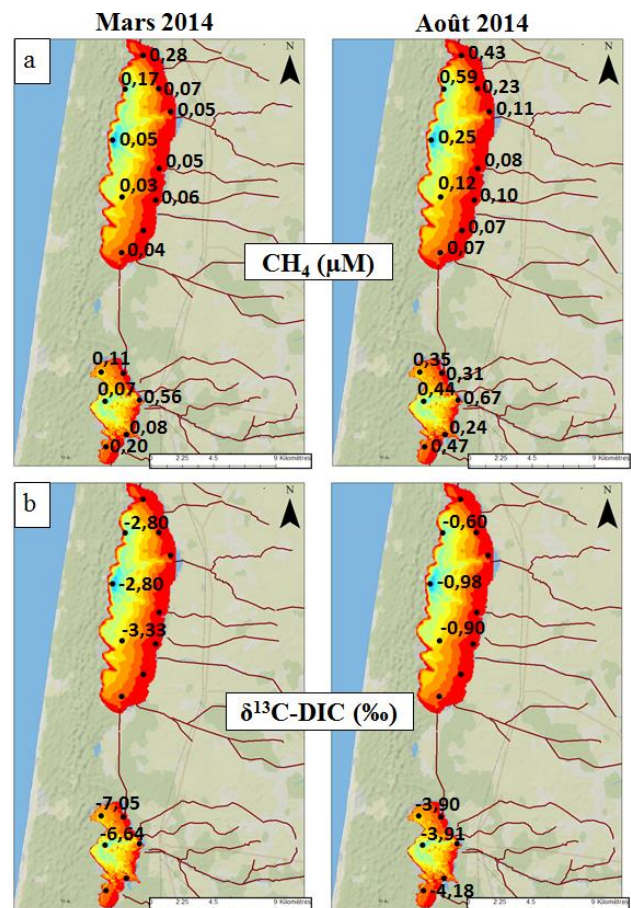


Figure 3. 20 : Cartes des concentrations en méthane (a) et des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC (b) mesurées dans les eaux de surface des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin en mars 2014 et août 2014.

iv. Synthèse

D'une manière générale, les périodes hivernales montrent une plus forte hétérogénéité spatiale, avec une distinction marquée entre l'est et l'ouest des lacs. En effet, les zones de bordure orientale sont impactées par les flux en provenance directe des crastes (Figure 3.12 à 3.20). Il s'agit de zones de faibles profondeurs (< 2 m), souvent situées au débouché des principales rivières : ces points ne sont donc pas représentatifs de l'ensemble du volume des lacs.

En revanche, les points situés à l'ouest des lacs sont éloignés de tout impact extérieur et correspondent aux zones les plus profondes : ils peuvent être considérés comme représentatifs de la colonne d'eau des lacs.

Cette hétérogénéité spatiale est-ouest disparaît en été, lorsque les écoulements des crastes deviennent nuls ou très faibles.

A partir de ces observations, une distinction est donc faite entre les stations de prélèvement de la colonne d'eau situées dans les zones les plus profondes et celles des zones de bordures à l'est des lacs (Figure 3.21). La variabilité verticale des paramètres biogéochimiques, présentée dans la partie suivante, est donc étudiée dans les zones les plus profondes, i.e. au niveau des points « colonne d'eau » (Figure 3.21).

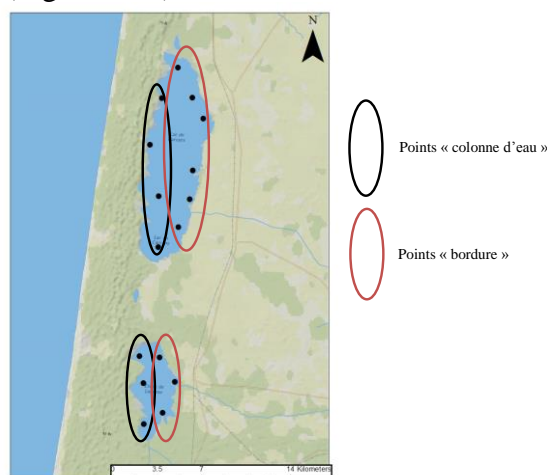


Figure 3. 21 : Distinction entre les points de la colonne d'eau et les points de la bordure est des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin.

b. Variabilité verticale des paramètres biogéochimiques

Pour simplifier la lecture des données, les profils verticaux obtenus dans les zones les plus profondes des lacs sont montrés pour 4 campagnes représentatives des 4 saisons de 2014.

i. Paramètres physico-chimiques

Les profils saisonniers de la température de l'eau et de la teneur en oxygène dissous réalisés dans les deux lacs ne montrent pas de stratification, et ce quelle que soit la saison : les valeurs des eaux de surface sont identiques aux valeurs des eaux de fond (Figure 3.22 a et c). De même, la conductivité, liée à la présence de substances dissoutes, est homogène le long de la colonne d'eau (Figure 3.22 b).

Des variations verticales sont parfois visibles pour le pH. Ainsi, en hiver, le pH du lac de Carcans-Hourtin est de 8,6 à 2 m de profondeur et de 7,5 à 6 m de profondeur (Figure 3.22 d).

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Dans le lac de Carcans-Hourtin, les valeurs de nitrate sont comprises entre 5 et 40 μM , avec des valeurs minimales en automne et maximales au printemps (Figure 3.23 a). Dans le lac de Lacanau, les concentrations en nitrate sont faibles en été et en automne ($< 5 \mu\text{M}$) et entre 10 et 20 μM en hiver et au printemps (Figure 3.23 a). Les profils ne montrent pas de différence significative entre les teneurs en nitrate des eaux de surface et celles des eaux de fond, excepté pour le profil printanier de Carcans-Hourtin. En effet, les valeurs de nitrate sont alors plus élevées en surface (environ 40 μM) qu'au fond (20 μM à 6 m de profondeur).

La même absence de variabilité verticale est visible dans les deux lacs pour les profils d'ammonium et de nitrite, avec des gammes de valeurs respectives de 0 - 20 μM et de 0,1 - 0,3 μM (Figure 3.23 b et c).

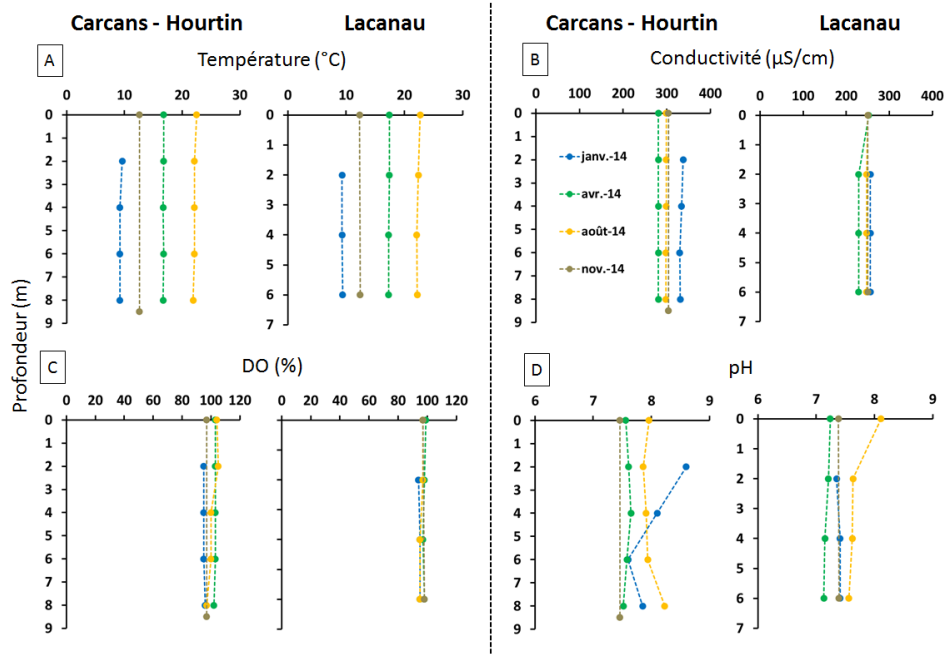


Figure 3. 22 : Profils verticaux de la conductivité (a), la température (b), la saturation en oxygène (c) et du pH (d) en hiver (janvier 2014 ; bleu), au printemps (avril 2014 ; vert), en été (août 2014 ; orange) et en automne (novembre 2014 ; marron) pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin. Les profils correspondent aux points les plus profonds de chaque lac.

La silice dissoute présente également des concentrations similaires entre les eaux de surface et les eaux de fond, avec toutefois des valeurs différentes selon le lac. En effet, si les concentrations estivales et automnales sont faibles ($< 5 \mu\text{M}$) dans les deux cas, les fortes valeurs du printemps atteignent $30 \mu\text{M}$ pour le lac de Carcans-Hourtin et $75 \mu\text{M}$ pour le lac de Lacanau (Figure 3.23 d).

Les concentrations en DIP sont faibles, généralement inférieures à $0,2 \mu\text{M}$ dans les deux lacs, quelle que soit la profondeur (Figure 3.23 e). Toutefois, deux points montrent des valeurs plus fortes en hiver, avec une valeur de $0,4 \mu\text{M}$ dans les eaux de fond (6 m de profondeur) à Carcans-Hourtin et une valeur de $0,8 \mu\text{M}$ dans les eaux de surface (2 m de profondeur) à Lacanau (Figure 3.23 e).

Les concentrations en DOP sont également faibles ($0-5 \mu\text{M}$) et ne présentent pas de variabilité verticale, excepté en été (Figure 3.23 f). A cette saison, les valeurs des deux lacs atteignent environ $10-15 \mu\text{M}$ en surface puis décroissent avec la profondeur. Ainsi, un minimum d'environ $1 \mu\text{M}$ est atteint à 6 m de profondeur dans les deux lacs (Figure 3.23 f).

Les profils de Fe_d montrent des valeurs homogènes le long de la colonne d'eau, souvent inférieures à $1 \mu\text{M}$ dans le lac de Carcans-Hourtin et inférieures à $5 \mu\text{M}$ dans le lac de Lacanau (Figure 3.23 g). Les concentrations sont plus fortes au printemps, autour de $3 \mu\text{M}$ à Carcans-Hourtin et autour de $8 \mu\text{M}$ à Lacanau (Figure 3.23 g).

A Carcans-Hourtin, les concentrations en Mn_d sont faibles ($< 2 \mu\text{M}$) et ne montrent pas de différence entre la surface et le fond. La même évolution est visible à Lacanau, avec toutefois une exception en été. Les valeurs varient alors entre 2 et $4 \mu\text{M}$, avec maxima mesurés au milieu de la colonne d'eau (2 et 4 m de profondeur) (Figure 3.23 h).

Les profils de SO_4^{2-} montrent des valeurs identiques dans les eaux de surface et les eaux de fond, avec des concentrations comprises entre 300 et 400 μM pour le lac de Carcans-Hourtin et des valeurs allant de 200 à 300 μM dans le lac de Lacanau (Figure 3.23 i).

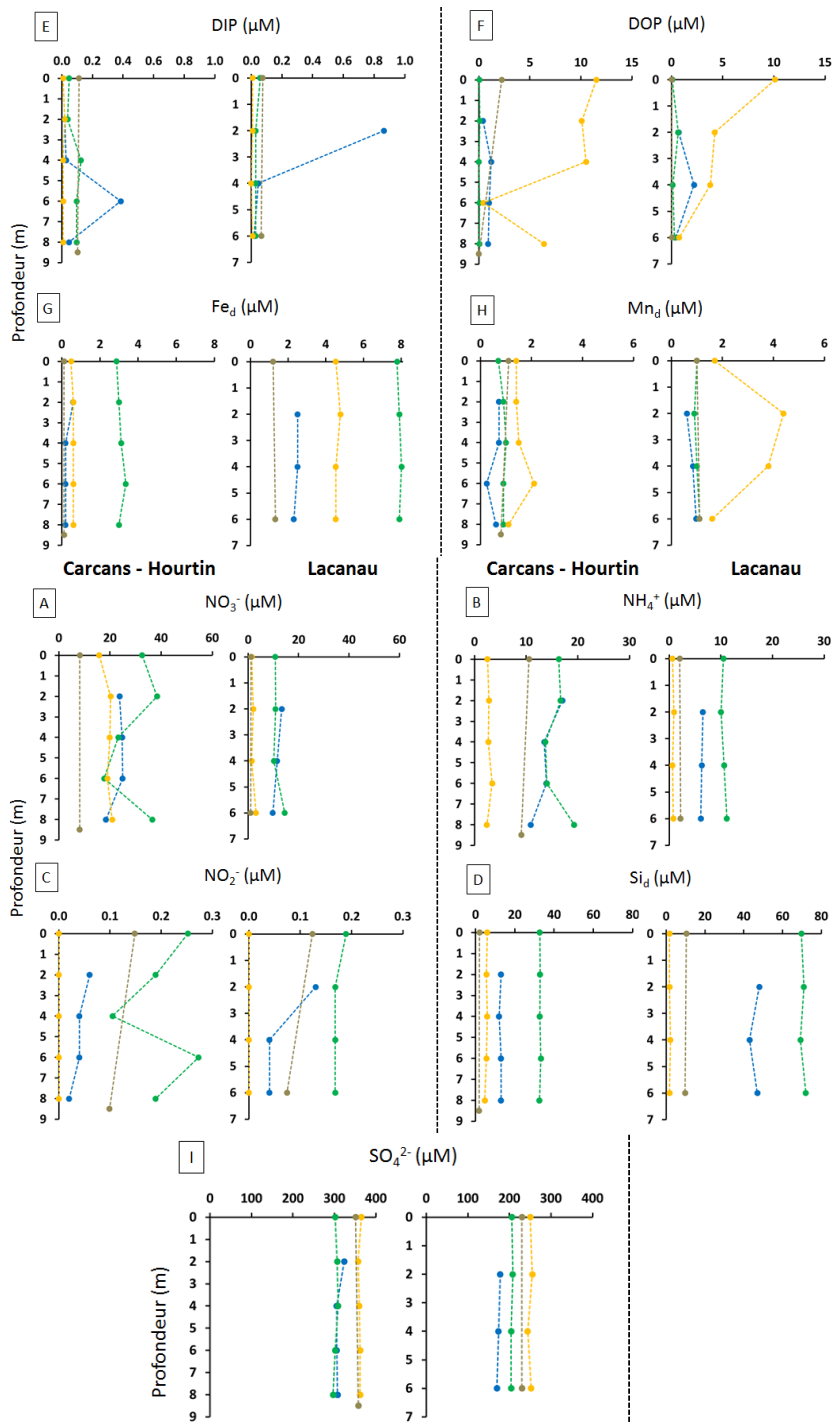


Figure 3. 23 : Profils verticaux de la concentration en NO_3^- (a), NH_4^+ (b), NO_2^- (c), Si_d (d), DIP (e), DOP (f), Fe_d (g), Mn_d (h) et SO_4^{2-} (i), en hiver (janvier 2014 ; bleu), au printemps (avril 2014 ; vert), en été (août 2014 ; orange) et en automne (novembre 2014 ; marron) pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin. Les profils correspondent aux points les plus profonds de chaque lac.

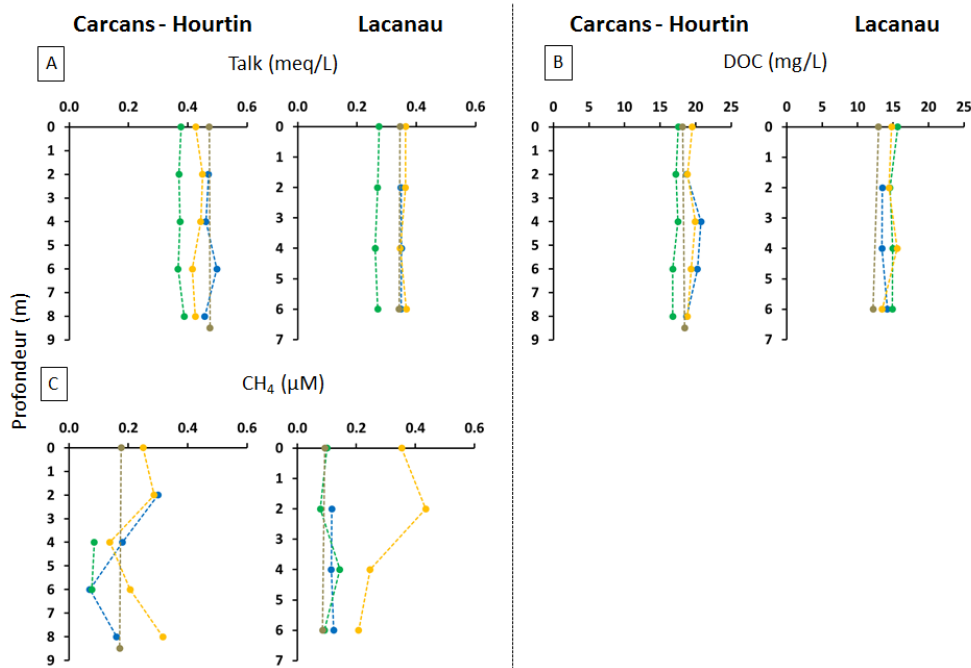


Figure 3. 24 : Profils verticaux de la concentration en Talk (a), DOC (b) et CH₄ (c), en hiver (janvier 2014 ; bleu), au printemps (avril 2014 ; vert), en été (août 2014 ; orange) et en automne (novembre 2014 ; marron) pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin. Les profils correspondent aux points les plus profonds de chaque lac.

iii. Paramètres du carbone

Les profils d'alcalinité montre une homogénéité des valeurs le long de la colonne d'eau dans les deux lacs, avec des concentrations entre 0,3 et 0,5 meq/L dans le lac de Carcans-Hourtin et entre 0,2 et 0,4 meq/L dans le lac de Lacanau (Figure 3.24 a). La même tendance verticale est observée pour le DOC, avec des concentrations autour de 15-20 mg/L pour le lac de Carcans-Hourtin et de 10-15 mg/L pour le lac de Lacanau (Figure 3.24 b). Les concentrations en CH₄ sont faibles (< 0,5 μM) dans les deux lacs et à toutes les saisons, ne révélant aucune différence significative entre les eaux de surface et les eaux de fond (Figure 3.24 c).

iv. Synthèse

Les profils verticaux obtenus à 4 saisons pour une vingtaine de paramètres ne montrent pas de différence significative entre la composition des eaux de surface et celle des eaux de fond. En effet, même si certains points se distinguent, aussi bien en surface qu'en profondeur, les données ne montrent pas de stratification de la colonne d'eau. En revanche, certains paramètres (NO₃⁻, Si_d, DIP entre autres) semblent réagir à une dynamique saisonnière plus ou moins marquée (Figures 3.25 à 3.27).

c. Variabilité saisonnière des paramètres biogéochimiques

Les chroniques temporelles des paramètres biogéochimiques sont indiquées pour deux zones identifiées dans chaque lac : la colonne d'eau de la zone profonde (côté ouest) et la zone de bordure (côté est), impactée par les apports des crastes. Les données correspondent aux moyennes mensuelles de la totalité des points situées dans l'une ou l'autre des zones.

i. Paramètres physico-chimiques

La température montre la même évolution dans les deux lacs, avec des valeurs allant de 10°C en hiver (janvier 2014 et 2015) à presque 25°C en été (juillet 2014 et 2015) (Figure 3.25 a). Pour le lac de Carcans-Hourtin, les températures hivernales sont légèrement plus élevées au niveau de la bordure orientale. Elles sont supérieures aux températures moyennes du lac de 1°C de janvier à février 2014 et de janvier à mars 2015. Pour le lac de Lacanau, cette différence n'apparaît qu'en mars 2015 (Figure 3.25 a). En été, les températures de la bordure est sont plus fraîches (d'environ 1°C) que les eaux de la partie ouest (Figure 3.25 a). Pour les points profonds, les données obtenues lors du suivi mensuel sont en accord avec les températures mesurées à plus haute fréquence avec les sondes in situ (Figure 3.9, page 90).

Le lac de Carcans-Hourtin montre une conductivité supérieure à celle de Lacanau, avec une valeur moyenne de l'ordre de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ contre 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 3.25 a). La conductivité des deux lacs diminue durant l'hiver, atteignant en 2014 270 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à Carcans-Hourtin et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à Lacanau. Ces baisses hivernales sont moins prononcées en 2015, avec un minimum de 290 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à Carcans-Hourtin et de 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à Lacanau (Figure 3.25 b). Les conductivités augmentent durant les périodes printanières et estivales, jusqu'à 320 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à Carcans-Hourtin et 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à Lacanau en 2014 et 2015 (Figure 3.25 b). Les valeurs de la bordure est des lacs sont plus faibles que celles des zones profondes, indiquant un impact des flux provenant des crastes (Figure 3.25 b).

Les mesures de la teneur en oxygène dissous montrent que la colonne d'eau est à saturation (Figure 3.25 c). Une légère diminution de la saturation (80%) est ponctuellement observée en avril 2015 pour le lac de Carcans-Hourtin (Figure 3.25 c). Des chroniques plus précises de la saturation en oxygène dissous sont réalisées à l'ouest des lacs avec les sondes in situ et confirment les valeurs obtenues ponctuellement par le suivi mensuel (Figure 3.9). Toutefois, ces données in situ permettent également de juger de l'évolution nyctémérale de la saturation en oxygène.

Le pH du lac de Carcans-Hourtin est globalement plus élevé que celui de Lacanau, avec une valeur moyenne de 7,5 contre 7,2 pour Lacanau (Figure 3.25 d). Ce paramètre évolue de manière similaire à la conductivité, avec une diminution hivernale et une augmentation printanière. A Carcans-Hourtin, les valeurs sont ainsi de 7,3 en février 2014 et 7,5 en avril 2015, et de 8,0 en juin 2014 et juillet 2015. Pour Lacanau, les valeurs passent de 7,0 en février 2014 et mars 2015 à 7,7 en juillet 2014 et 8,0 en juillet 2015 (Figure 3.25 d). A partir du mois de juillet 2014, les valeurs de pH des deux lacs diminuent progressivement jusqu'à atteindre les minima hivernaux (Figure 3.25 d).

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Les teneurs en nitrates sont plus élevées à Carcans-Hourtin (0-80 μM) qu'à Lacanau (0-30 μM) (Figure 3.26 a). Les valeurs maximales sont observées à la fin de l'hiver, avec des concentrations d'environ 40 μM en avril 2014 et 30 μM en avril 2015 à Carcans-Hourtin et d'environ 20 μM en mars 2014 et en avril 2015 à Lacanau (Figure 3.26 a). Les valeurs diminuent ensuite en période estivale : elles deviennent nulles à Lacanau (octobre 2014 et juillet 2015) et atteignent un minimum d'environ 10-15 μM pour le lac de Carcans-Hourtin (novembre 2014 et juillet 2015) (Figure 3.26 a). Les concentrations mesurées pour les points de la bordure est sont souvent supérieures à celles des points de la zone profonde pour le lac de Carcans-Hourtin. En revanche, il n'y a pas de différence significative entre les deux zones

pour le lac de Lacanau (Figure 3.26 a). Dans le lac de Carcans-Hourtin, les différences maximales entre bordure et colonne d'eau apparaissent en janvier et février 2014 (20 μM de différence) et 2015 (40 μM de différence) (Figure 3.26 a).

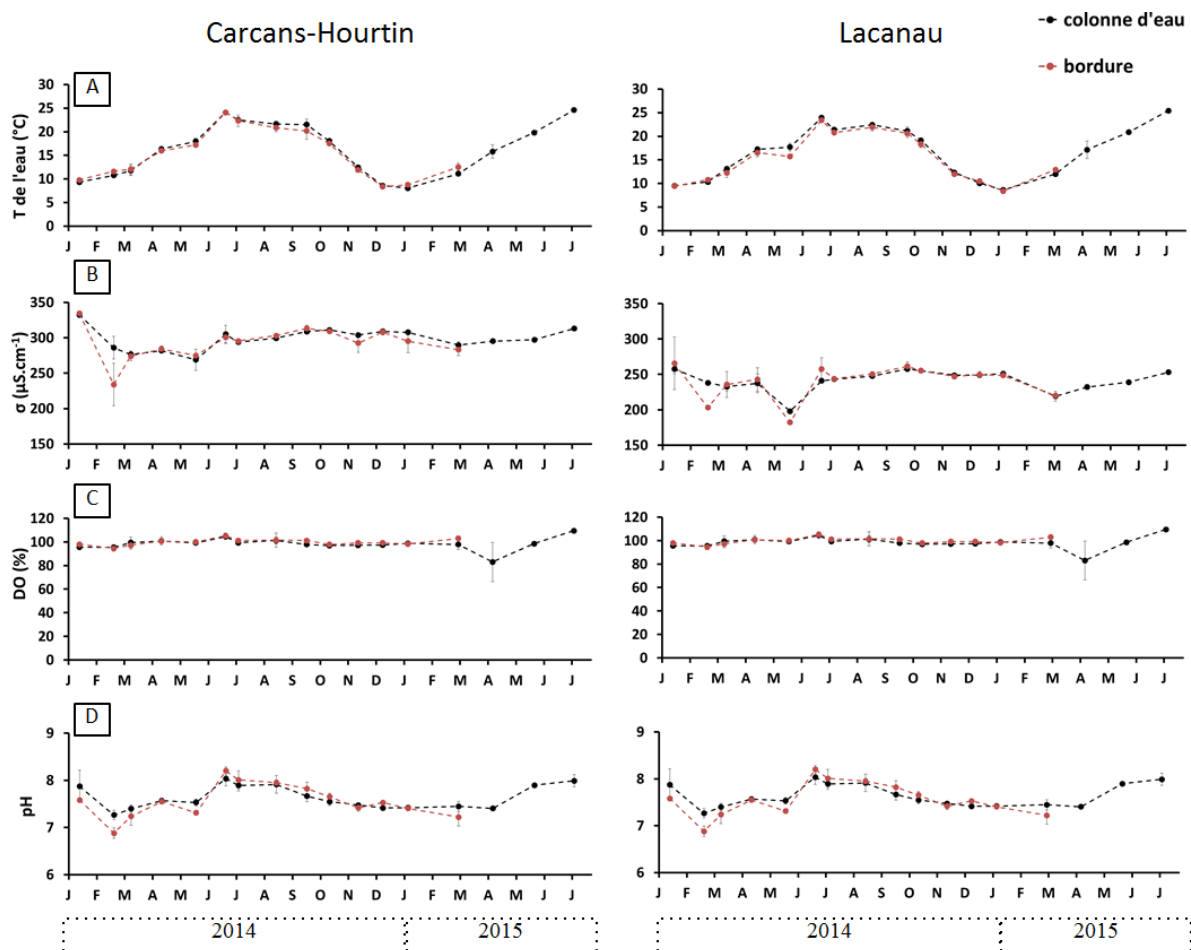


Figure 3. 25 : Chroniques de la température (a), de la conductivité (b), de la saturation en oxygène (c) et du pH (d) mesurés sur les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015. Les valeurs indiquées sont les moyennes des valeurs obtenues le long de la colonne d'eau et pour la zone de bordure. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types sur les valeurs mesurées.

Le lac de Carcans-Hourtin est globalement plus concentré en ammonium que le lac de Lacanau, avec des valeurs comprises entre 10 et 40 μM alors qu'elles sont toujours inférieures à 15 μM à Lacanau (Figure 3.26 b). Dans les deux lacs, les concentrations en ammonium augmentent en hiver et au printemps et diminuent en été (Figure 3.26 b). A Carcans-Hourtin, les valeurs atteignent 18 μM en avril 2014 et 35 μM en avril 2015. A Lacanau, elles atteignent 9 μM en avril 2014 et 10 μM en avril 2015 (Figure 3.26 b). En fin de période estivale, les concentrations en ammonium sont nulles ou quasi-nulles (mesures inférieures à la limite de détection) dans le lac de Lacanau (octobre 2014 et juillet 2015) alors qu'elles diminuent mais restent au-dessus de 5 μM à Carcans-Hourtin (Figure 3.26 b). Dans les deux lacs, les teneurs mesurées en bordure sont généralement plus faibles que pour la colonne d'eau. La différence entre ces deux côtés est plus importante durant les périodes hivernales, et va jusqu'à 5 μM de différence pour Carcans-Hourtin et 2 μM pour Lacanau (Figure 3.26 b).

Dans les deux lacs, les concentrations en nitrites sont sous la limite de détection de juillet à septembre 2014 et en janvier 2015 (Figure 3.26 c). Les nitrites sont présents de janvier 2014 à

juin 2014, d'octobre 2014 à décembre 2014 et de février 2015 à juillet 2015, avec des concentrations moyennes de 0,1 à 0,2 μM et un pic à 0,5 μM de février à juillet 2015 à Carcans-Hourtin (Figure 3.26 c). Par rapport aux points de la colonne d'eau, les points échantillonnés en bordure ont des concentrations généralement supérieures de 0,1 μM pour le lac de Carcans-Hourtin et similaires pour le lac de Lacanau (Figure 3.26 c).

Les concentrations en DIP sont très proches dans les deux lacs, avec des valeurs comprises entre 0 et 0,2 μM (Figure 3.26 d). Les plus fortes concentrations (0,2 μM) sont mesurées dans la colonne d'eau entre janvier et février 2014, entre mai et juillet 2014, entre octobre et novembre 2014 et en avril 2015 (Figure 3.26 d). Les valeurs de bordure suivent la même dynamique que la colonne d'eau, excepté pour Lacanau, où de fortes concentrations (moyenne > 0,8 μM) sont mesurées en janvier 2014 dans la partie est du lac (Figure 3.26 d).

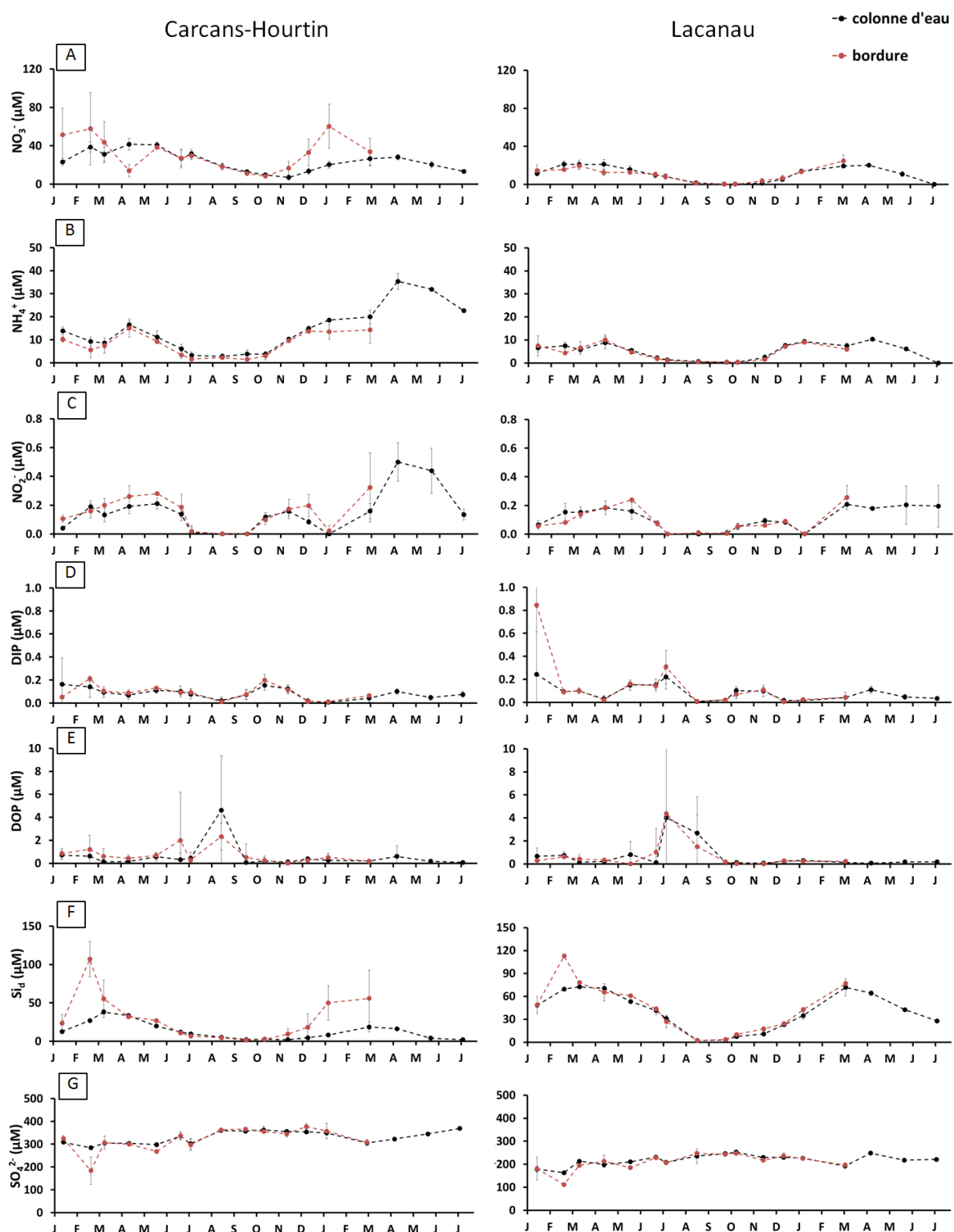
Les concentrations en DOP sont généralement comprises entre 0 et 1 μM , avec un écart-type important (Figure 3.26 e). Elles atteignent des valeurs moyennes proches de 4 μM en août 2014 à Carcans-Hourtin et en juillet et août 2014 à Lacanau. Durant ces périodes, de très fortes concentrations en DOP sont mesurées, allant jusqu'à 10 μM en août 2014 (Figure 3.26 e). Toutefois, ces fortes valeurs ne concernent que certains points, ce qui se traduit par des écart-types plus importants que les concentrations moyennes correspondantes (Figure 3.26 e).

Les concentrations en Si_d montrent la même évolution dans les deux lacs, avec une augmentation durant l'hiver puis une diminution jusqu'à la fin de l'été (Figure 3.26 f). Les maxima hivernaux atteignent 40 μM à Carcans-Hourtin et 70 μM à Lacanau en 2014, 20 μM à Carcans-Hourtin et 70 μM à Lacanau en 2015 (Figure 3.26 f). Les concentrations diminuent d'avril à août 2014, où les valeurs sont quasi nulles (Figure 3.26 f). Lors de la saison estivale 2015, la Si_d est épuisée dès le mois de mai à Carcans-Hourtin, alors qu'il reste encore 30 μM à Lacanau en juillet 2015 (Figure 3.26 f). Les concentrations sont fortes dans la zone de bordure en janvier et février 2014 et 2015, avec des moyennes dépassant les 100 μM en janvier 2014 dans les deux lacs (Figure 3.26 f).

Les concentrations en sulfate sont relativement stables tout au long de l'année dans les deux lacs, avec des valeurs comprises entre 300 et 350 μM pour le lac de Carcans-Hourtin et entre 180 et 250 μM pour le lac de Lacanau (Figure 3.26 g). Une légère diminution des concentrations est observée durant les périodes hivernales (janvier et février 2014 et 2015), avec des minima de 300 μM pour Carcans-Hourtin et de 180 μM pour Lacanau (Figure 3.26 g). Des concentrations encore plus faibles sont mesurées dans la partie est des deux lacs en février 2014, avec des valeurs proches de 100 μM (Figure 3.26 g).

L'évolution du Fe_d est semblable à celui de la Si_d , avec de fortes concentrations entre l'hiver et le printemps et une diminution durant les périodes estivales (Figure 3.26 h). Comme pour la Si_d , les concentrations sont plus fortes dans le lac de Lacanau. Pour Carcans-Hourtin, les concentrations atteignent 3 μM en avril 2014 et 2 μM en mars et en avril 2015. Pour Lacanau, elles augmentent jusqu'à 8 μM en avril 2014 et jusqu'à 5 μM en mars 2015 (Figure 3.26 h). Les concentrations en Fe_d deviennent nulles à Carcans-Hourtin à la fin de l'année 2014 alors que le fer dissous reste présent dans le lac de Lacanau, avec une concentration de 2 μM (Figure 3.26 h). Pour les deux lacs, les valeurs de bordure sont plus élevées que celles de la colonne d'eau en période hivernale (janvier à mars) ainsi qu'en mai 2014. En 2015, les différences entre bordure et colonne d'eau ne sont visibles que pour le lac de Carcans-Hourtin, avec un écart d'environ 2 μM (Figure 3.26 h).

Le Mn_d est caractérisé par des concentrations assez faibles, entre 0,5 et 2,5 μM , sans dynamique saisonnière visible et sans distinction entre la zone profonde et la zone de bordure (Figure 3.26 i).



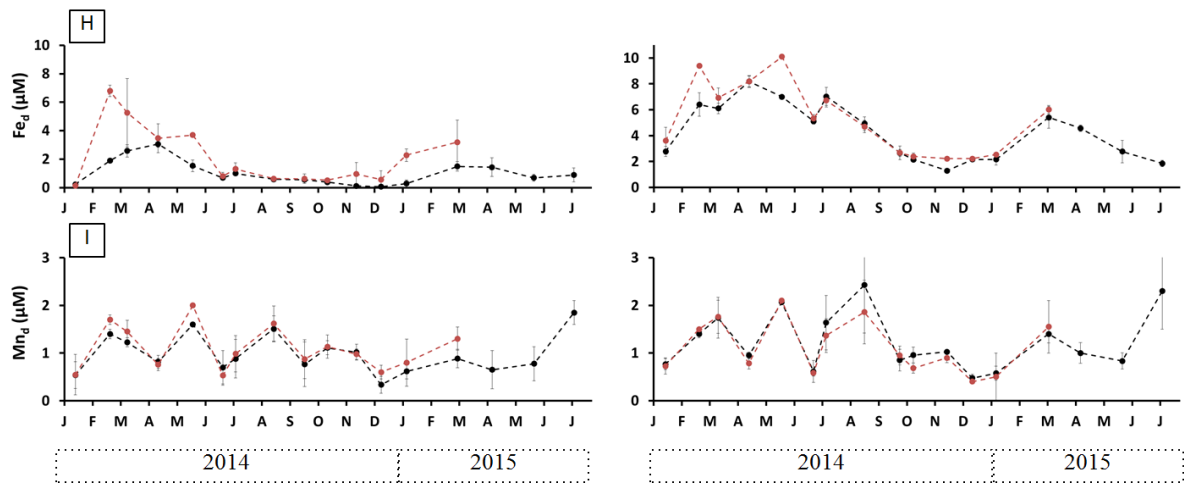


Figure 3. 26 : Chroniques des concentrations en NO_3^- (a), NH_4^+ (b), NO_2^- (c), DIP (d), DOP (e), Si_d (f), SO_4^{2-} (g), Fe_d (h) et Mn_d (i) mesurées sur les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015. Les valeurs indiquées sont les moyennes des valeurs obtenues le long de la colonne d'eau et pour la zone de bordure est. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types sur les valeurs mesurées.

iii. Paramètres du carbone

Les valeurs d'alcalinité sont plus élevées à Carcans-Hourtin qu'à Lacanau, avec des valeurs moyennes dans la colonne d'eau respectivement supérieures et inférieures à 0,4 meq/L (Figure 3.27 a). Pour le lac de Carcans-Hourtin, les valeurs minimales sont atteintes en mars, avec une valeur moyenne de 0,37 meq/l en 2014 et 0,40 meq/l en 2015. Les valeurs maximales sont de 0,50 meq/l en décembre 2014 et juillet 2015. Pour Lacanau, les valeurs minimales sont atteintes en avril, avec une valeur moyenne de 0,28 meq/l en 2014 et 0,29 meq/l en 2015. Les valeurs maximales sont de 0,35 meq/l en décembre 2014 et juillet 2015. Les alcalinités mesurées en bordure est sont particulièrement faibles (< 0,3 meq/L) en fin d'hiver (février 2014) et similaires aux valeurs de la colonne d'eau le reste de l'année (Figure 3.27 a).

Les teneurs en DOC des deux lacs ne montrent pas de variabilité saisonnière et varient entre 15 et 20 mg/L pour Carcans-Hourtin et entre 10 et 18 mg/L pour Lacanau (Figure 3.27 b). Une tendance à plus long terme semble se distinguer, avec des teneurs toujours plus faibles à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin, et une lente diminution des concentrations entre début 2014 et mi 2015, où les valeurs minimales sont observées en juillet (Figure 3.27 b). Les concentrations en bordure sont généralement similaires à celles de la colonne d'eau avec parfois des valeurs plus faibles de quelques mg/L (Figure 3.27 b).

Les teneurs en méthane sont comprises entre 0 et 0,5 μM dans les deux lacs, avec un maximum en été (Figure 3.27 c). Pour le lac de Lacanau, les mesures de bordure sont identiques aux mesures de la colonne d'eau, excepté pour les mois de janvier à mars 2014. A Carcans-Hourtin, les concentrations estivales sont plus faibles de 0,1 à 0,3 μM dans la zone de bordure par rapport à la colonne d'eau (Figure 3.27 c).

Le $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (mesuré pour l'année 2014 seulement en raison des forts coûts analytiques) varie de -5 à -1‰ à Carcans-Hourtin et de -9 à -2‰ à Lacanau (Figure 3.27 d). Les valeurs les plus négatives sont mesurées durant les périodes hivernales et printanières (Figure 3.27 d).

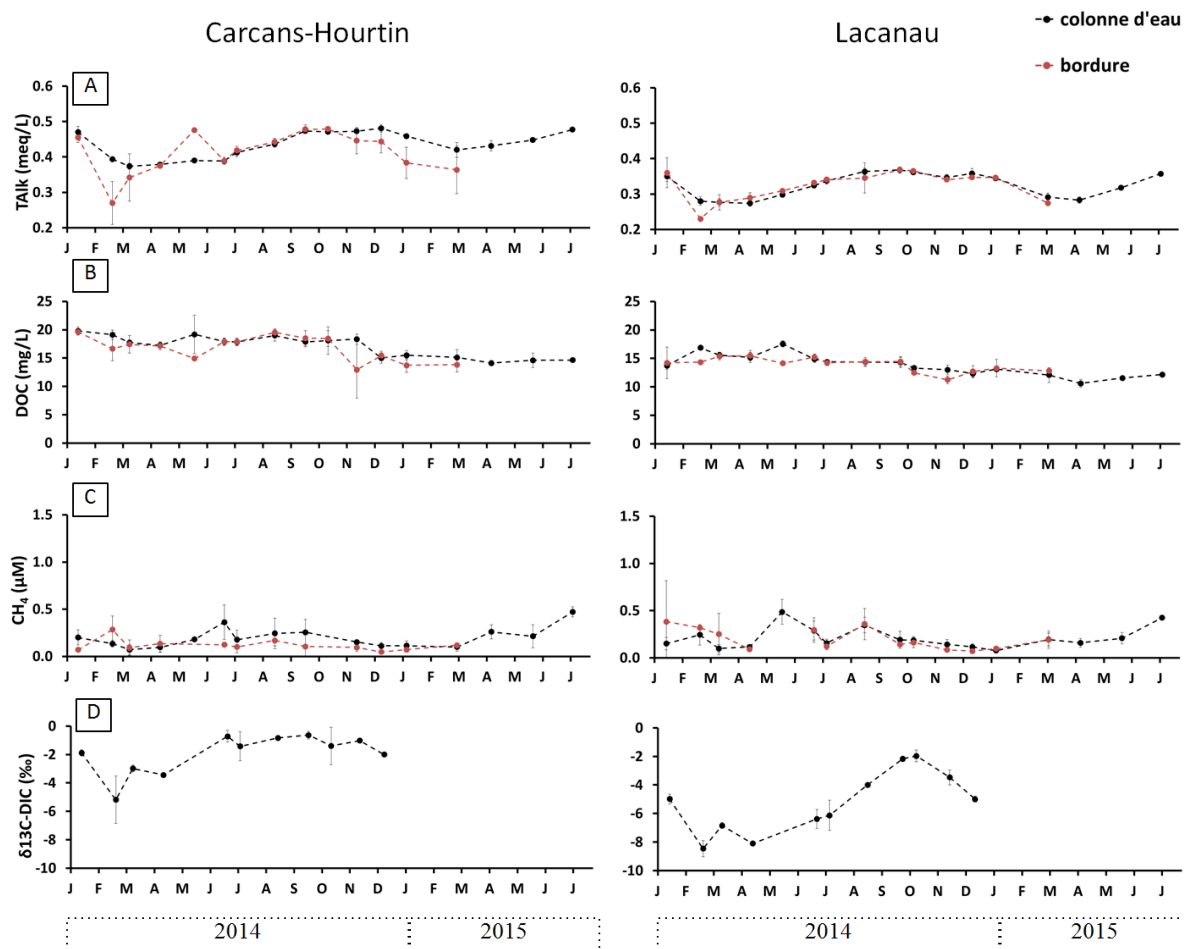


Figure 3. 27 : Chroniques des valeurs de Talk (a), DOC (b), CH₄ (c) et δ¹³C-DIC (d) mesurées sur les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015. Les valeurs indiquées sont les moyennes des valeurs obtenues le long de la colonne d'eau et pour la zone de bordure est. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types sur les valeurs mesurées.

iv. Synthèse

Les chroniques temporelles obtenues à partir du suivi saisonnier des paramètres biogéochimiques de la colonne d'eau et des points de bordure orientale montrent une variabilité saisonnière marquée pour la plupart des paramètres étudiés, avec une forte dynamique entre les périodes hivernales et estivales.

Des différences à long terme sont observées entre les deux lacs pour certains éléments, tels que le DOC ou les sulfates, dont les concentrations sont toujours plus fortes dans le lac de Carcans-Hourtin que dans celui de Lacanau (Figure 3.26 et 3.27).

Enfin, les mesures réalisées en bordure orientale, à proximité des débouchés des rivières, sont généralement similaires aux mesures de la colonne d'eau des zones profondes, excepté pour les périodes hivernales. En effet, certains paramètres montrent alors des valeurs clairement différentes (plus faibles ou plus fortes), soulignant l'impact des crastes à cette saison.

2. Canaux

a. Le canal des étangs entre Carcans-Hourtin et Lacanau

Cette partie présente les mesures régulières effectuées à la sortie du lac de Carcans-Hourtin et à l'entrée du lac de Lacanau, sur le canal des étangs (annexe 4). Entre ces deux points, une partie des eaux transite par la réserve naturelle de l'étang de Cousseau (annexe 5). Des

mesures ont également été réalisées au point de déversement de l'étang à la sortie de la réserve. Les périodes d'ouverture des écluses de Montaut (canal entre Carcans-Hourtin et Lacanau) sont également indiquées.

i. Paramètres physico-chimiques

Les températures sont similaires entre la sortie de Carcans-Hourtin et l'entrée dans Lacanau, avec des valeurs allant d'environ 10°C en hiver (février 2014) à environ 25°C en été (juillet 2014) (Figure 3.28 a). Les données sont généralement très proches (écart < 0,5°C), excepté en période estivale (juin à septembre 2014), où un écart de plusieurs degrés est observé entre l'entrée et la sortie du canal des étangs (Figure 3.28 a). Les prélèvements correspondant à cette période ont été effectués dans la même tranche horaire lors de la journée d'échantillonnage de chaque mission mensuelle : il ne s'agit donc pas d'un biais méthodologique. Les eaux sortant de l'étang de Cousseau ont des températures proches de celles du canal des étangs, avec toutefois des valeurs légèrement supérieures en début d'année 2015 (Figure 3.28 a).

Les eaux entrant dans le lac de Lacanau ont des conductivités comprises entre 250 et 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et toujours plus faibles que celles des eaux de Carcans-Hourtin, supérieures à 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sur toute la période de mesure (Figure 3.28 b). Les conductivités des eaux sortant de l'étang de Cousseau sont également souvent inférieures à celles des eaux sortant de Carcans-Hourtin (Figure 3.28 b). Les conductivités de février 2014 montrent toutefois des valeurs identiques entre la sortie de Carcans-Hourtin et l'entrée de Lacanau. En effet, le débit du canal est alors très fort, ce qui limite le temps de séjour des eaux y transitant et donc l'ampleur des processus qui peuvent affecter ce paramètre.

Outre une diminution de la conductivité, les eaux sortant de Carcans-Hourtin subissent également une baisse de la saturation en oxygène lors de leur passage par le canal des étangs : saturées ($\text{O}_2 = 100\%$) à l'entrée du canal, elles sont sous-saturées à l'entrée du lac de Lacanau, avec des valeurs allant de 95 à 40 % (Figure 3.28 c). Ces baisses sont bien plus importantes lorsque le flux d'eau est stoppé (fermeture de l'écluse de Montaut). Les eaux arrivant de la réserve naturelle de Cousseau sont saturées lorsque l'écluse est fermée et présentent des saturations en oxygène intermédiaires aux valeurs d'entrée et de sortie du canal des étangs lorsque l'écluse est ouverte (Figure 3.28 c).

La même évolution est observée pour le pH : les valeurs des eaux entrant dans Lacanau sont inférieures à celles de la sortie de Carcans-Hourtin, avec des différences de 0,1 à 0,5 quand l'écluse est ouverte et de 0,5 à 1,5 quand l'écluse est fermée (Figure 3.28 d). Excepté pour avril 2015, les eaux en provenance de l'étang de Cousseau présentent des valeurs intermédiaires (Figure 3.28 d).

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Les teneurs en ammonium de la sortie de Carcans-Hourtin et de l'entrée de Lacanau sont assez proches entre février et août 2014, avec des valeurs allant de 0 à 15 μM (Figure 3.29 a). A partir de septembre 2014 et jusqu'en novembre 2014, les concentrations sont plus élevées à l'entrée de Lacanau qu'à la sortie de Carcans-Hourtin (écart de 5 μM environ). Suite à l'ouverture de l'écluse de Montaut, les teneurs de décembre 2014 sont identiques entre les deux points, avec environ 17 μM d'ammonium (Figure 3.29 a). En 2015, les teneurs en ammonium sont plus faibles à l'entrée de Lacanau (10 à 15 μM) par rapport aux sorties du lac de Carcans-Hourtin (15 à 20 μM) (Figure 3.29 a).

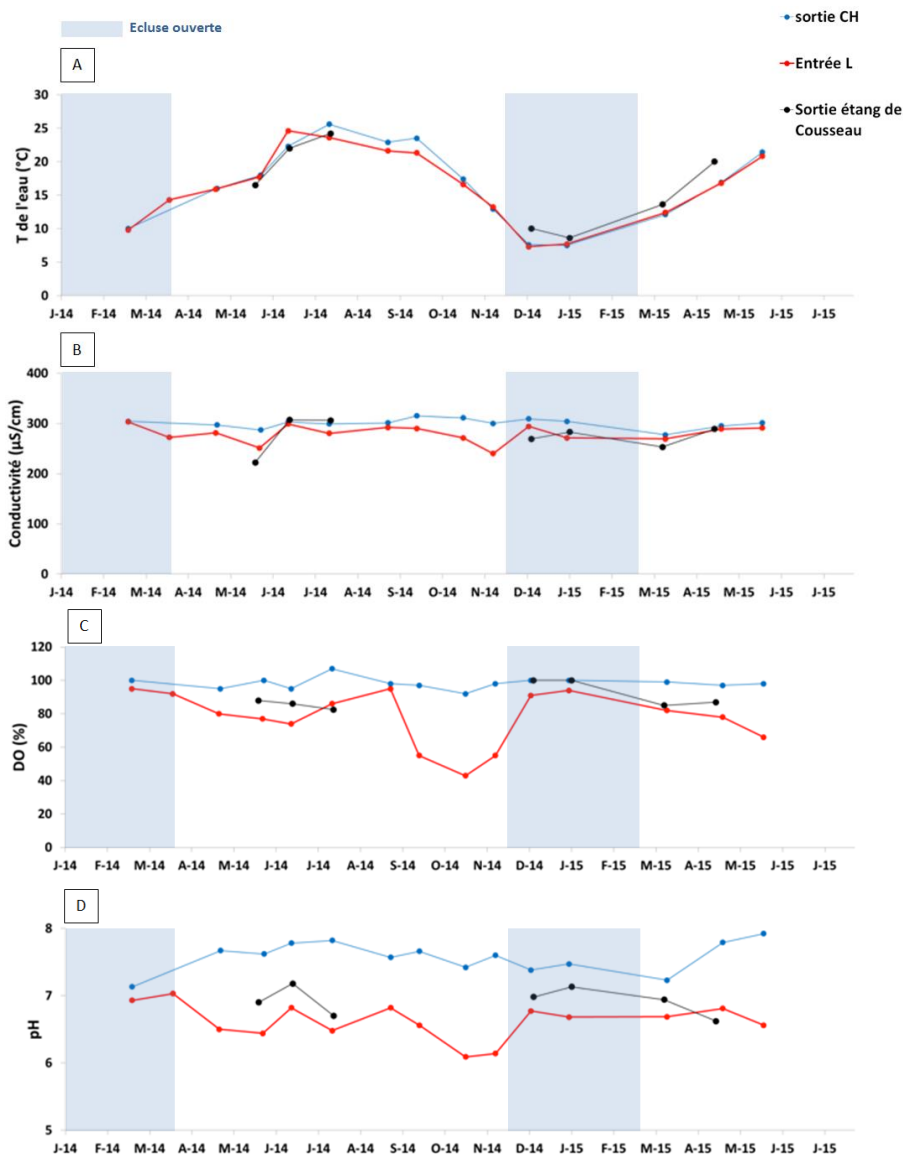


Figure 3. 28 : Chroniques de la température (a), de la conductivité (b), de la saturation en oxygène dissous (c) et du pH (d) mesurés à la sortie du lac de Carcans-Hourtin (en bleu) et à l'entrée du lac de Lacanau (en rouge) sur le canal des étangs, ainsi qu'à la sortie de l'étang de Cousseau (en noir) de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Montaut sont indiquées par les surfaces bleutées.

Les eaux sortant de Carcans-Hourtin contiennent plus de nitrates que celles entrant dans Lacanau, avec des valeurs respectives allant de 10 à 80 μM et de 0 à 40 μM (Figure 3.29 b). L'écart de concentration entre les deux points est particulièrement fort (20 à 40 μM) durant l'hiver 2014-2015, pendant la période d'ouverture de l'écluse de Montaut (Figure 3.29 b). Les eaux sortant de l'étang de Cousseau montrent des concentrations en nitrate inférieures ou similaires aux eaux entrant dans Lacanau (Figure 3.29 b).

Les teneurs en nitrites sont faibles ($< 1 \mu\text{M}$) sur les trois points étudiés (Figure 3.29 c). La majeure partie des mesures présente des valeurs inférieures à 0,4 μM , sans tendance clairement observable. Deux points se distinguent à la sortie de Carcans-Hourtin, avec des valeurs d'environ 0,45 μM (avril 2014) et 0,6 μM (décembre 2014) (Figure 3.29 c).

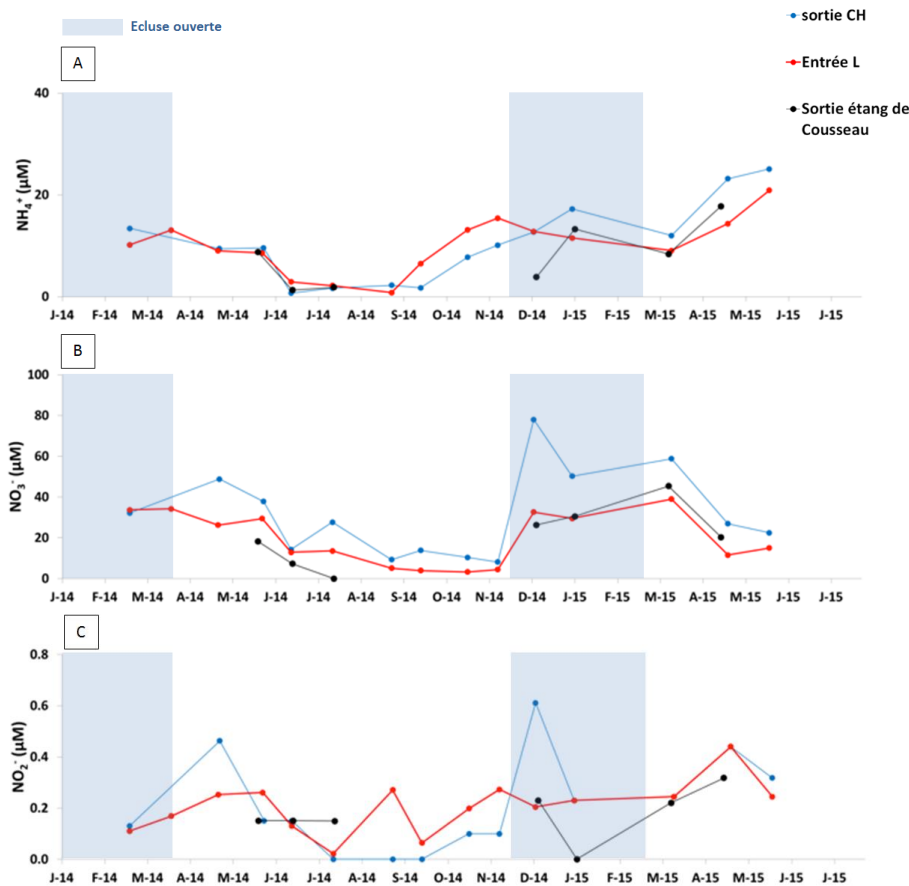


Figure 3. 29 : Chroniques de la concentration en NH_4^+ (a), NO_3^- (b) et NO_2^- (c) mesurée à la sortie du lac de Carcans-Hourtin (en bleu) et à l'entrée du lac de Lacanau (en rouge) sur le canal des étangs, ainsi qu'à la sortie de l'étang de Cousseau (en noir) de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Montaut sont indiquées par les surfaces bleutées.

Les concentrations en DIP sont similaires entre l'amont et l'aval du canal, avec des valeurs comprises entre 0 et 0,1 μM en période d'ouverture de l'écluse de Montaut, et allant jusqu'à 0,4 μM en octobre 2014 (Figure 3.30 a).

Les teneurs en DOP montrent des valeurs supérieures à celles du DIP, avec des valeurs allant jusqu'à 2 μM en juillet et septembre 2014 (Figure 3.30 b). Les concentrations des points d'entrée et de sortie du canal sont similaires, excepté pour deux périodes : en février et décembre 2014, les eaux entrant dans Lacanau montrent des valeurs supérieures aux eaux sortant de Carcans-Hourtin (écart d'1 μM en janvier 2014 et de 0,5 μM en décembre 2014) (Figure 3.30 b). En juillet et septembre 2014, les eaux sortant du lac de Carcans-Hourtin sont plus riches en DOP que celles entrant dans le lac de Lacanau, avec des valeurs respectives de 2,1 μM et environ 1 μM (Figure 3.30 b).

Les eaux provenant de la réserve de Cousseau montrent des concentrations en DIP similaires à celles des deux autres points de mesure (Figure 3.30 a). En revanche, une forte teneur en DOP (1,5 μM) est observée en décembre 2014 et pourrait expliquer l'enrichissement observé à cette période entre la sortie de Carcans-Hourtin et l'entrée de Lacanau (Figure 3.30 b).

Les concentrations en Fe_d sont plus fortes dans les eaux arrivant à Lacanau (3 à 20 μM) que dans celles sortant de Carcans-Hourtin (valeurs inférieures à 5 μM) (Figure 3.30 c). Les eaux sortant du lac de Carcans-Hourtin ne montrent pas d'évolution temporelle particulière, les valeurs étant toute l'année inférieures à 5 μM . Les eaux arrivant dans le lac de Lacanau

montrent des concentrations en Fe_d variables en fonction de l'état de l'écluse de Montaut : quand elle est fermée, les concentrations augmentent, passant ainsi de 8 μM en mars 2014 à 19 μM en octobre 2014 ; quand l'écluse ouvre en novembre 2014, les concentrations diminuent jusqu'à 3 μM , ce qui est alors proche de la valeur des eaux sortant de Carcans-Hourtin (Figure 3.30 c). Les eaux provenant de l'étang de Cousseau ont des concentrations en Fe_d similaires aux eaux sortant de Carcans-Hourtin de décembre 2014 à avril 2015 et intermédiaires aux points d'entrée et de sortie du canal en mai, juin et juillet 2014 (Figure 3.30 c).

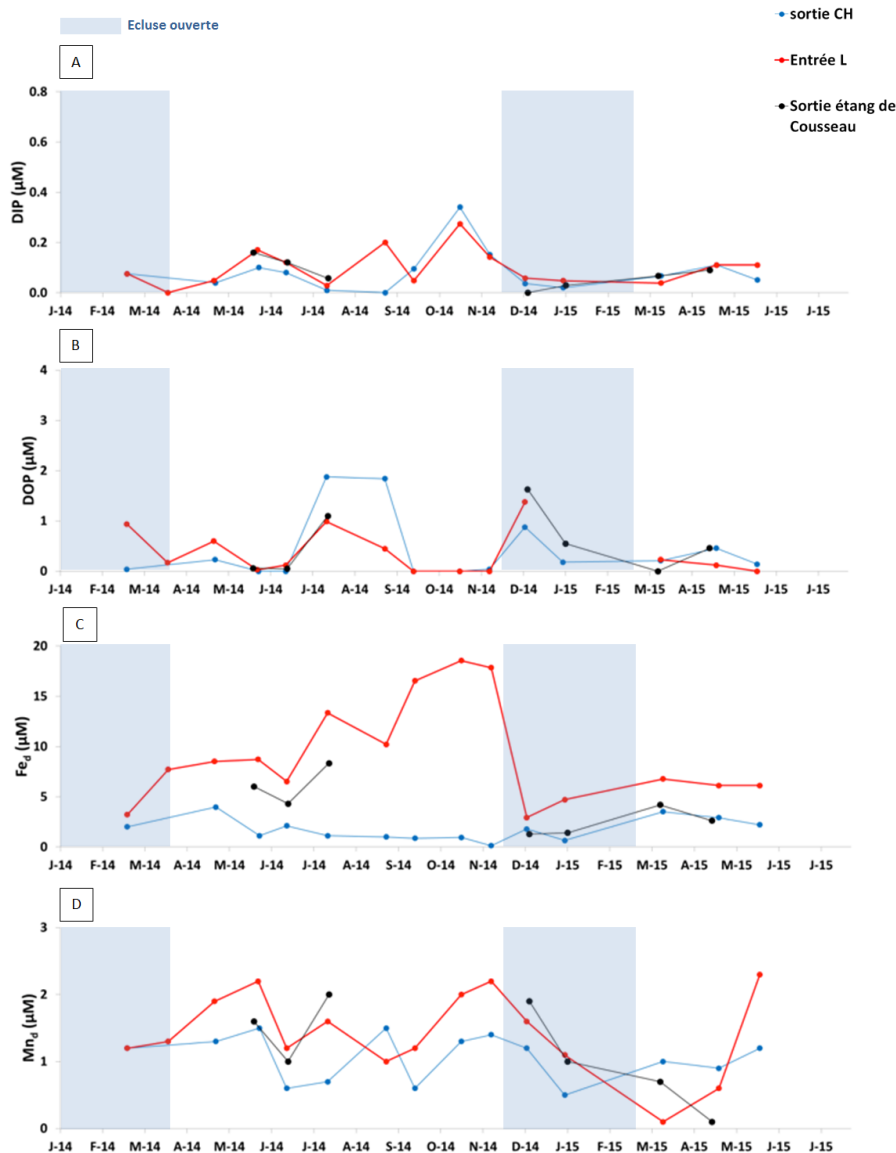


Figure 3. 30 : Chroniques de la concentration en DIP (a), DOP (b), Fe_d (c) et Mn_d (d) mesurée à la sortie du lac de Carcans-Hourtin (en bleu) et à l'entrée du lac de Lacanau (en rouge) sur le canal des étangs, ainsi qu'à la sortie de l'étang de Cousseau (en noir) de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Montaut sont indiquées par les surfaces bleutées.

Les concentrations en Mn_d mesurées à l'entrée et à la sortie du canal des étangs ne montrent pas de tendance aussi marquée que pour le Fe_d . Toutefois, les eaux entrant dans le lac de Lacanau ont des teneurs en Mn_d généralement supérieures aux eaux sortant du lac de Carcans-Hourtin. Ainsi, en 2014, les concentrations des eaux entrant dans Lacanau sont comprises entre 1 et 2,2 μM tandis que celles des eaux sortant de Carcans-Hourtin sont comprises entre 0,5 et 1,5 μM (Figure 3.30 d). Avec des concentrations allant de 1 à 2 μM , les eaux en

provenance de l'étang de Cousseau, sans être une source majeure d'enrichissement, peuvent toutefois contribuer à l'augmentation des concentrations en Mn_d (ainsi qu'en Fe_d) des eaux transitant dans le canal des étangs (Figure 3.30 d).

Les concentrations en Si_d sont généralement plus fortes dans les eaux entrant dans le lac de Lacanau que dans celles sortant de Carcans-Hourtin, avec des valeurs respectivement comprises entre 30 et 150 μM et entre 0 et 90 μM (Figure 3.31 a). L'écart de concentration entre les deux points est maximal à l'automne 2014, où les valeurs sont quasi nulles à la sortie de Carcans-Hourtin et atteignent 150 μM à l'entrée dans Lacanau (Figure 3.31 a). La différence entre les valeurs d'entrée et de sortie du canal des étangs est moindre lorsque l'écluse de Montaut est ouverte : ainsi l'écart de concentration est inférieur à 30 μM au début de 2014 et inférieur à 20 μM voire nul durant l'hiver 2014-2015 (Figure 3.31 a). Les eaux en provenance de la réserve de Cousseau montrent des teneurs en Si_d comprises entre 0 et 30 μM de décembre 2014 à avril 2015, ce qui n'excède pas les concentrations des eaux venant de Carcans-Hourtin (Figure 3.31 a).

Les concentrations en sulfates sont toujours plus faibles dans les eaux entrant dans le lac de Lacanau que dans les eaux sortant du lac de Carcans-Hourtin, avec un écart de 20 à 40 μM , excepté en avril 2015 où les valeurs sont similaires au niveau des deux points de mesure (Figure 3.31 b). Les concentrations évoluent de la même manière en entrée et en sortie de canal, avec un minimum en mai 2014, avec des valeurs inférieures à 200 μM (Figure 3.31 b). Les eaux qui transitent par l'étang de Cousseau ont des teneurs proches de celles de Carcans-Hourtin en 2014 mais sont moins chargées en sulfates en 2015, avec des valeurs similaires à celles des eaux entrant dans Lacanau (Figure 3.31 b).

iii. Paramètres du carbone dissous

Les différences d'alcalinité entre la sortie de Carcans-Hourtin et l'entrée de Lacanau sont faibles en 2014 (0,02 meq/L) et peuvent atteindre 0,1 meq/L en janvier 2015 (Figure 3.32 a). Les eaux provenant de la réserve de Cousseau montrent des alcalinités similaires aux deux autres points, exceptés en juillet et en décembre 2014, où les valeurs sont inférieures de 0,2 meq/L (Figure 3.32 a).

Les concentrations en DOC sont similaires entre les deux extrémités du canal, avec des valeurs proches de 18 mg/L en 2014 et diminuant autour de 15 mg/L en 2015 suite à l'ouverture de l'écluse de Montaut en novembre 2014 (Figure 3.32 b). Une exception est observée à l'automne 2014 (octobre – novembre), où les eaux entrant dans le lac de Lacanau sont moins chargées en DOC (10-12 mg/L) que les eaux sortant de Carcans-Hourtin (environ 18 mg/L) (Figure 3.32 b). Les eaux sortant de l'étang de Cousseau montrent des teneurs en DOC similaires aux deux autres points de mesure en 2015. En revanche, les concentrations sont nettement supérieures au reste du canal en début d'été 2014, avec des valeurs de 23 mg/L en juin 2014 et de 35 mg/L en juillet 2015 (Figure 3.32 b).

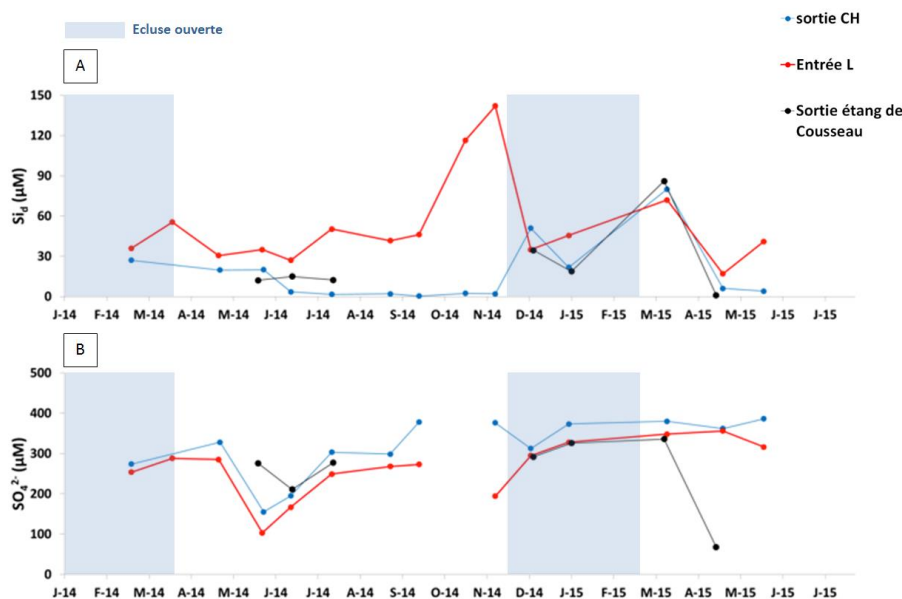


Figure 3. 31 : Chroniques de la concentration en Si_d (a), et en SO_4^{2-} (b) mesurée à la sortie du lac de Carcans-Hourtin (en bleu) et à l'entrée du lac de Lacanau (en rouge) sur le canal des étangs, ainsi qu'à la sortie de l'étang de Cousseau (en noir) de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Montaut sont indiquées par les surfaces bleutées.

Malgré une cadence d'échantillonnage moins forte (tous les deux mois), les concentrations en méthane montrent des valeurs plus fortes dans les eaux entrant dans Lacanau (0,5 à 4 μM) que dans celles sortant du lac de Carcans-Hourtin (< 0,2 μM) (Figure 3.32 c). Les eaux arrivant dans le lac de Lacanau se chargent progressivement en méthane au cours de l'année suite à la fermeture de l'écluse de Montaut : ainsi, les valeurs passent de 1 μM en avril 2014 à 3,8 μM en novembre 2014, puis diminuent fortement (< 1 μM) en décembre 2014, après l'ouverture de l'écluse (Figure 3.32 c). Les eaux en provenance de l'étang de Cousseau montrent des teneurs en méthane similaires aux eaux sortant du lac de Carcans-Hourtin, excepté en avril 2015 avec une valeur proche de 1 μM (Figure 3.32 c). La réserve ne semble donc pas être une source de méthane pour le canal.

Les valeurs de $\delta^{13}C$ du DIC à l'entrée de Lacanau sont plus négatives qu'à la sortie de Carcans-Hourtin, avec des valeurs comprises respectivement entre -18 et -6 ‰ et entre -4 et 0 ‰ (Figure 3.32 d). L'écart entre les deux points de mesure est moins marqué (différence de 2 à 5 ‰) lorsque l'écluse de Montaut est ouverte. Les valeurs des eaux entrant dans Lacanau atteignent un minimum en novembre 2014, avec une valeur d'environ -18 ‰ (Figure 3.32 d). Aucune mesure n'a été réalisée à la sortie de la réserve de Cousseau, dont l'impact reste donc inconnu.

iv. Paramètres de la phase particulaire

Les teneurs en MES (Matières En Suspension) sont similaires entre la sortie de Carcans-Hourtin et l'entrée dans Lacanau, avec des valeurs proches de 4 mg/L (Figure 3.33 a). Toutefois, les eaux entrant dans le lac de Lacanau montrent des charges particulaires plus élevées d'avril à septembre 2014, avec des valeurs supérieures à 5 mg/L atteignant un maximum de 10 mg/L en mai 2014 (Figure 3.33 a). Les eaux en provenance de l'étang de Cousseau présentent souvent de fortes teneurs en MES, avec des valeurs de 12, 27 et 11 mg/L

en juin, juillet et décembre 2014 respectivement. A partir de janvier 2015, elles présentent des charges particulières quasi identiques à celles de eaux du reste du canal (Figure 3.33 a).

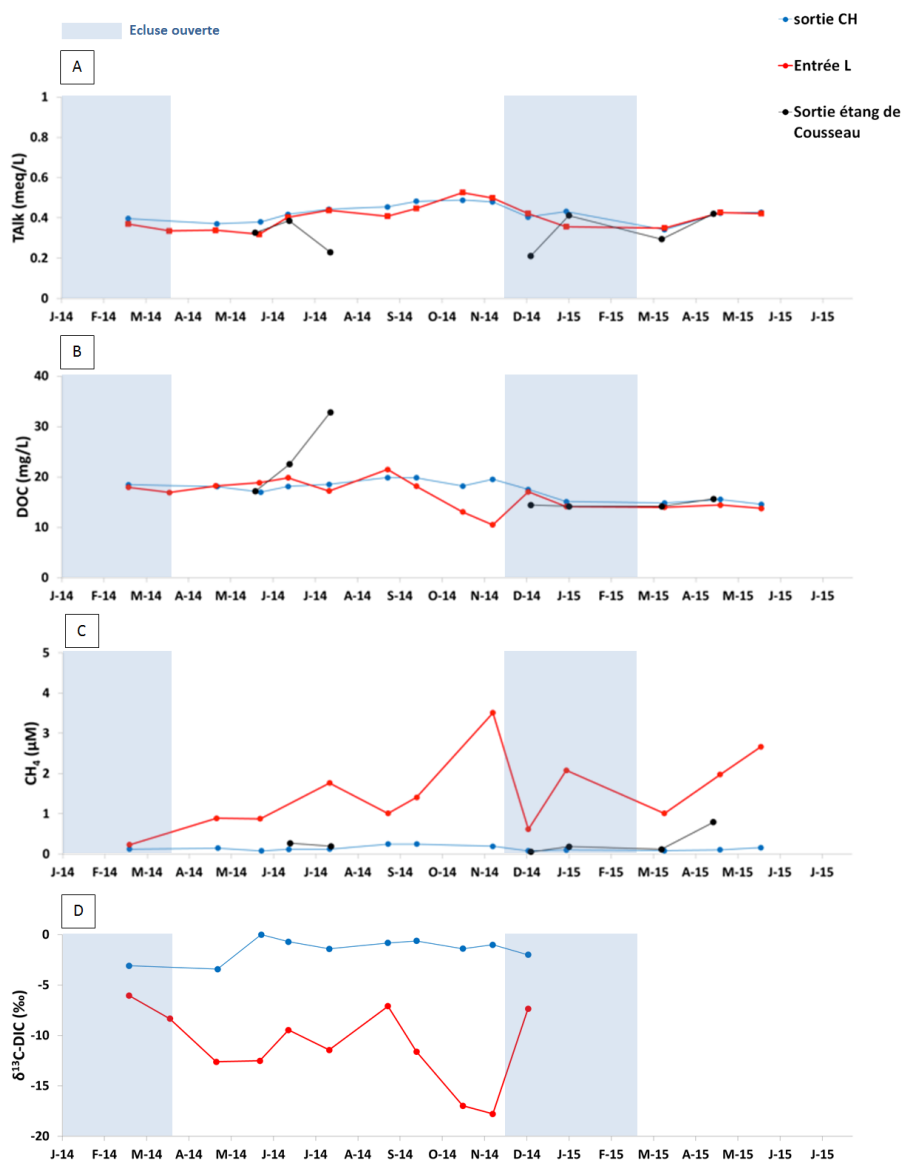


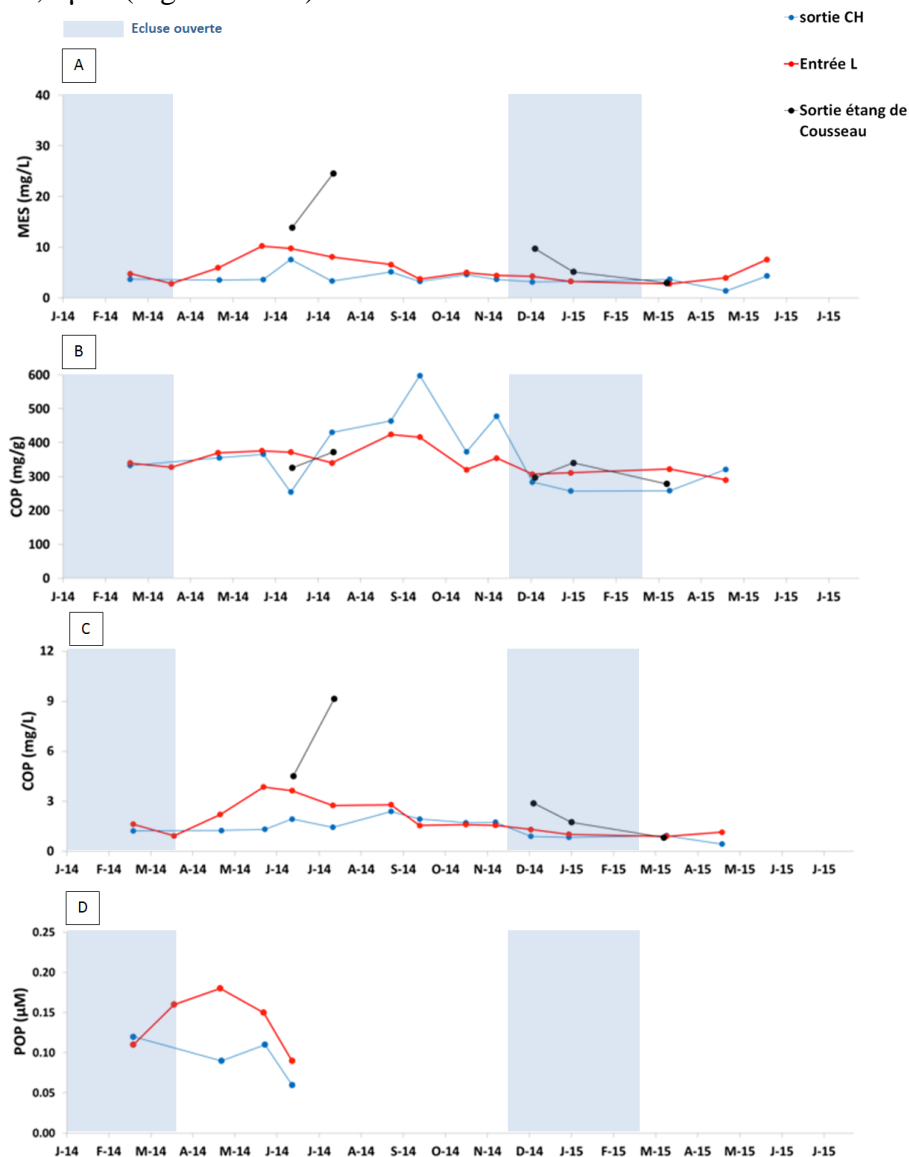
Figure 3.32 : Chroniques des valeurs de TALK (a), de DOC (b), de CH₄ (c) et de δ¹³C-DIC (d) mesurées à la sortie du lac de Carcans-Hourtin (en bleu) et à l'entrée du lac de Lacanau (en rouge) sur le canal des étangs, ainsi qu'à la sortie de l'étang de Cousseau (en noir) de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Montaut sont indiquées par les surfaces bleutées.

La composition de ces MES peut évoluer spatialement et temporellement. Ainsi, la teneur en POC des particules, bien que plutôt stable autour de 300-400 mg/g pour les eaux entrant dans Lacanau, est plus variable à la sortie du lac de Carcans-Hourtin, avec des teneurs supérieures à 400 mg/g de juillet à novembre 2014, atteignant un maximum de 600 mg/g en septembre 2014 (Figure 3.33 b). Les particules en suspension provenant de la réserve de Cousseau montrent des teneurs en POC similaires à celles parvenant au lac de Lacanau (Figure 3.33 b). En termes de transfert de POC le long du canal, les concentrations en mg/L suivent la même évolution que les teneurs en MES, avec un pic à 4,5 mg/L en mai 2014 (Figure 3.33 c) : la composition des particules influence donc peu les apports de POC parvenant au lac de Lacanau via le canal des étangs.

La teneur en POP (Phosphore Organique Particulaire) des particules est plus forte dans les eaux entrant à Lacanau (0,1 – 0,2 $\mu\text{mol/g}$) que dans les eaux sortant de Carcans-Hourtin ($< 0,1 \mu\text{mol/g}$) lorsque l'écluse de Montaut est fermée (mars à juin 2014). En revanche, les valeurs sont similaires, autour de 0,12 $\mu\text{mol/g}$ lors de la période d'ouverture de l'écluse (février 2014) (Figure 3.33 d).

Les teneurs en fer des MES sont similaires entre les deux points de mesure, avec des valeurs autour de 700 $\mu\text{mol/g}$ sur la période étudiée (février à juin 2014), avec toutefois un pic à 2200 $\mu\text{mol/g}$ en mars 2014 pour les eaux arrivant dans Lacanau (pas de donnée pour cette date à l'entrée du canal) (Figure 41e). En termes d'apports pour le lac de Lacanau, la quantité plus forte de MES dans les eaux sortant du canal entraîne une concentration en fer plus forte dans les eaux entrant à Lacanau (2 à 10 μM) que dans les eaux sortant de Carcans-Hourtin ($< 2 \mu\text{M}$) (Figure 41f).

Enfin, la composition en PIP (Phosphore Inorganique Particulaire) des particules est similaire à l'entrée et à la sortie du canal, avec des valeurs comprises entre 10 et 25 $\mu\text{mol/g}$ (Figure 3.33 g). Un maximum de 45 $\mu\text{mol/g}$ est visible en mars 2014 dans les eaux entrant dans le lac de Lacanau (mesure non effectuée pour Carcans-Hourtin) (Figure 3.33 g). Les apports de PIP au lac de Lacanau via le canal des étangs sont supérieurs aux valeurs de sortie du lac de Carcans-Hourtin, avec des valeurs respectivement comprises entre 0,1 et 0,22 μM et inférieures à 0,1 μM (Figure 3.33 h).



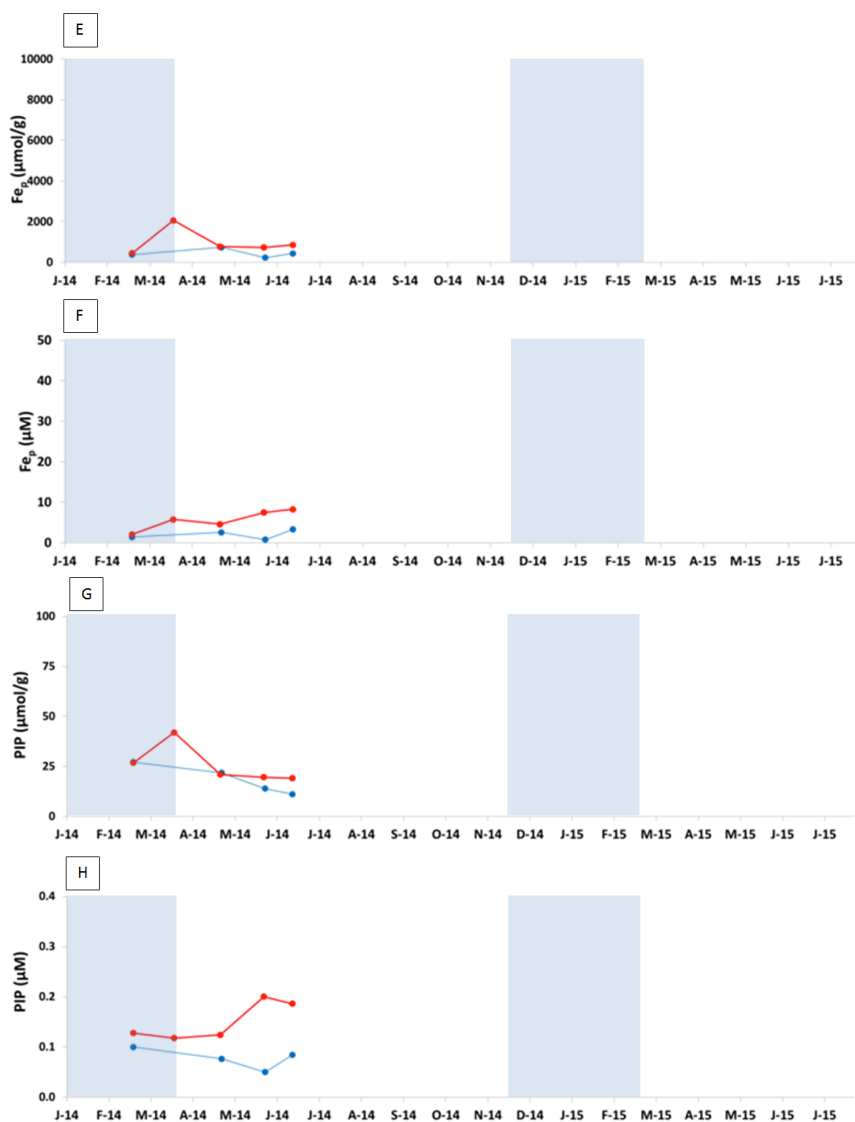


Figure 3.33 : Chroniques des concentrations en MES (a), de leur teneur en POC (b-c), en POP (d), en fer (e-f) et en PIP (g-h), mesurées à la sortie du lac de Carcans-Hourtin (en bleu) et à l'entrée du lac de Lacanau (en rouge) sur le canal des étangs, ainsi qu'à la sortie de l'étang de Cousseau (en noir) de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Montaut sont indiquées par les surfaces bleutées.

v. Synthèse

Lors de leur transit dans le canal des étangs, les eaux sortant du lac de Carcans-Hourtin changent légèrement de composition chimique. Ainsi, les eaux arrivant dans le lac de Lacanau montrent une conductivité, une saturation en oxygène et un pH plus faibles que les eaux entrant dans le canal. La charge en DIN diminue, avec des valeurs similaires pour le NH_4^+ mais des concentrations plus faibles à l'entrée dans Lacanau pour le NO_3^- . De même, les concentrations en sulfate sont plus fortes à la sortie de Carcans-Hourtin qu'à l'entrée dans Lacanau. En revanche, les teneurs en Fe_d , Si_d , DOP et CH_4 augmentent entre l'entrée et la sortie du canal. De même, la charge particulaire est plus forte à l'entrée dans le lac de Lacanau, alors que la composition des particules varie peu au cours du transit dans le canal.

b. Le canal des étangs à la sortie de Lacanau

Cette partie présente les mesures régulières réalisées dans le canal de sortie des eaux du lac de Lacanau, situé au sud de ce dernier. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin également indiquées.

i. Paramètres physico-chimiques

La température des eaux sortant du lac de Lacanau évolue saisonnièrement, avec un minimum de 8°C en hiver (janvier et décembre 2014) et un maximum de 23°C en été (juillet à septembre 2014) (Figure 3.34 a). La conductivité est comprise entre 200 et 270 $\mu\text{S}/\text{cm}$, avec l'occurrence des valeurs minimales en fin d'hiver (février 2014 et mars 2015) (Figure 3.34 b). La saturation en oxygène varie de 65 à 100%, avec des valeurs proches de 100% en hiver (janvier à mai 2014 et décembre 2014 à février 2015) et des valeurs minimales en début d'été, en juin-juillet 2014 (65%), lorsque l'écluse de Batejin est fermée et que les eaux stagnent, et en mai 2015 (75%) (Figure 3.34 c).

Le pH est compris entre 6,4 e 7,2, avec des valeurs minimales en début d'été (juin-juillet 2014) (Figure 3.34 d).

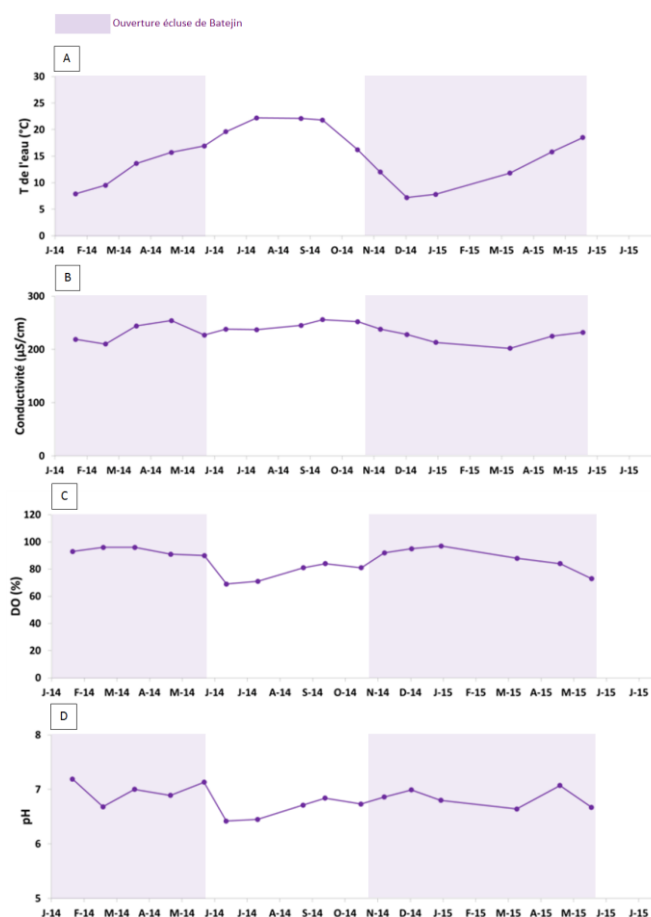


Figure 3. 34 : Chroniques des mesures de température (a), conductivité (b), saturation en oxygène (c) et pH (d) effectuées à la sortie du lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin sont indiquées par les surfaces colorées.

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Les eaux sortant du lac de Lacanau présentent une évolution saisonnière marquée des teneurs en DIN. Ainsi, les concentrations en NH_4^+ varient de 0 à 8 μM , avec un minimum en fin d'été (valeur quasi nulle en septembre 2014) et des maxima en hiver (8,5 μM en mars 2014, 7 μM en janvier 2015) (Figure 3.35 a). De même, les concentrations en NO_3^- sont plus élevées en hiver et au printemps (valeurs > 10 μM de janvier à mai 2014 et 2015) qu'en été et en automne (valeurs quasi nulles de juillet à novembre 2014) (Figure 3.35 b). Les valeurs en NO_2^- sont généralement faibles (< 0,2 μM), avec un pic au printemps (0,2 μM en avril 2014 et 0,55 μM en avril 2015) (Figure 3.35 c).

Les eaux sortant du lac de Lacanau présentent des concentrations en DIP comprises entre 0 et 0,2 μM , avec des valeurs minimale et maximale en été 2014 (0 μM en août 2014 et 0,4 μM en septembre 2014) (Figure 3.36 a). Les valeurs en DOP sont souvent comprises entre 0 et 0,5 μM , avec un pic à 1 μM en août 2014 (Figure 3.36 b). Les teneurs en Fe_d augmentent au cours de l'hiver, passant ainsi de 5 μM en janvier 2014 à 12 μM en avril 2014, et de 4 μM en novembre 2014 à 8 μM en mars 2015. Un pic à 13 μM est observé en juillet 2014, suivi par une diminution des valeurs jusqu'à 5 μM en septembre 2014 (Figure 3.36 c). Les concentrations en Mn_d varient généralement entre 0,5 et 1,5 μM , avec des maxima de 2 μM en mai et novembre 2014 (Figure 3.36 d).

Les eaux sortant du lac de Lacanau contiennent 10 à 150 μM de Si_d , avec des valeurs maximales en hiver (95 μM en janvier-février 2014, 150 μM en mars 2015). Les teneurs tendent à diminuer au printemps et en été, pour atteindre un minimum en fin d'été (environ 10 μM en septembre 2014) et enfin ré-augmenter à l'automne, lorsque l'écluse de Batejin est à nouveau ouverte (Figure 3.37 a).

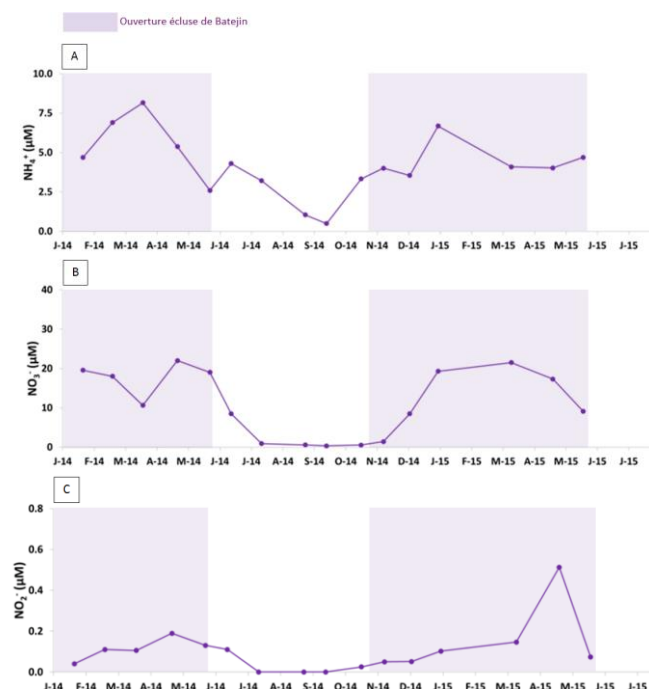


Figure 3. 35 : Chroniques des concentrations en NH_4^+ (a), NO_3^- (b) et NO_2^- (c) mesurées à la sortie du lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin sont indiquées par les surfaces colorées.

Les concentrations en SO_4^{2-} varient entre 100 et 200 μM de janvier à juillet 2014, puis augmentent jusqu'à un maximum de 250 μM en novembre 2014 et enfin se stabilisent autour de 200 μM de décembre 2014 à mai 2015 (Figure 3.37 b).

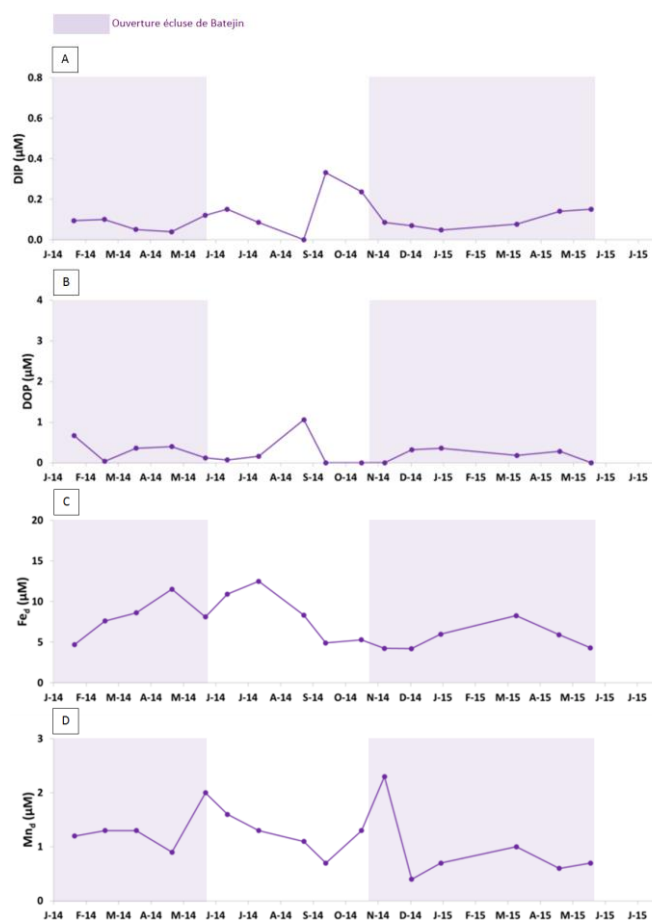


Figure 3. 36 : Chroniques des concentrations en DIP (a), DOP (b), Fe_d (c) et Mn_d (d) mesurées à la sortie du lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin sont indiquées par les surfaces colorées.

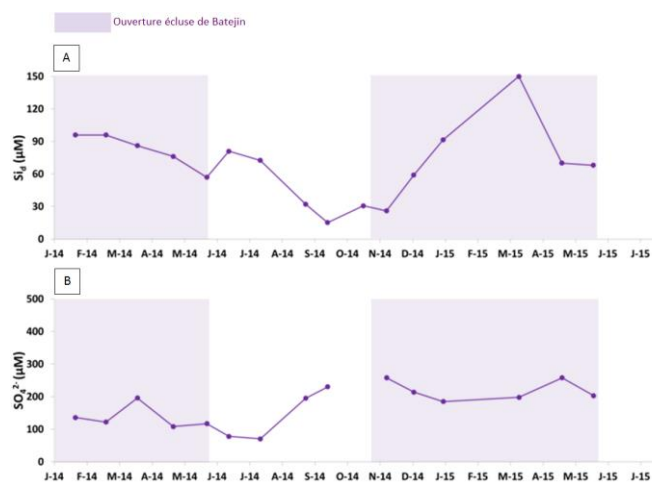


Figure 3. 37 : Chroniques des concentrations en Si_d (a) et en SO_4^{2-} (b) mesurées à la sortie du lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin sont indiquées par les surfaces colorées.

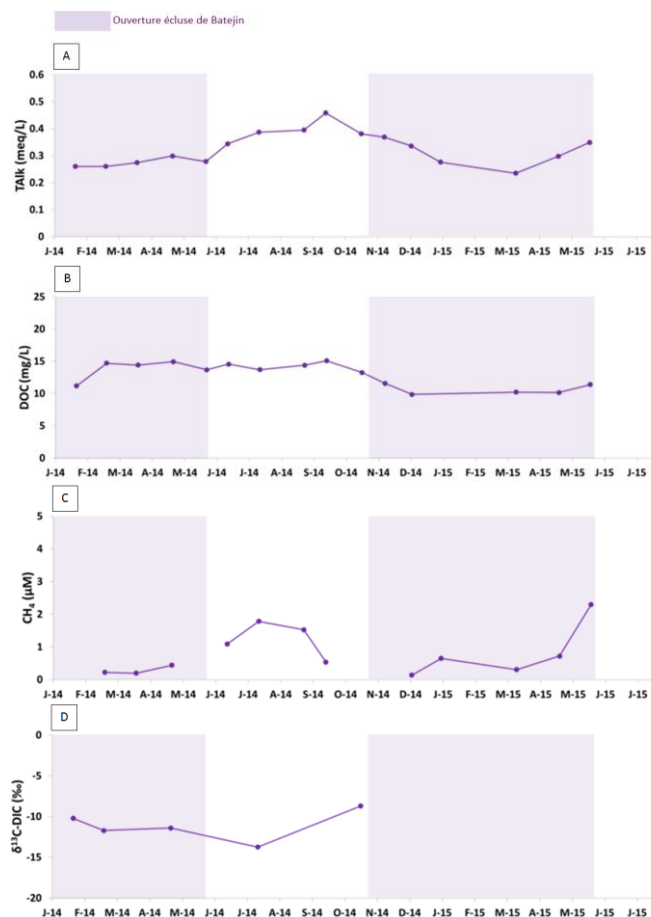


Figure 3. 38 : Chroniques des valeurs de Talk (a), de DOC (b), de CH₄ (c) et de δ¹³C-DIC (d) mesurées à la sortie du lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin sont indiquées par les surfaces colorées.

iii. Paramètres du carbone dissous

Les eaux sortant du lac de Lacanau montrent des valeurs de Talk comprises entre 0,25 et 0,45 meq/L. Les concentrations sont stables autour de 0,25-0,3 meq/L en hiver et au printemps (janvier – mai 2014 et décembre 2014 - avril 2015) et maximales en été (0,45 meq/L en septembre 2014) (Figure 3.38 a).

Les concentrations en DOC sont stables autour de 15 mg/L de février à septembre 2014, puis diminuent jusqu'à un minimum de 10 mg/L en décembre 2014 (Figure 3.38 b).

Les concentrations en CH₄ sont faibles en hiver (< 0,5 μM), lorsque l'écluse de Batejin est ouverte, mais atteignent 2 μM en juillet 2014 (écluse fermée) et 2,2 μM en mai 2015 (écluse ouverte) (Figure 3.38 c). Les valeurs de δ¹³C-DIC sont négatives et comprises entre -13 et -8 ‰, valeurs respectivement mesurées en juillet et octobre 2014 (Figure 3.38 d).

iv. Paramètres de la phase particulaire

A la sortie sud du lac de Lacanau, les teneurs en MES sont stables autour de 2-3 mg/L de janvier à mai 2014 puis augmentent durant l'été, pendant la période de fermeture de l'écluse de Batejin, avec un maximum à 7 mg/L en août 2014 (Figure 3.39 a). Les concentrations en MES sont à nouveau stables autour de 2,5 mg/L de novembre 2014 à avril 2015 (écluse ouverte) (Figure 3.39 a).

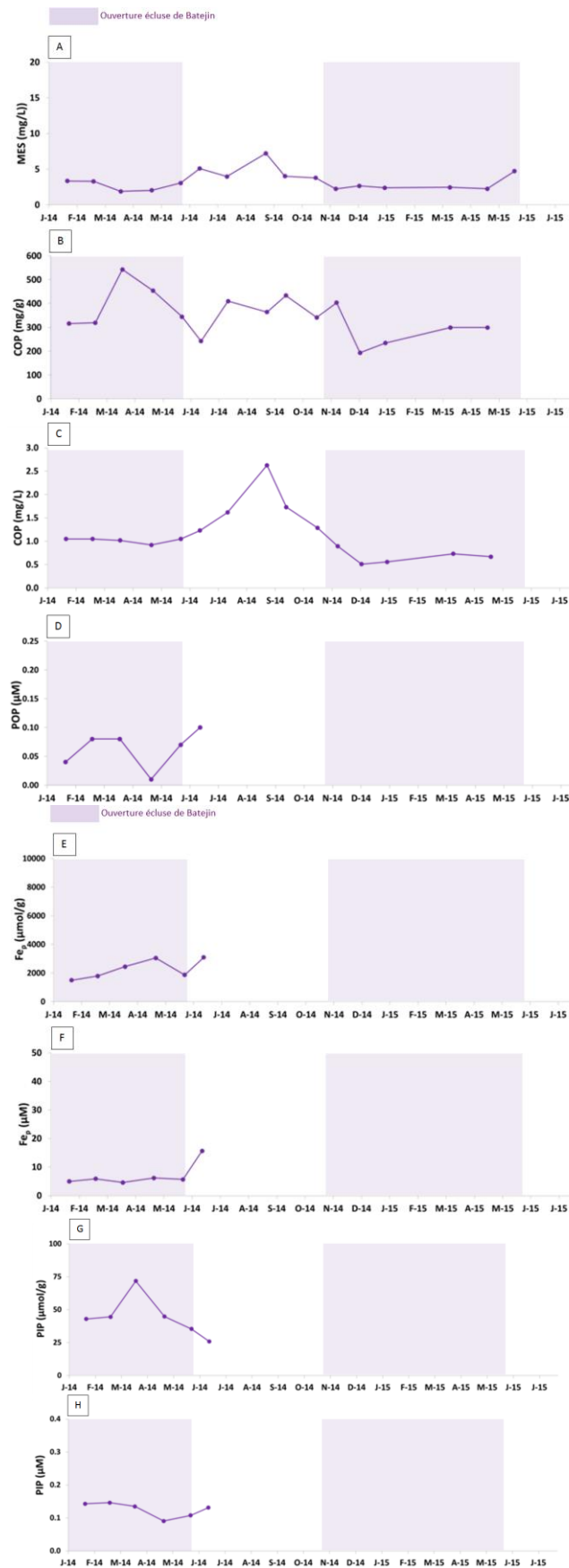


Figure 3. 39 : Chroniques des concentrations en MES (a), POC (b-c), POP (d), Fe_p (e-f) et PIP (g-h) mesurées à la sortie du lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015. Les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin sont indiquées par les surfaces colorées.

La composition chimique de ces particules évolue au cours du temps, avec des teneurs en POC très variables, comprises entre 200 mg/g (décembre 2014) et 550 mg/g (mars 2014) (Figure 3.39 b). Ramenées aux concentrations en MES, ces teneurs en POC des particules correspondent à un flux de POC vers le bassin d'Arcachon (exutoire du canal des étangs au sud de Lacanau) allant de 0,5 à 2,7 mg/L. Les concentrations volumiques en POC sont plutôt stables durant les périodes d'ouverture de l'écluse de Batejin, avec des valeurs proches de 1 mg/L de janvier à mai 2014 et proches de 0,5 mg/L de décembre 2014 à avril 2015 (Figure 3.39 c). Lorsque l'écluse est fermée, les valeurs augmentent jusqu'à un maximum de 2,7 mg/L en août 2014 correspondant au pic de concentration en MES (Figures 3.39 a et c).

Les teneurs en POP (Phosphore Organique Particulaire) sont variables dans les eaux sortant du lac de Lacanau, avec des valeurs comprises entre 0 et 0,1 μM et un minimum atteint en avril 2014 (valeur quasi nulle) (Figure 3.39 d).

La composition en fer des particules montre des valeurs autour de 2000 $\mu\text{mol/g}$, avec un minimum à 1800 $\mu\text{mol/g}$ en janvier 2014 et un maximum à 3500 $\mu\text{mol/g}$ en avril 2014 (Figure 3.39 e). Ramenées aux concentrations en MES, ces teneurs correspondent à des valeurs de fer particulaires stables autour de 5 μM de janvier à mai 2014, lorsque l'écluse de Batejin est fermée (Figure 3.39 f). Après l'ouverture de l'écluse, un maximum de 17 μM est atteint en juin 2014 (Figure 3.39 f).

La teneur en phosphore inorganique des particules (PIP) est variable, avec des valeurs allant de 25 $\mu\text{mol/g}$ en juin 2014 à 75 $\mu\text{mol/g}$ en mars 2014 (Figure 3.39 g). Cela correspond à des concentrations volumiques de PIP comprises entre 0,8 (avril 2014) et 0,15 μM (février 2014) (Figure 3.39 h).

v. Synthèse

Les eaux sortant du lac de Lacanau par le canal des étangs ont des caractéristiques chimiques proches des eaux intérieures du lac (Tableau 3.3). Certains paramètres montrent toutefois des différences significatives, traduisant l'occurrence de processus propres au canal, notamment lors des périodes de fermeture de l'écluse de Batejin.

Ainsi, la saturation en oxygène peut être plus faible dans les eaux du canal (65%) que dans les eaux du lac (90%), tout comme les concentrations en SO_4^{2-} (valeurs minimales respectives de 200 et 100 μM) (Tableau 3.3). A l'inverse, certains paramètres (NH_4^+ , Si_d , Fe_d , CH_4) montrent des valeurs plus fortes dans le canal que dans les eaux internes du lac (Tableau 3.3). Enfin, les valeurs de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ sont plus négatives dans les eaux du canal (-13 à -8 ‰) que dans les eaux internes du lac (-8 à -2 ‰) (Tableau 3.3).

La quantité et la qualité des MES évolue également entre le canal d'entrée et le canal de sortie du lac de Lacanau. Ainsi, les concentrations en MES sont généralement plus faibles à la sortie du lac (2-7 mg/L) que dans le canal d'entrée (2-10 mg/L) (Tableau 3.4).

La qualité des particules diffère aussi légèrement, avec des teneurs plus variables pour le POC et plus fortes pour le fer et le phosphore (Tableau 3.4). Toutefois, en raison de la quantité moindre de particules, les concentrations volumiques en PIP sont du même ordre de grandeur entre l'entrée dans le lac et le canal de sortie des eaux. En revanche, les concentrations volumiques en Fe_p sont supérieures à la sortie du lac de Lacanau (Tableau 3.4).

Tableau 3. 3 : Gammes des valeurs mesurées pour les paramètres physico-chimiques, les sels nutritifs et éléments associés et les paramètres du carbone dissous dans les eaux du lac de Lacanau et les eaux du canal de sortie du lac de Lacanau.

	Eaux internes du lac	Eaux du canal de sortie	
Paramètres physico-chimiques	Température (°C)	10 - 25	8 - 23
	Conductivité (µS/cm)	200 - 250	200 - 270
	O ₂ (%)	90 - 100	65 - 100
	pH	7 - 8	6,4 - 7,2
Sels nutritifs et éléments associés	NO ₃ ⁻ (µM)	0 - 20	0 - 25
	NH ₄ ⁺ (µM)	0 - 10	0 - 8
	NO ₂ ⁻ (µM)	0 - 0,2	0 - 0,6
	DIP (µM)	0 - 0,2	0 - 0,4
	DOP (µM)	0 - 6	0 - 1
	Si _d (µM)	0 - 100	10 - 150
	SO ₄ ²⁻ (µM)	≈ 200	100 - 250
	Fe _d (µM)	2 - 10	4 - 13
Mn _d (µM)	0 - 3	0,5 - 2,5	
Paramètres du carbone dissous	Talk (meq/L)	0,25 - 0,40	0,25 - 0,45
	DOC (mg/L)	10 - 20	10 - 15
	CH ₄ (µM)	< 0,5	0 - 2,2
	δ ¹³ C-DIC (‰)	-8 à -2	-13 à -8

Tableau 3. 4 : Gammes des valeurs mesurées pour les paramètres de la phase particulaire dans le canal d'entrée et le canal de sortie des eaux du lac de Lacanau

	Canal d'entrée	Canal de sortie
MES (mg/L)	0 - 10	2 - 7
POC (mg/g)	300 - 400	200 - 550
POC (mg/L)	1 - 4	0,5 - 2,7
POP (µM)	0,08 - 0,18	0 - 0,1
Fe _p (µmol/g)	0 - 2000	1800 - 3500
Fe _p (µM)	0 - 10	5 - 17
PIP (µmol/g)	20 - 45	25 - 75
PIP (µM)	0,12 - 0,22	0,08 - 0,15

Le fer et le phosphore particuliers présentés auparavant (Fe_p et PIP) correspondent à la fraction extraite par l'attaque ascorbate, i.e. les oxydes et hydroxydes de fer les plus réactifs et le phosphore associé (Anschutz et Deborde, 2016). Toutefois, d'autres attaques sélectives existent et permettent d'extraire des fractions différentes. Parmi elles, l'attaque HCl est couramment utilisée dans la littérature et permet d'extraire un mélange d'oxydes de fer peu réactifs, de carbonates, de minéraux argileux et d'AVS (Anschutz et Deborde, 2016). Employée sur certains de nos échantillons, cette attaque HCl met en évidence les faibles concentrations en fer ainsi obtenues (valeurs inférieures à 0,5 µM) (Figure 3.40) : les phases extraites par l'attaque ascorbate sont donc majoritaires. Toutefois, les concentrations en phosphore sont du même ordre de grandeur pour les deux extractions (0 à 0,1 µM), avec un rapport entre P_{HCl} et P_{asc} proche de 1 pour la sortie de Carcans-Hourtin (Figure 3.40).

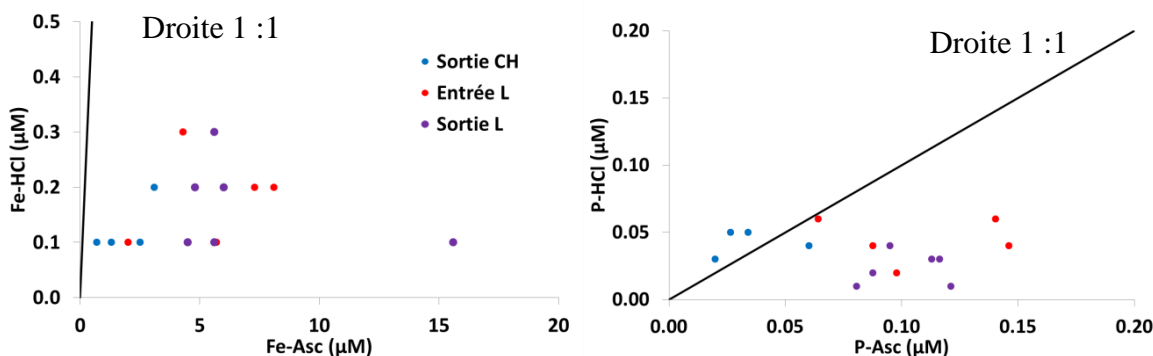


Figure 3. 40 : Relation entre les espèces (le fer et le phosphore) issues de l'extraction à l'ascorbate et à l'HCl sur les matières en suspension des eaux des canaux des lacs médocains entre janvier 2014 et juillet 2014. La droite représente les points pour lesquels les deux formes sont présentes dans un ratio 1:1.

3. Crastes

Pour les crastes se jetant dans les lacs de Carcans-Hourtin et Lacanau, deux jeux de données complémentaires ont été acquis : l'un contient les mesures mensuelles réalisées de janvier 2014 à mai 2015 (partie a) ; l'autre les mesures effectuées lors d'un suivi haute fréquence réalisé en janvier 2016 (partie b) (annexe 5). Ce suivi à haute résolution a été mis en place afin d'étudier le comportement des éléments dissous dans un contexte de changement rapide de débit (remise en eau des crastes).

a. Prélèvements mensuels

En complément de l'évolution des différents paramètres considérés, la somme des débits des différentes crastes (calculés à partir du débit de la Matouse) est indiquée afin de juger de la significativité des mesures en terme de flux. De plus, les périodes d'écoulements sont grisées. La plupart des crastes est asséchée ou quasi-asséchée en été : la variabilité saisonnière de la composition des eaux n'est donc pas étudiée. Enfin, les crastes de Carcans-Hourtin et de Lacanau se distinguent de par leur bassin versant, qui est largement agricole dans le premier cas (crastes de Lambrusse, Garroueyre, Lupian + Caillava, Pipeyrous) et majoritairement forestier pour Lacanau.

i. Paramètres physico-chimiques

La température des eaux varie au cours de l'année, allant d'un minimum de 7°C en décembre 2014 à un maximum de 24°C en juillet 2014 (Figure 3.41 a). Les valeurs sont homogènes entre les différentes crastes en période d'écoulement intense (janvier-février 2014 et janvier-mars 2015) mais montrent des écarts significatifs durant les périodes d'écoulement moindre. Ainsi, en mai 2015, une différence de 8°C est observée entre la craste « Pont des tables » (environ 12°C) et celle de Garroueyre (environ 20°C) (Figure 3.41 a). Les crastes connectées au lac de Carcans-Hourtin présentent généralement des températures supérieures à celles des crastes de Lacanau, avec un écart compris entre 2 et 5°C (Figure 3.41 a).

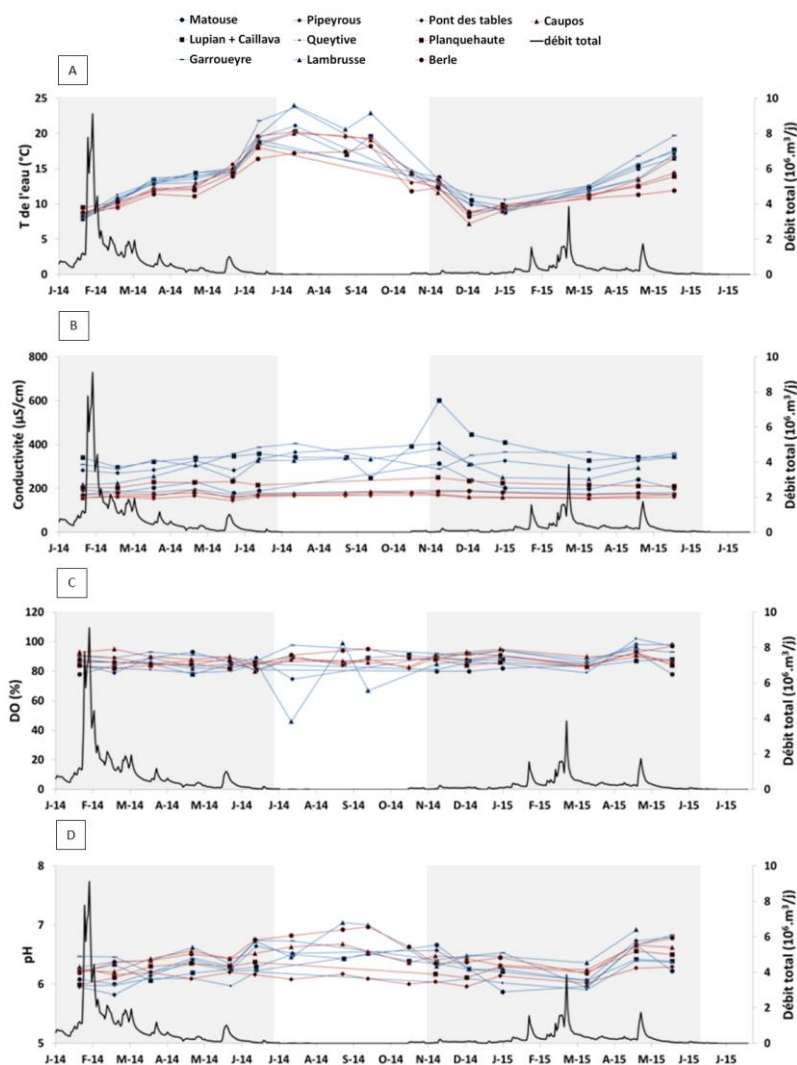


Figure 3. 41 : Chroniques des mesures de température (a), conductivité (b), saturation en oxygène (c) et pH (d) effectuées sur l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs de Carcans-Hourtin (en bleu) et de Lacanau (en rouge) de janvier 2014 à juillet 2015. La courbe noire indique la somme des débits, calculés à partir des données de la Matouse. Les zones grisées correspondent aux périodes d'écoulements.

La conductivité est relativement stable lors des périodes d'écoulement, avec des valeurs comprises entre 150 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les crastes du lac de Lacanau et entre 200 et 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour celles du lac de Carcans-Hourtin (Figure 3.41 b).

Les teneurs en oxygène dissous sont comprises entre 80 et 100% et sont stables lors des périodes d'écoulement (Figure 3.41 c). Rappelons que les minima observés lors de l'été 2014 sont liés au caractère stagnant des eaux présentes dans les crastes non asséchées (mais aux débits très faibles) et, comme les autres paramètres de cette période, ne sont pas à prendre en compte dans le calcul des flux vers le lac.

Les valeurs de pH varient de 5,8 à 6,8, avec les valeurs les plus faibles lorsque les débits sont forts (février 2014 et mars 2015). Ainsi, les valeurs de pH sont comprises entre 5,8 et 6,5 entre janvier et février 2014 et entre janvier et mars 2015 alors qu'elle sont comprises entre 6,2 et 6,8 lorsque les débits diminuent entre mars et juin 2014 et entre avril et mai 2015 (Figure 3.41 d).

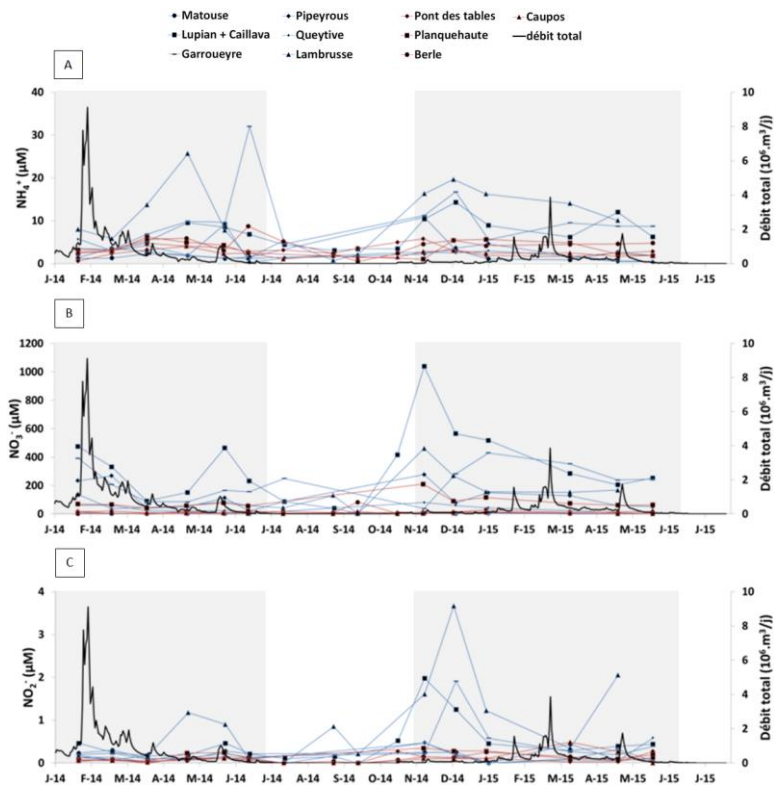


Figure 3.42 : Chroniques des concentrations en NH_4^+ (a), NO_3^- (b) et NO_2^- (c) mesurées sur l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs de Carcans-Hourtin (en bleu) et de Lacanau (en rouge) de janvier 2014 à juillet 2015. La courbe noire indique la somme des débits, calculés à partir des données de la Matouse. Les zones grisées correspondent aux périodes d'écoulements.

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Les concentrations en DIN sont différentes entre les crastes connectées au lac de Lacanau et celles liées au lac de Carcans-Hourtin. Pour les premières, les concentrations sont comprises entre 0 et 10 μM de NH_4^+ , 0 et 100 μM de NO_3^- et 0 et 0,5 μM de NO_2^- (Figure 3.42). Pour le lac de Carcans-Hourtin, les teneurs en DIN sont similaires pour les crastes traversant majoritairement des parcelles forestières (Matouse et Queytive) mais sont nettement plus fortes pour les crastes traversant des parcelles agricoles (Lambrusse, Garroueyre, Lupian + Caillava, Pipeyrous). Ainsi, ces dernières montrent des concentrations allant de 5 à 30 pour NH_4^+ , de 100 à 1000 μM pour NO_3^- et de 0,5 à 3,5 μM pour NO_2^- (Figure 3.42).

Les concentrations en DIP sont généralement inférieures à 0,4 μM , excepté pour deux crastes : le Lambrusse et la Matouse, qui montrent des valeurs allant respectivement jusqu'à 0,7 μM (mai 2014) et 1,4 μM (novembre 2014) (Figure 3.43 a). Les concentrations en DOP montrent une variabilité importante sur l'ensemble des crastes, avec des valeurs comprises entre 0 et 1,5 μM (Figure 3.43 b). Les concentrations ont tendance à diminuer lors de l'augmentation des débits : ainsi, elles ne dépassent pas 0,25 μM en février 2014 (Figure 3.43 b).

Les concentrations en Fe_d sont semblables dans toutes les crastes, avec des valeurs entre 0 et 15 μM , excepté durant la crue de 2014 (10 à 23 μM en février 2014), et dans la Matouse en mai, juin et novembre 2014 (20 – 25 μM) (Figure 3.43 c). Les concentrations en Mn_d sont comprises entre 0,5 et 4 μM , avec une majorité de valeurs entre 1 et 2 μM (Figure 3.43 d). Les valeurs les plus fortes apparaissent en période de faibles débits.

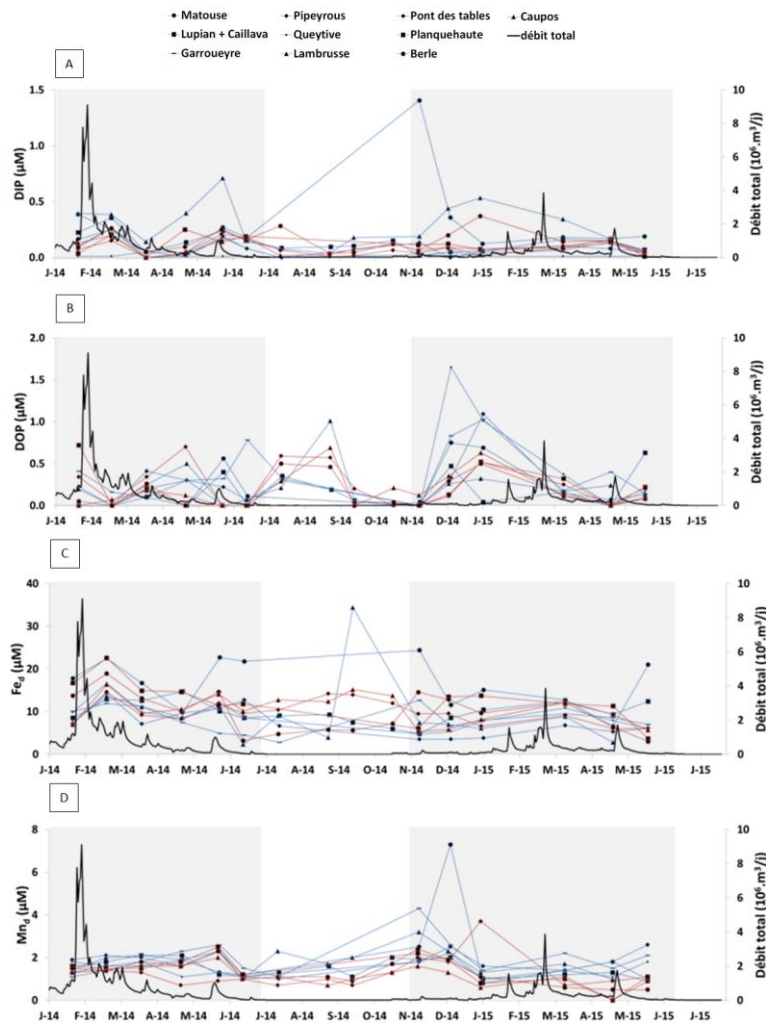


Figure 3. 43 : Chroniques des concentrations en DIP (a), DOP (b), Fe_d (c) et Mn_d (d) mesurées sur l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs de Carcans-Hourtin (en bleu) et de Lacanau (en rouge) de janvier 2014 à juillet 2015. La courbe noire indique la somme des débits, calculés à partir des données de la Matouse. Les zones grisées correspondent aux périodes d'écoulements.

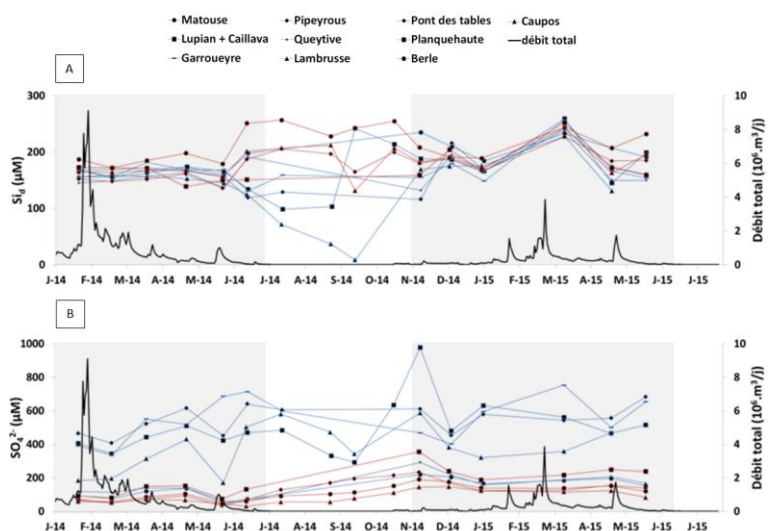


Figure 3. 44 : Chroniques des concentrations en Si_d (a) et SO_4^{2-} (b) mesurées sur l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs de Carcans-Hourtin (en bleu) et de Lacanau (en rouge) de janvier 2014 à juillet 2015. La courbe noire indique la somme des débits, calculés à partir des données de la Matouse. Les zones grisées correspondent aux périodes d'écoulements.

Les concentrations en Si_d de l'ensemble des crastes sont comprises entre 140 et 200 μM lors de l'année 2014 (Figure 3.44 a). La variabilité augmente lorsque les débits sont faibles, avec des valeurs comprises entre 100 et 250 μM (juin et novembre 2014) (Figure 3.44 a). En 2015, les valeurs augmentent, passant de 150-200 μM en janvier à 220-270 μM en mars. A la fin de la période de recharge, les valeurs diminuent, passant en dessous de 220 μM , et la variabilité

augmente, comme pour le cycle de 2014 (Figure 3.44 a). Deux ensembles se distinguent pour les concentrations en SO_4^{2-} : les crastes traversant majoritairement des zones forestières (crastes de Lacanau, Matouse et Queytive) montrent des valeurs inférieures à 200 μM tandis que les crastes traversant des zones agricoles (Lambrusse, Garroueyre, Lupian + Caillava, Pipeyrous) présentent des valeurs comprises entre 200 et 1000 μM (Figure 3.44 b).

iii. Paramètres du carbone dissous

Durant les périodes d'écoulement, l'alcalinité des crastes est plutôt stable, avec des valeurs comprises entre 0,1 et 0,3 meq/L, excepté quelques valeurs plus importantes mesurées dans la Matouse (0.7 meq/L) et dans Queytive (0.6 meq/L) durant la période d'été de 2014 (Figure 3.45 a). Les teneurs en DOC sont également assez homogènes, avec des valeurs comprises entre 5 et 15 mg/L sur la totalité des crastes, hormis la Matouse qui présente des concentrations supérieures, jusqu'à 23 mg/L (Figure 3.45 b).

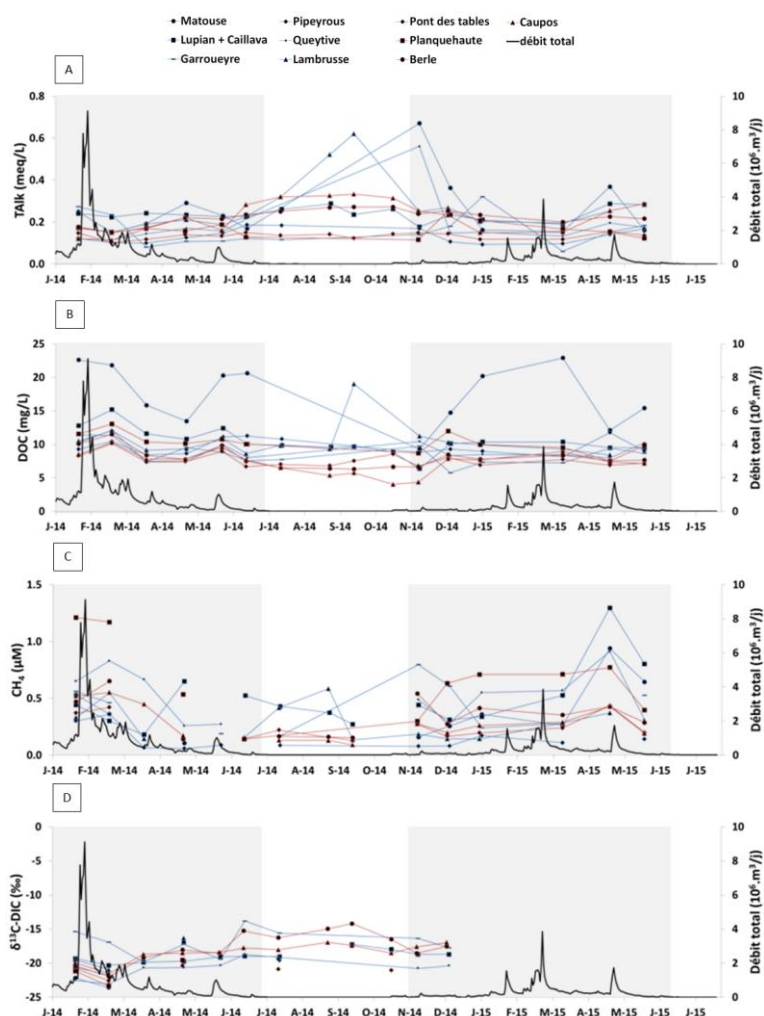


Figure 3. 45 : Chroniques des concentrations en Talk (a), DOC (b), CH₄ (c) et des valeurs de $\delta^3\text{C-DIC}$ mesurées sur l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs de Carcans-Hourtin (en bleu) et de Lacanau (en rouge) de janvier 2014 à juillet 2015. La courbe noire indique la somme des débits, calculés à partir des données de la Matouse. Les zones grisées correspondent aux périodes d'écoulements.

Les concentrations en CH_4 sont plus variables, même si les valeurs restent faibles (< 1,5 μM) sur l'ensemble des crastes (Figure 3.45 c). Un pic de concentration apparaît en fin d'hiver ou début de printemps sur certaines crastes : ainsi, la craste de Planquehaute montre des teneurs

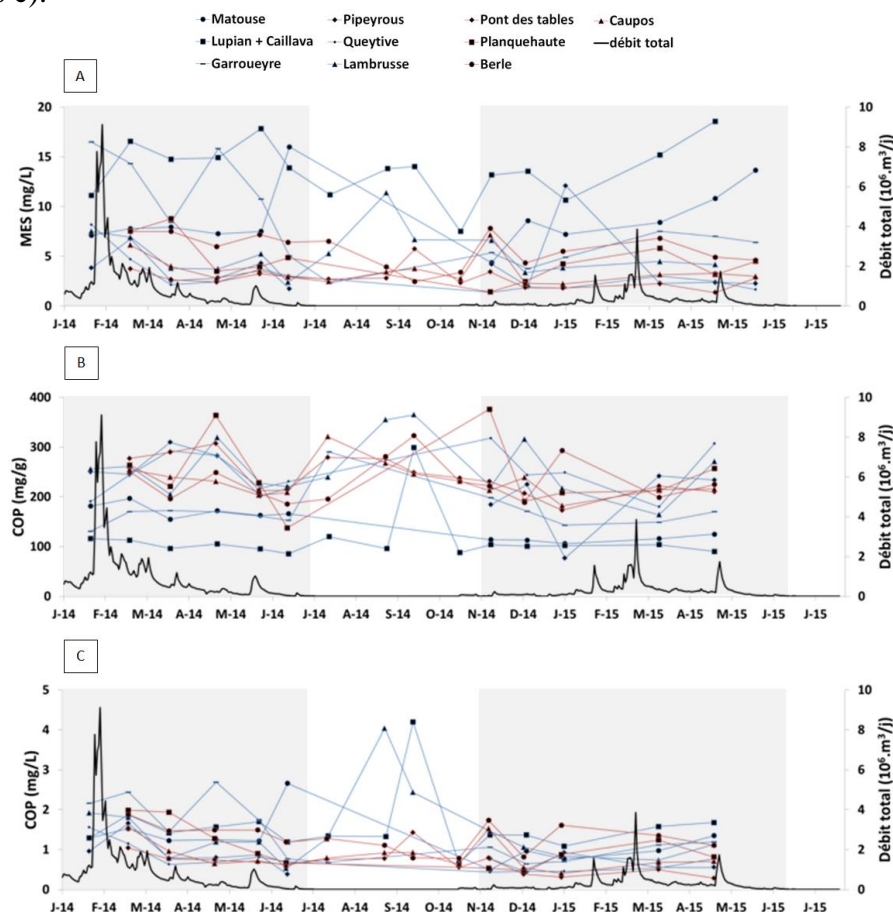
en CH₄ autour de 1,25 µM en janvier et février 2014, tandis que les maxima des crastes de Lupian + Caillava, Matouse et Queytive sont atteints en avril 2015 avec des valeurs supérieures à 1 µM (Figure 3.45 c).

En janvier 2014, les valeurs de δ¹³C-DIC sont comprises entre -19 et -23 ‰ pour l'ensemble des crastes, excepté Garroueyre qui présente une valeur de -15 ‰ (Figure 3.45 d). Suite au pic de crue de début février 2014, toutes ces valeurs diminuent d'environ 2-3 ‰ pour atteindre les valeurs minimales de fin février 2014 (-20 à -24 ‰ ; -17‰ pour Garroueyre) (Figure 3.45 d). Les valeurs augmentent ensuite lors des périodes de faible débit et atteignent ainsi -18 à -13 ‰ en juin 2014 et -19 à -16 ‰ en décembre 2014 (Figure 3.45 d).

iv. Paramètres de la phase particulaire

Les teneurs en MES sont plus importantes dans les rivières se jetant dans le lac de Carcans-Hourtin, notamment les crastes de Matouse, Lupian + Caillava, Garroueyre et Pipeyrous, avec des valeurs pouvant dépasser 15 mg/L (Figure 3.46 a). Pour les autres crastes, les teneurs en MES sont comprises entre 1 et 8 mg/L (Figure 3.46 a). Les fortes teneurs en MES observées dans les crastes du nord ne sont pas liées aux débits (Figure 3.46 a) : une explication géographique (particularité locale) semble donc plus pertinente, même si aucune différence géologique n'est connue entre le nord et le sud du bassin versant.

La teneur en POC des particules est plus forte pour les crastes du sud (entre 200 et 300 mg/g) que pour les crastes du nord (Matouse, Lupian + Caillava et Garroueyre), qui ont des teneurs inférieures à 200 mg/g (Figure 3.46 b). En termes d'apports, cela correspond à des concentrations plutôt homogènes sur l'ensemble des crastes, avec des valeurs comprises entre 0,6 et 2,8 mg/L de janvier à juin 2014 et entre 0,4 et 1,8 mg/L de novembre 2014 à avril 2015 (Figure 3.46 c).



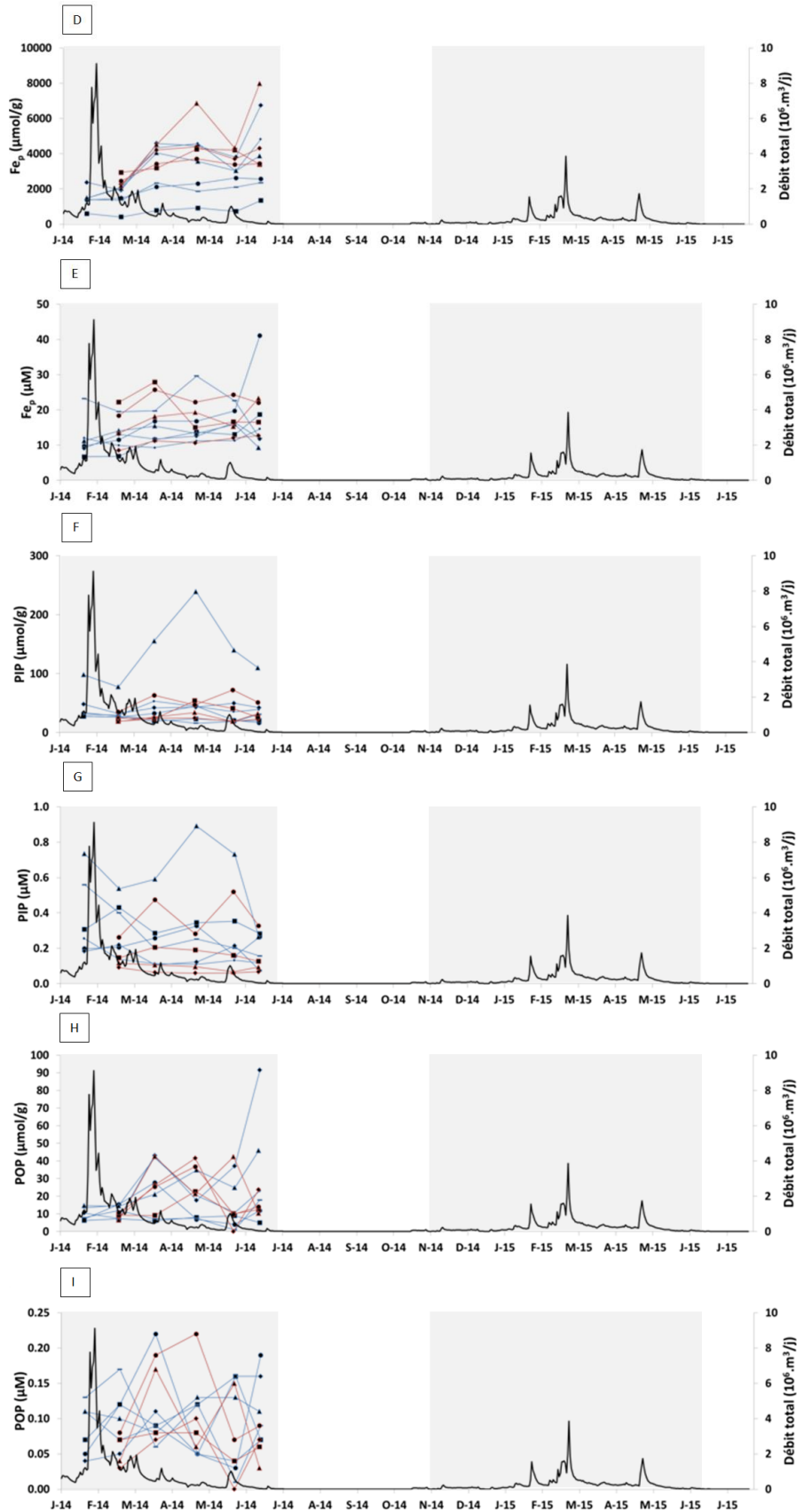


Figure 3.46 : Chroniques des concentrations en MES (a), POC (b-c), Fe_p (d-e), PIP (f-g) et POP (h-i) mesurées sur l'ensemble des crastes du bassin versant des lacs de Carcans-Hourtin (en bleu) et de Lacanau (en rouge) de janvier 2014 à juillet 2015. La courbe noire indique la somme des débits, calculés à partir des données de la Matouse. Les zones grisées correspondent aux périodes d'écoulements.

La teneur en fer des particules suit la même tendance que la teneur en POC, avec les valeurs les plus fortes observées pour les crastes du sud (3000 à 8000 $\mu\text{mol/g}$), tandis que les crastes du nord (Matouse, Lupian + Caillava, Garroueyre) présentent des valeurs inférieures à 3000 $\mu\text{mol/g}$ (Figure 3.46 d). Tout comme pour les flux de POC, cette différence nord-sud observée dans la quantité et la qualité des particules se traduit par des concentrations volumiques assez homogènes sur l'ensemble des crastes, avec des concentrations en Fe_p comprises entre 10 et 30 μM durant le cycle de 2014 (Figure 3.46 e).

Cette différence géographique de composition des MES n'apparaît pas pour les teneurs en PIP, qui sont relativement homogènes autour de 50 $\mu\text{mol/g}$, excepté pour le Lambrusse qui montre de fortes valeurs (80 à 240 $\mu\text{mol/g}$) (Figure 3.46 f). En termes de concentrations volumiques, cela correspond à des valeurs comprises entre 0,1 et 0,6 μM pour l'ensemble des crastes et entre 0,3 et 0,9 μM pour le Lambrusse (Figure 3.46 g). Cette particularité du Lambrusse s'explique par la présence d'une ancienne zone d'épandage d'eaux usées sur le bassin versant de l'un de ses affluents (données SAGE). La teneur en POP des MES augmente avec la diminution des débits : ainsi, les valeurs sont comprises entre 5 et 15 $\mu\text{mol/g}$ en janvier et février 2014 et atteignent 40 $\mu\text{mol/g}$ (jusqu'à 90 $\mu\text{mol/g}$ pour Pipeyrous) lors des périodes de faibles débits (Figure 3.46 h). Les concentrations volumiques en POP varient de 0 à 0,22 μM , sans tendance lors de la crue (Figure 3.46 i).

Remarque : les teneurs en Fe_p proviennent intégralement de l'extraction par l'ascorbate et la part de P_{HCl} du PIP représente moins de 10% du total ($\text{P}_{\text{ASC}} + \text{P}_{\text{HCl}}$).

v. Synthèse

Concernant les paramètres physico-chimiques et les éléments dissous, les crastes passant par des parcelles agricoles (Lambrusse, Garroueyre, Lupian + Caillava, Pipeyrous) se distinguent nettement, avec des conductivités (200 à 500 $\mu\text{S/cm}$), des températures, des teneurs en ammonium (5 à 30 μM), en nitrite (0,5 à 3,5 μM), en nitrate (100 à 1000 μM) et en sulfate (200 à 1000 μM) supérieures aux crastes qui passent majoritairement sur des parcelles forestières. Ces dernières ont des conductivités entre 150 et 250 μM , des concentrations en ammonium entre 0 et 10 μM , des concentrations en nitrite entre 0 et 0,5 μM , des concentrations en nitrate entre 0 et 100 μM et des concentrations en sulfate entre 0 et 200 μM . Déconnectée de l'occupation des sols, une distinction nord-sud est également observée concernant la charge particulaire des crastes : en effet, les rivières du nord contiennent plus de particules mais celles-ci sont peu riches en POC et Fe, tandis que les rivières du sud charrient en moindre quantité des particules riches en POC et en Fe.

Enfin, certains paramètres indiquent des particularités locales pour quelques crastes : ainsi, la Matouse et ses fortes teneurs en DOC, ou le Lambrusse et ses concentrations élevées en PIP.

b. Suivis haute résolution

Pour comprendre plus finement le comportement des éléments dissous dans les eaux des crastes, un suivi haute résolution a été réalisé en janvier 2016 (annexe 5) afin de mesurer la variabilité des concentrations en éléments dissous en fonction du débit, très dynamique dans cette période de remise en eau des rivières. Ce suivi a été réalisé sur les crastes de Caillava et de Garroueyre, considérées comme des crastes agricoles, et sur les crastes de Queytime et de Caupos, considérées comme des crastes forestières. La craste de Caillava, la plus riche en nitrate du bassin versant, a fait l'objet de deux points de prélèvement afin de suivre l'évolution amont/aval des concentrations.

i. Paramètres physico-chimiques

Les crastes agricoles présentent des conductivité élevées lors de la remise en eau des crastes le 6 janvier 2016, avec des valeurs entre 500 et 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour Caillava et autour de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour Garroueyre (Figure 3.47 a). Dans le premier cas, ces valeurs diminuent ensuite pour se stabiliser à 400-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ tandis que les conductivités restent stables autour de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans la Craste de Garroueyre (Figure 3.47 a). Les crastes forestières présentent des conductivités plus faibles, stables entre 100 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 3.47 a). Ces valeurs sont similaires à celles mesurées durant les deux ans de suivi mensuel.

Les teneurs en DO sont également semblables à celles du suivi mensuel, avec des valeurs comprises entre 80 et 100% (Figure 3.47 b).

Les pH sont plus importants lorsque les débits sont faibles : ainsi, les valeurs sont comprises entre 6 et 7 avant le 10 janvier 2016 puis varient entre 5,5 et 6,5 jusqu'au 21 janvier pour remonter légèrement entre 6 et 6,5 vers le 26 janvier 2016 (Figure 3.47 c).

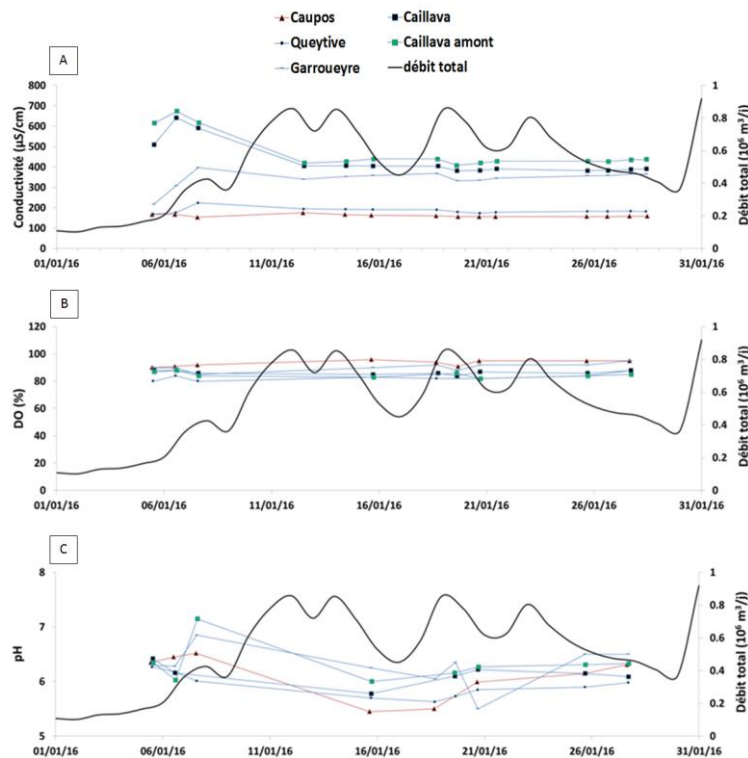


Figure 3. 47 : Chroniques des mesures de conductivité (a), saturation en oxygène (b) et pH (c) du suivi haute résolution réalisé du 1 janvier au 31 janvier 2016. La somme des débits est indiquée par la courbe noire.

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Dans les crastes agricoles, les concentrations en ammonium sont supérieures à 10 μM en début de suivi, lorsque les débits sont encore faibles (Figure 3.48 a). Après la remise en eau du système, les concentrations sont comprises entre 0 et 10 μM dans la totalité des crastes. Toutefois, les crastes agricoles présentent des concentrations plus fortes (5 à 10 μM) que les crastes forestières ($< 5 \mu\text{M}$) (Figure 3.48 a).

Dans les crastes forestières, les teneurs en nitrates sont comprises entre 0 et 100 μM quel que soit le débit (Figure 3.48 b). Pour les crastes agricoles, les concentrations en nitrates sont beaucoup plus élevées et oscillent entre 100 et 1600 μM (Figure 3.48 b). La remise en eau du système permet de mobiliser du nitrate, comme le montre dans Caillava la très forte augmentation des concentrations entre le 5 et le 6 janvier (+ 500 μM pour Caillava amont ; + 700 μM pour Caillava aval) (Figure 3.48 b). Dans la craste de Garroueyre, cette augmentation des concentrations est plus faible et plus tardive, avec des valeurs allant jusqu'à 500 μM le 8 janvier (Figure 3.48 b). Par la suite, les concentrations des crastes agricoles diminuent lors des forts débits du 11 au 13 janvier puis réaugmentent lors de la baisse du régime hydrique. Ces réaugmentations ne sont toutefois pas aussi fortes que celle du 06 janvier, atteignant des valeurs de 700 à 900 μM pour Caillava amont, 400 à 600 μM pour Caillava aval et 400 μM pour Garroueyre (Figure 3.48 b). Les différences de concentrations observées entre les cours d'eau de Caillava et de Garroueyre peuvent être liées à des impacts agricoles différents, difficiles à estimer précisément en raison de la complexité du chevelu de drainage sur l'ensemble du bassin versant.

Les concentrations en nitrites sont comprises entre 0 et 5 μM , avec les valeurs les plus fortes observées pour les crastes agricoles, notamment lors des faibles débits (4 μM) (Figure 3.48 c), ce qui est similaire aux observations effectuées lors du suivi mensuel.

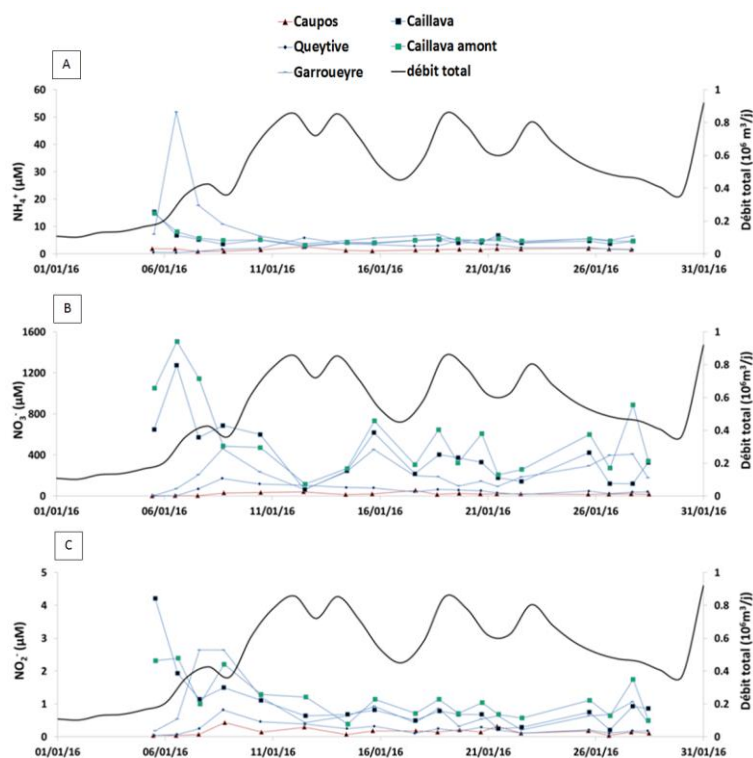


Figure 3. 48 : Chroniques des concentrations en NH_4^+ (a), NO_3^- (b) et NO_2^- (c) du suivi haute résolution réalisé du 1 janvier au 31 janvier 2016. La somme des débits est indiquée par la courbe noire.

Les teneurs en DIP sont comprises entre 0 et 0,4 μM et ont tendance à diminuer lors de l'augmentation des débits (11 et 18 janvier) puis à augmenter lorsque les débits diminuent (15 et 20 janvier). Toutefois, ce comportement n'est pas visible lors de la baisse des débits du 22 au 26 janvier (Figure 3.49 a).

Les concentrations en Fe_d sont comprises entre 0 et 10 μM (Figure 3.49 b) et celles de Si_d entre 150 et 200 μM (Figure 3.49 c), sans tendance particulière en fonction du débit. Ces

valeurs sont semblables à celles du suivi mensuel pour les teneurs en Si_d mais sont légèrement plus faibles pour celles de Fe_d .

Les teneurs en sulfate sont élevées en début de cycle dans les crastes agricoles (jusqu'à 900 μM le 6 janvier) (Figure 3.49 d). En dehors de ce pic, les valeurs sont stables et comprises entre 500 et 700 μM pour les crastes agricoles et entre 0 et 300 μM pour les crastes forestières (Figure 3.49 d).

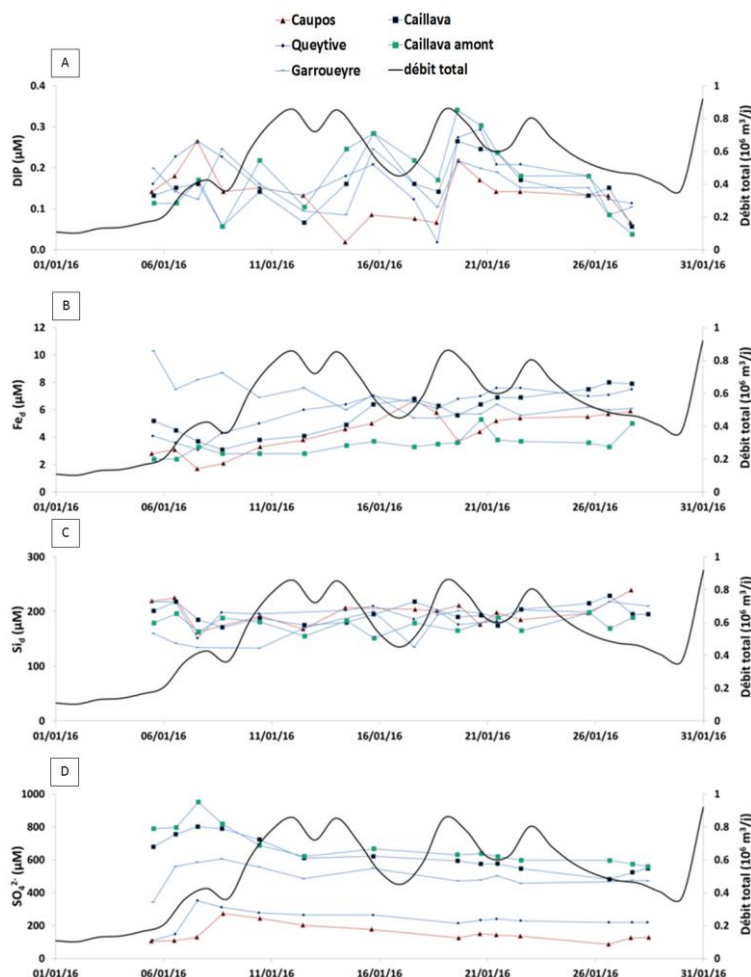


Figure 3. 49 : Chroniques des concentrations en DIP (a), Fe_d (b), Si_d (c) et SO_4^{2-} (d) du suivi haute résolution réalisé du 1 janvier au 31 janvier 2016. La somme des débits est indiquée par la courbe noire.

iii. Synthèse

La réalisation de ce suivi haute résolution montre que les variations des concentrations en éléments dissous sont du même ordre de grandeur à l'échelle du mois qu'à l'échelle annuelle. Toutefois, l'augmentation rapide du débit liée à la remise en eau des crastes est associée à une mobilisation importante du nitrate et dans une moindre mesure du sulfate. Pour les autres éléments, une éventuelle relation entre les débits et les concentrations mesurées n'est pas clairement observée.

c. Synthèse générale sur les crastes

Les mesures « haute résolution » de l'année 2016 montrent que la variabilité des paramètres est importante et qu'elle peut être aussi importante sur un mois que sur deux années d'échantillonnage. De plus, les débits deviennent négligeables durant les périodes estivales,

limitant ainsi la variabilité saisonnière des paramètres biogéochimiques. De ce fait, nous pensons préférable de définir des valeurs caractéristiques des paramètres pour chacune des crastes du bassin versant en utilisant une normalisation par le débit. La formule est la suivante :

$$\bar{C} = \left[\sum_{i=1}^n C_i Q_i \right] / \left[\sum_{i=1}^n Q_i \right]$$

\bar{C} est la moyenne pondérée de la concentration d'un élément pour chaque craste, C_i est la concentration instantanée associée à un échantillon et Q_i est le débit instantané pour chaque prélèvement. Cette concentration moyenne pondérée est ensuite multipliée par le débit total sur la période étudiée afin de déterminer le flux de l'élément considéré (chapitre 4) (Meybeck et Ragu, 1997; Walling et Webb, 1985). Les valeurs caractéristiques ainsi obtenues sont utilisées par la suite (chapitre 5) pour le calcul des bilans de matières sur le bassin versant et les lacs.

i. Paramètres de la phase dissoute

Les moyennes pondérées des apports vers les lacs montrent que le lac de Carcans-Hourtin reçoit des eaux plus conductrices (276 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que le lac de Lacanau (156 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tableau 3.5). Les concentrations en DIN des eaux de rivières sont également plus riches pour Carcans-Hourtin que pour Lacanau, avec des teneurs moyennes respectives de 6,3 et 2,7 μM pour NH_4^+ , 189 et 15 μM pour NO_3^- et 0,38 et 0,11 μM pour NO_2^- (Tableau 3.5). La même tendance est observée pour le DIP (0,25 μM pour Carcans-Hourtin ; 0,13 μM pour Lacanau) mais aussi pour le sulfate (respectivement 350 et 91 μM) (Tableau 3.5).

La moyenne pondérée de Talk est également plus forte pour les eaux arrivant à Carcans-Hourtin (0,185 meq/L). L'alcalinité totale moyenne des eaux allant à Lacanau est de 0,158 meq/L (Tableau 3.5). Pour les autres éléments (DOP, Sid, Fe_d , Mn_d , DOC, CH_4 et $\delta^{13}\text{C-DIC}$), les valeurs moyennes pondérées sont similaires pour les deux lacs (Tableau 3.5).

Tableau 3. 5 : Moyennes pondérées par le débit de chaque élément dissous mesuré dans les crastes du bassin versant des lacs médocains. Les incertitudes sur les mesures sont indiquées, excepté pour le DOP qui présente une incertitude forte mais non quantifiable en raison des méthodes analytiques et de leur nature organique.

Lac	Crastes	σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	NH_4^+ (μM)	NO_2^- (μM)	NO_3^- (μM)	DIP (μM)	DOP (μM)	Si_d (μM)
Lacanau	Pont des tables	156	2,2 \pm 0,2	0,07 \pm 0,01	11 \pm 1	0,10 \pm 0,04	0,20	160 \pm 24
	Planquehaute	214	3,6 \pm 0,3	0,12 \pm 0,01	68 \pm 3	0,11 \pm 0,04	0,26	174 \pm 26
	Berle	172	3,9 \pm 0,3	0,09 \pm 0,01	3 \pm 1	0,17 \pm 0,04	0,07	191 \pm 29
	Caupos	141	2,0 \pm 0,2	0,15 \pm 0,01	20 \pm 1	0,12 \pm 0,04	0,08	168 \pm 25
	moyennes pondérées	156	2,7 \pm 0,2	0,11 \pm 0,01	15 \pm 1	0,13 \pm 0,04	0,11	174 \pm 26
Carcans-Hourtin	Matouse	197	1,5 \pm 0,1	0,24 \pm 0,01	3 \pm 1	0,25 \pm 0,04	0,13	173 \pm 26
	Lupian + Caillava	334	5,6 \pm 0,5	0,38 \pm 0,02	353 \pm 18	0,21 \pm 0,04	0,09	173 \pm 26
	Garroueyre	339	6,8 \pm 0,5	0,62 \pm 0,03	230 \pm 12	0,15 \pm 0,04	0,30	163 \pm 24
	Pipeyrous	288	3,0 \pm 0,2	0,11 \pm 0,01	171 \pm 9	0,14 \pm 0,04	0,13	174 \pm 26
	Queytive	184	3,1 \pm 0,2	0,22 \pm 0,01	58 \pm 3	0,19 \pm 0,04	0,18	149 \pm 22
	Lambrusse	242	10,1 \pm 0,8	0,50 \pm 0,03	99 \pm 5	0,38 \pm 0,04	0,15	161 \pm 24
moyennes pondérées	276	6,3 \pm 0,5	0,38 \pm 0,02	189 \pm 9	0,25 \pm 0,04	0,15	165 \pm 25	

Lac	Crastes	Fe _d (μM)	Mn _d (μM)	SO ₄ ²⁻ (μM)	DOC (mg/L)	Talk (meq/L)	CH ₄ (μM)	δ ¹³ C-DIC (‰)
Lacanau	Pont des tables	10 ± 1	1,2 ± 0,1	77 ± 6	8,5 ± 0,1	0,128 ± 0,001	0,34 ± 0,01	-21,5 ± 0,6
	Planquehaute	16 ± 1	1,5 ± 0,1	124 ± 10	11,2 ± 0,1	0,168 ± 0,002	1,01 ± 0,04	-22,0 ± 0,7
	Berle	14 ± 1	1,5 ± 0,1	81 ± 6	9,6 ± 0,1	0,187 ± 0,002	0,48 ± 0,02	-20,1 ± 0,6
	Caupos	7 ± 1	1,3 ± 0,1	100 ± 8	8,5 ± 0,1	0,149 ± 0,001	0,45 ± 0,02	-19,8 ± 0,6
	<i>moyennes pondérées</i>	10 ± 1	1,4 ± 0,1	91 ± 7	9,0 ± 0,1	0,158 ± 0,002	0,47 ± 0,02	-20,3 ± 0,6
Carcans-Hourtin	Matouse	18 ± 1	1,6 ± 0,1	108 ± 9	20,0 ± 0,2	0,219 ± 0,002	0,43 ± 0,02	-22,3 ± 0,7
	Lupian + Caillava	11 ± 1	1,6 ± 0,1	430 ± 34	12,4 ± 0,1	0,232 ± 0,002	0,44 ± 0,02	-19,6 ± 0,6
	Garroueyre	7 ± 1	1,7 ± 0,1	493 ± 39	9,7 ± 0,1	0,188 ± 0,002	0,44 ± 0,02	-17,1 ± 0,5
	Pipeyrous	9 ± 1	2,0 ± 0,1	483 ± 39	9,7 ± 0,1	0,117 ± 0,001	0,22 ± 0,01	-21,1 ± 0,6
	Queytive	8 ± 1	1,6 ± 0,1	202 ± 16	10,0 ± 0,1	0,138 ± 0,001	0,62 ± 0,02	-21,9 ± 0,7
	Lambrusse	10 ± 1	1,8 ± 0,1	256 ± 20	10,5 ± 0,1	0,182 ± 0,002	0,36 ± 0,01	-19,6 ± 0,6
	<i>moyennes pondérées</i>	10 ± 1	1,7 ± 0,1	350 ± 28	11,1 ± 0,1	0,185 ± 0,002	0,42 ± 0,02	-19,9 ± 0,6

Tableau 3. 6 : Moyennes pondérées par le débit de chaque élément particulaire mesuré dans les crastes du bassin versant des lacs médocains. Les incertitudes sur les mesures sont indiquées, excepté pour le POP qui présente une incertitude forte mais non quantifiable en raison des méthodes analytiques et de leur nature organique.

Lac	Crastes	MES (mg/L)	POC (mg/L)	POC (mg/g)	Fe _p (μM)	Fe _p (μmol/g)	PIP (μM)	PIP (μmol/g)	POP (μM)	POP (μmol/g)
Lacanau	Pont des tables	2,9 ± 0,2	0,8 ± 0,1	267 ± 21	10 ± 3	3333 ± 833	0,08 ± 0,02	27 ± 7	0,04	13
	Planquehaute	5,9 ± 0,3	1,5 ± 0,1	250 ± 20	21 ± 5	3500 ± 875	0,16 ± 0,04	27 ± 7	0,07	12
	Berle	6,8 ± 0,4	1,5 ± 0,1	214 ± 17	22 ± 6	3143 ± 786	0,37 ± 0,09	53 ± 13	0,11	16
	Caupos	4,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1	250 ± 20	15 ± 4	3750 ± 938	0,10 ± 0,03	25 ± 6	0,09	23
	<i>moyennes pondérées</i>	5 ± 0,3	1,2 ± 0,1	240 ± 19	17 ± 4	3400 ± 850	0,18 ± 0,05	36 ± 9	0,09	18
Carcans-Hourtin	Matouse	7,9 ± 0,4	1,3 ± 0,1	163 ± 13	13 ± 3	1625 ± 406	0,21 ± 0,05	26 ± 7	0,09	11
	Lupian + Caillava	14,5 ± 0,8	1,5 ± 0,1	100 ± 8	9 ± 2	600 ± 150	0,35 ± 0,09	23 ± 6	0,10	7
	Garroueyre	12,3 ± 0,6	1,9 ± 0,2	158 ± 13	22 ± 6	1833 ± 458	0,39 ± 0,10	33 ± 8	0,12	10
	Pipeyrous	4,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1	250 ± 20	12 ± 3	3000 ± 750	0,18 ± 0,05	45 ± 11	0,07	18
	Queytive	4,7 ± 0,3	1,0 ± 0,1	200 ± 16	11 ± 3	2200 ± 550	0,17 ± 0,04	34 ± 9	0,08	16
	Lambrusse	5,9 ± 0,3	1,5 ± 0,1	250 ± 20	13 ± 3	2167 ± 542	0,66 ± 0,17	110 ± 28	0,11	18
	<i>moyennes pondérées</i>	9 ± 0,5	1,4 ± 0,1	156 ± 12	13 ± 3	1444 ± 361	0,40 ± 0,10	44 ± 11	0,10	11

ii. Paramètres de la phase particulaire

Les eaux arrivant à Carcans-Hourtin sont plus riches en MES que celles arrivant à Lacanau (9 mg/L contre 5 mg/L) (Tableau 3.6).

Toutefois, malgré les plus faibles teneurs en MES dans les eaux de surface du bassin versant de Lacanau, les concentrations volumiques en POC sont similaires pour les deux lacs (1,4 mg/L pour Carcans-Hourtin et 1,2 mg/L pour Lacanau) (Tableau 3.6).

Les concentrations moyennes pondérées en Fe_p arrivant au lac de Lacanau sont supérieures (17 μM) à celles arrivant au lac de Carcans-Hourtin (13 μM) (Tableau 3.6). Cela est dû à la différence de qualité des particules en suspension, plus chargées en carbone organique (240 mg/g contre 156 mg/g) et en fer (3,4 mmol/g contre 1,4 mmol/g) dans les crastes du lac de Lacanau (Tableau 3.6). Les concentrations moyennes en PIP sont plus fortes pour les eaux de surface du bassin versant de Carcans-Hourtin, avec une valeur de 0,40 μM contre 0,18 μM pour les eaux arrivant à Lacanau (Tableau 3.6). Les valeurs de POP ne montrent pas de différence entre les crastes : les valeurs de 0,09 et 0,10 μM entrant en moyenne dans les deux lacs semblent correspondre à une valeur de base dans ces systèmes (Tableau 3.6).

4. Aquifère Plio-Quaternaire

Les mesures sur les eaux de l'aquifère Plio-quaternaire sont réalisées à partir de prélèvements effectués dans les puits Dfci et des piézomètres installés par nos soins autour des deux lacs (Figure 3.50 ; annexe 6)). Une distinction est faite entre les bassins versants ouest et est en raison d'une occupation des sols différente, avec des dunes boisées à l'ouest et des parcelles forestières ou agricoles et des zones urbaines à l'est. Par la suite, les données des puits situés autour du lac de Lacanau sont indiquées en rouge et celles des puits situés autour du lac de Carcans-Hourtin sont indiquées en bleu. Le « puits Grange » de la réserve de Cousseau est distingué en vert, tandis que le puits Dfci 147, situé en aval de la zone d'infiltration des eaux usées de la ville de Carcans, est indiqué en violet.

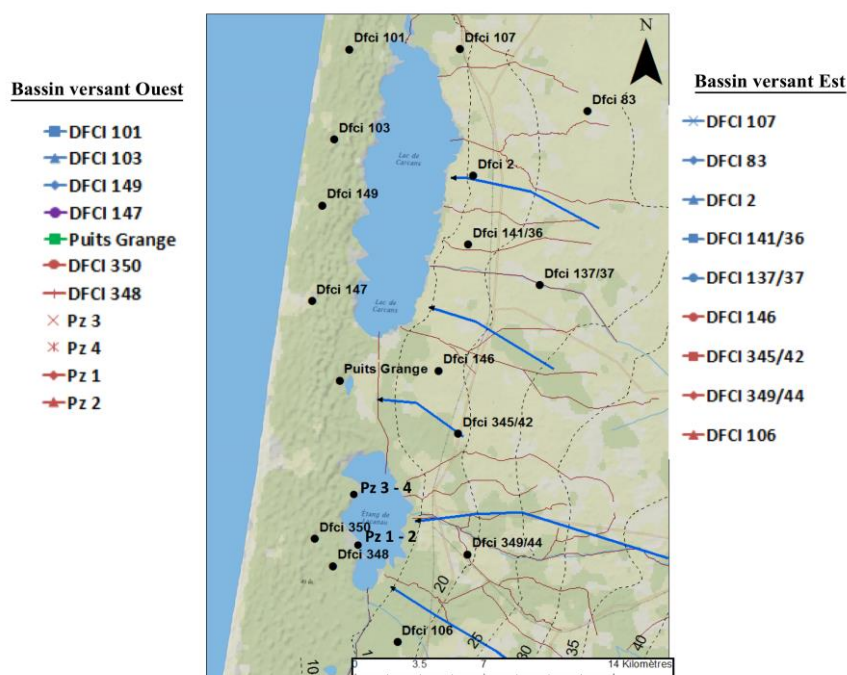


Figure 3. 50 : Localisation des piézomètres et puits utilisés dans cette étude sur le bassin versant des lacs médocains. Les flèches bleues représentent les directions de flux à l'est des lacs. Les isopièzes sont indiquées par des lignes pointillées.

i. Paramètres physico-chimiques

Les chroniques de température sont quasiment identiques pour l'ensemble des piézomètres, avec des valeurs comprises entre 12°C en hiver et 18 °C en été et automne (Figure 3.51 a). Des écarts de quelques degrés sont toutefois visibles entre certains piézomètres, avec une variabilité des températures plus forte à l'est des lacs qu'à l'ouest (Figure 3.51 a). Cela est probablement lié à la différence de profondeur de la nappe par rapport au sol : en effet, la présence d'une dune épaisse à l'ouest des lacs permet un isolement thermique plus efficace et donc une variabilité moindre (Taniguchi, 1993). En bordure du lac de Lacanau, les températures hivernales des piézomètres « Pz » sont plus faibles que celles des puits Dfci alentour (Dfci 350 et 348) et ce, d'autant plus que le piézomètre est proche du lac : ainsi, en février 2016, les eaux sont à 14°C dans le piézomètre Pz1 tandis qu'elles sont à 12°C dans le piézomètre Pz2, plus proche du lac (Figure 3.51 a).

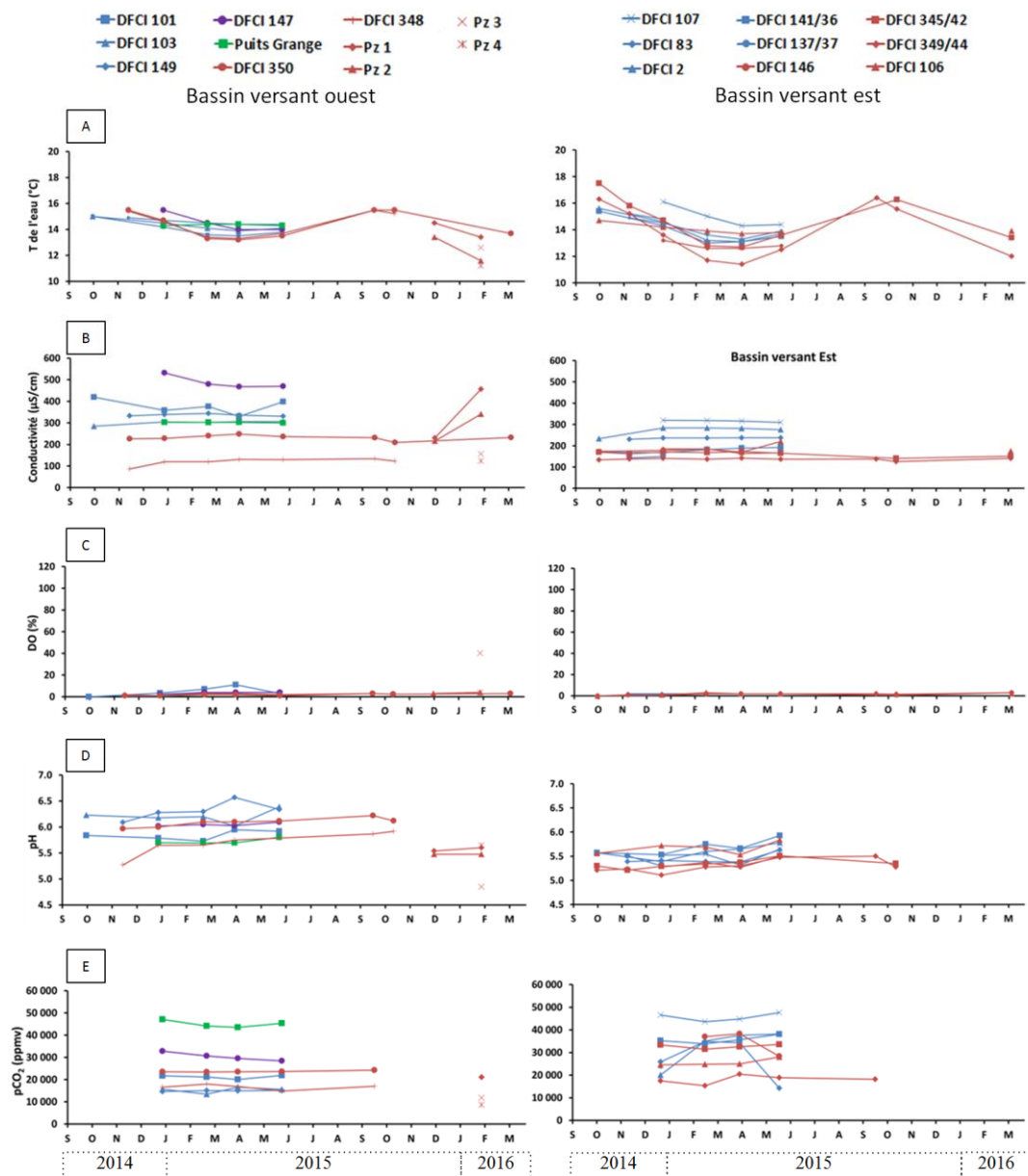


Figure 3. 51 : Chroniques des mesures de température (a), conductivité (b), saturation en oxygène (c), pH (d) et pression partielle en CO₂ (e) réalisées sur les piézomètres et puits du bassin versant des lacs médocains de septembre 2014 à mars 2016.

Les conductivités des eaux souterraines à l'ouest des lacs sont comprises entre 100 et 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 3.51 b), avec des valeurs plus élevées dans la zone de Carcans-Hourtin (300 à 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$) qu'à l'ouest de Lacanau (100 à 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Les conductivités sont très variables dans les piézomètres « Pz » se trouvant à proximité immédiate du lac de Lacanau (Figure 3.51 a). Ainsi, les piézomètres Pz3 et Pz4 indiquent des conductivités de 155 et 124 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement, ce qui est similaire aux valeurs mesurées dans les puits Dfci plus à l'ouest (Figure 3.51 b). Pour les piézomètres Pz1 et Pz2, les eaux ont les mêmes conductivités que les puits Dfci 350 situé plus à l'ouest en décembre 2015 mais deviennent plus conductrices (350 et 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$) en février 2016, après la reprise du cycle hydrologique (Figure 3.51 a). Dans les deux cas, la conductivité diminue avec le rapprochement au lac (piézomètres 2 et 4). Les eaux souterraines à l'est de Carcans-Hourtin sont également plus conductrices (entre 150 et 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que celles du bassin versant est de Lacanau (entre 100 et 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Figure 3.51 b).

Quel que soit le lac concerné, les eaux de la nappe sont anoxiques à hypoxiques, avec des valeurs de saturation en oxygène souvent nulles (Figure 3.51 c). Les saturations en oxygène sont toutefois non nulles à l'ouest des lacs en fin de période hivernale, avec des valeurs allant jusqu'à 10% (Figure 3.51 c).

Le pH des eaux souterraines est plus faible à l'est des lacs (entre 5,1 et 5,9) que dans l'aquifère des dunes à l'ouest (entre 5,3 et 6,6) (Figure 3.51 d). Une valeur exceptionnelle de 4,85 a toutefois été notée fin janvier 2016 pour le piézomètre Pz3, situé en bordure ouest du lac de Lacanau (Figure 3.51 d). D'une manière générale, les variations observées dépendent des sites et non des saisons : en effet, pour un puits donné, les valeurs évoluent peu en fonction du temps (Figure 3.51 d).

Les valeurs de pCO_2 sont très élevées (13500 à 47000 ppmv), indiquant une forte sursaturation des eaux par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère (400 ppm) (Figure 3.51 e). Les plus fortes valeurs (44000 à 47000 ppmv) sont observées pour le « puits grange » de l'étang de Cousseau (Figure 3.51 e). Les pCO_2 mesurées dans les puits à proximité immédiate du lac de Lacanau (bordure ouest) sont parmi les valeurs les plus faibles, avec une valeur minimale de 8700 ppmv pour le piézomètre Pz4 (Figure 3.51 e).

ii. Sels nutritifs et éléments associés

Dans les puits Dfci, les concentrations en ammonium sont comprises entre 1 et 34 μM à l'ouest et entre 2 et 20 μM à l'est (Figure 3.52 a). Les teneurs en ammonium mesurées en bordure ouest du lac de Lacanau (Pz1 à 4) sont les plus faibles, entre 0,1 et 1,5 μM (Figure 3.52 a). Les concentrations en nitrate sont faibles à l'est des lacs, avec des valeurs comprises entre 0 et 2,5 μM (Figure 3.52 b). À l'ouest, les teneurs en nitrate sont comprises entre 0 et 15 μM , excepté pour le piézomètre Dfci 147, situé en aval et à l'ouest de la station d'épuration de Carcans, qui affiche des concentrations comprises entre 147 et 420 μM (Figure 3.52 b). Les teneurs en nitrate en bordure du lac de Lacanau sont nulles (Figure 3.52 b). Les concentrations en nitrite sont significativement élevées, avec des valeurs comprises entre 0 et 0,5 μM à l'est des lacs et entre 0 et 1,5 μM à l'ouest (Figure 3.52 c). En bordure ouest du lac de Lacanau, les concentrations en nitrites atteignent 1,8 μM dans le piézomètre Pz2 en février 2016 (Figure 3.52 c).

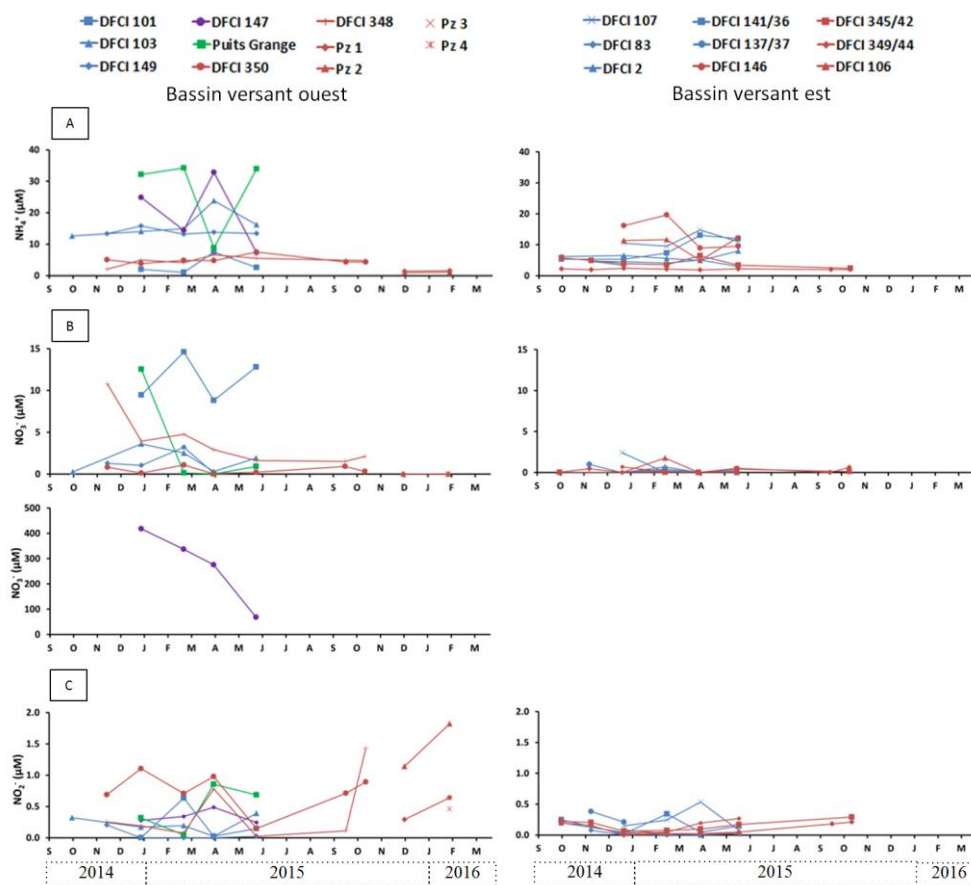


Figure 3.52 : Chroniques des concentrations en NH_4^+ (a), NO_3^- (b) et NO_2^- (c) mesurées sur les piézomètres et puits du bassin versant des lacs médocains de septembre 2014 à février 2016. Les concentrations en NO_3^- du puits Dfci 147 sont indiquées à part en raison de la différence de concentration avec les autres puits.

Les concentrations en DIP sont beaucoup plus fortes à l'ouest des lacs (1 à 12 μM ; valeur extrême de 30 μM pour le puits Dfci 147), qu'à l'est des lacs, où les concentrations sont inférieures à 2,5 μM (Figure 3.53 a). La plupart des puits à l'est présentent des valeurs inférieures à 1 μM de DIP (Figure 3.52 a). D'une manière générale, les teneurs en DIP dépendent des sites et changent peu au cours du temps sur un même piézomètre. Les concentrations en Fe_d sont relativement stables dans le temps mais hétérogènes spatialement, avec des valeurs comprises entre 6 et 58 μM à l'est et entre 1 et 149 μM à l'ouest (Figure 3.53 b). Les concentrations en Mn_d sont comprises entre 0,2 et 5,5 μM , avec une plus forte hétérogénéité côté ouest des lacs (Figure 3.53 c).

Les concentrations de Si_d sont comprises entre 190 et 655 μM , avec des valeurs généralement plus faibles à l'est (100 à 420 μM , avec un grand nombre de données à 200 μM) et des concentrations en moyenne deux fois plus élevées dans la nappe des dunes à l'ouest (Figure 3.53 d). Les teneurs en sulfate des eaux sont assez variables d'un puits à l'autre, aussi bien à l'est qu'à l'ouest, avec des valeurs comprises entre 3 et 267 μM (Figure 3.53 e). A l'est, les plus fortes valeurs se situent sur le bassin versant du lac de Carcans-Hourtin.

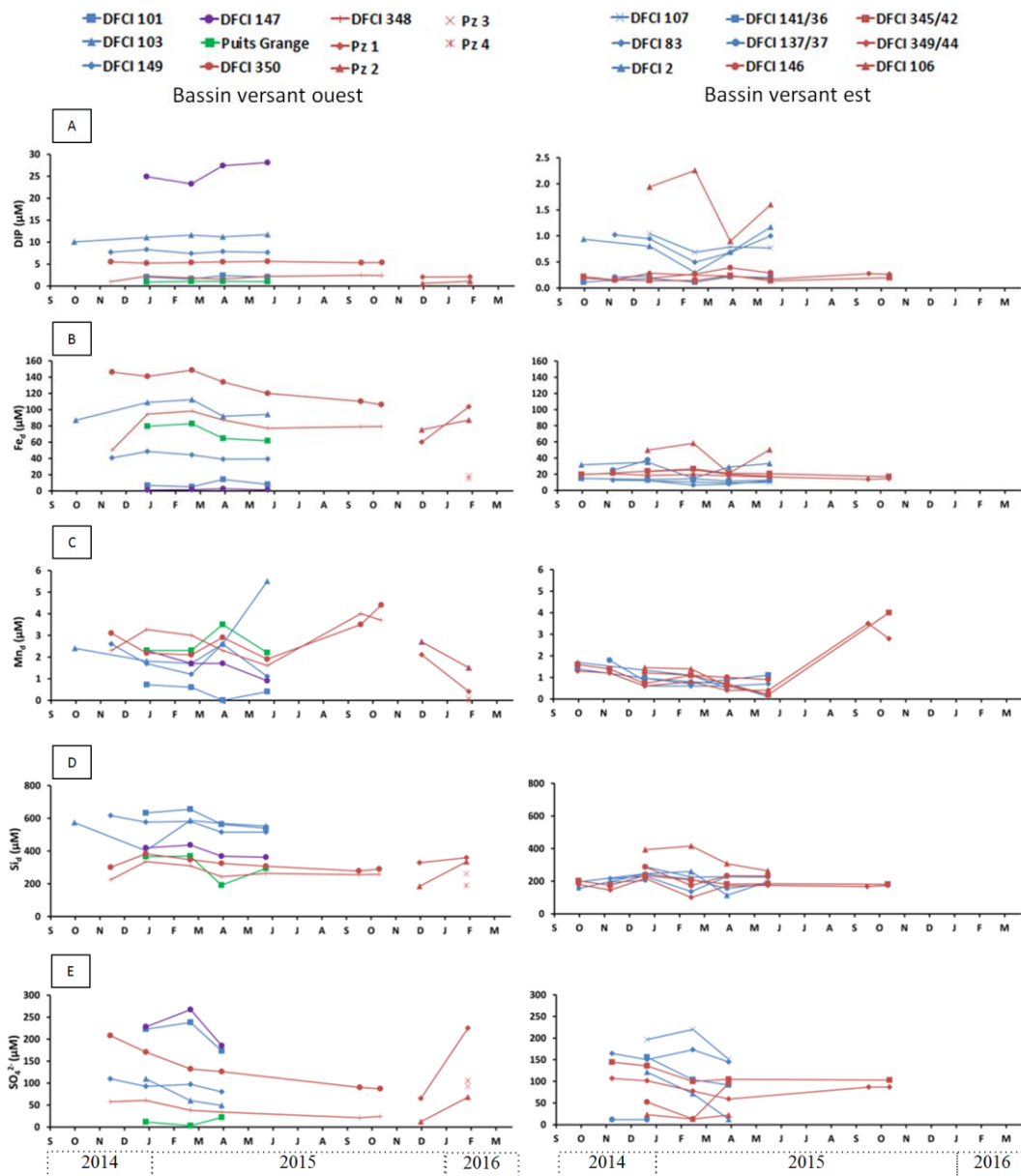


Figure 3. 53 : Chroniques des concentrations en DIP (a), Fe_d (b), Mn_d (c), Si_d (d) et SO_4^{2-} (e) mesurées sur les piézomètres et puits du bassin versant des lacs médocains de septembre 2014 à février 2016.

iii. Paramètres du carbone organique dissous

Les valeurs d'alcalinité totale sont très hétérogènes selon les puits du bassin versant. Elles varient entre 0,08 et 0,90 meq/L, avec les plus fortes valeurs mesurées sur les eaux du puits Dfci 147 (0,68 à 0,90 meq/L) (Figure 3.54 a). A l'est des lacs, Les concentrations sont plus fortes pour le bassin versant de Carcans-Hourtin (maximum à 0,74 meq/L) (Figure 3.54 a).

Les concentrations en DOC varient entre 5 et 20 mg/L, sans tendance spatiale particulière (Figure 3.54 b). Toutefois, de très fortes valeurs sont observées à proximité immédiate du lac de Lacanau (20 à 60 mg/l), dépassant largement les valeurs trouvées dans la colonne d'eau de ce lac (10 à 20 mg/l).

Les concentrations en méthane se situent généralement entre 0 et 5 μM , excepté pour les deux piézomètres au sud-est de Carcans-Hourtin (Dfci 137/37 et 141/36), avec des valeurs qui atteignent 15-20 μM , et le piézomètre situé à l'ouest de la réserve naturelle de Cousseau, où les concentrations atteignent jusqu'à 330 μM (« puits grange ») (Figure 3.54 c).

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ sont comprises entre -20 et -27 ‰ sur l'ensemble du bassin versant (Figure 3.54 d). Le « puits grange » de la réserve de Cousseau semble à part, avec une unique valeur mesurée à -5‰. A l'est, les valeurs sont comprises entre -21 et -27‰. Le puits 141/36, qui a la valeur d'alcalinité la plus forte, indique une valeur de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ de -21‰. Les mesures faites sur les eaux des piézomètres de bordure ouest du lac de Lacanau sont de -23,2‰ pour le piézomètre PZ2 (aval) et -18,5‰ pour le piézomètre Pz1 (amont) (Figure 3.54 d).

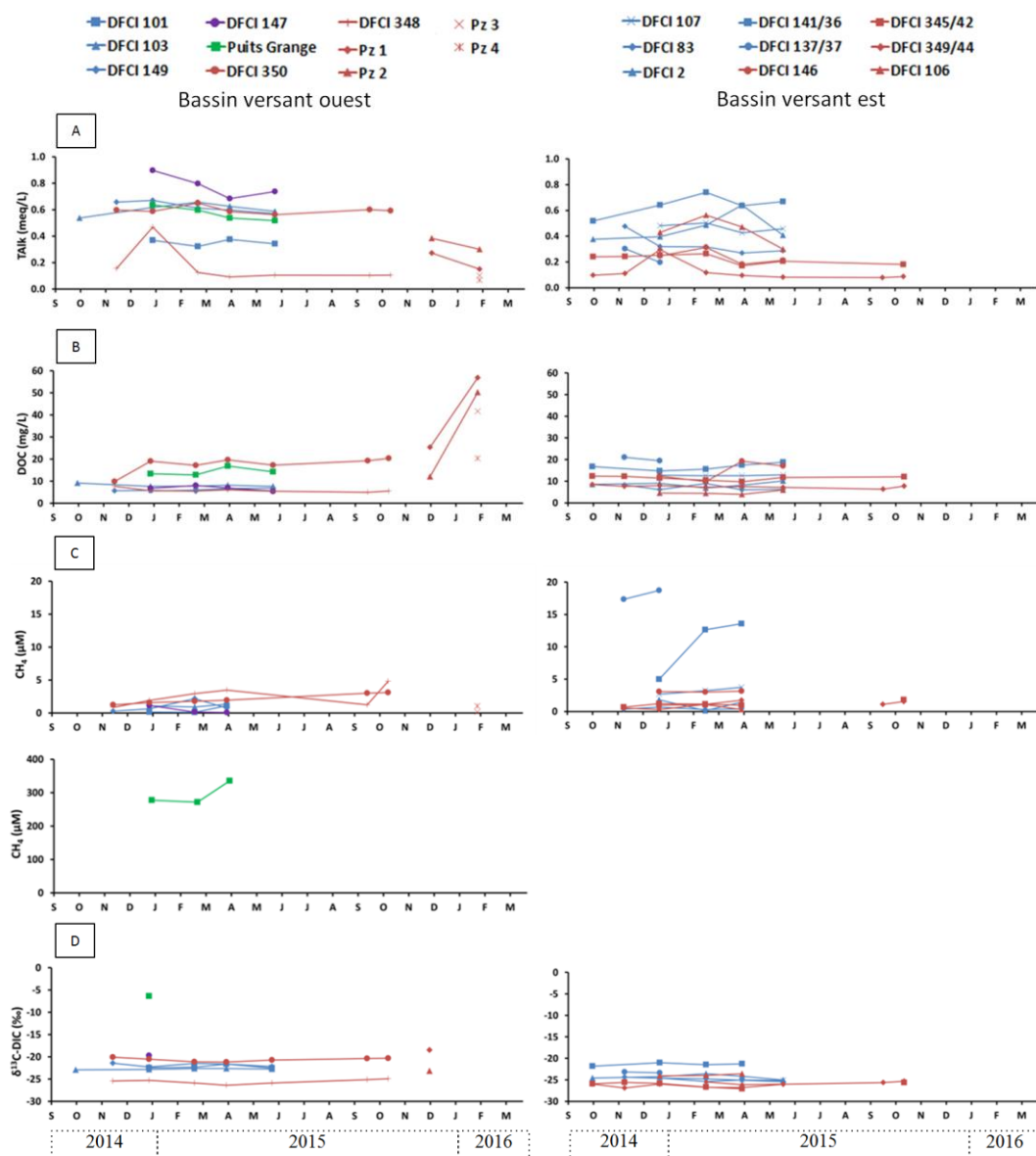


Figure 3. 54 : Chroniques des valeurs de Talk (a), DOC (b), CH_4 (c) et $\delta^{13}\text{C-DIC}$ mesurées sur les piézomètres et puits du bassin versant des lacs médocains de septembre 2014 à février 2016. Les concentrations en CH_4 du puits « grange » sont indiquées à part en raison de la différence de concentration avec les autres puits.

iv. Synthèse

Les données obtenues sur les eaux souterraines superficielles indiquent que ces dernières évoluent peu saisonnièrement mais présentent des différences spatiales plus ou moins importantes selon les paramètres.

Pour estimer les flux souterrains, les moyennes des concentrations en éléments dissous sont calculées par zone géographique (Lacanau/Carcans-Hourtin ; ouest/est) (Tableau 3.7), en excluant les piézomètres atypiques. Il s'agit du puits Dfci 147, situé en aval de la station d'infiltration des eaux usées, ainsi que les puits situés à l'ouest de la réserve de Cousseau : en effet, ils sont affectés par des processus locaux et ne sont donc pas représentatifs du flux d'eaux souterraines arrivant aux lacs. Ainsi, le puits Dfci 147, situé dans le cheminement des eaux de sortie de station d'épuration suite à l'infiltration sous-dunaire, présente des eaux chargées en DIP, NH_4^+ , NO_3^- et en SO_4^{2-} . Le « puits grange » n'est pas retenu à cause des très fortes teneurs en méthane, en CO_2 , de la signature isotopique de son DIC, des faibles teneurs en sulfates et des fortes teneurs en NH_4^+ . Ces valeurs sont assez éloignées de celles de l'ensemble des piézomètres échantillonnés.

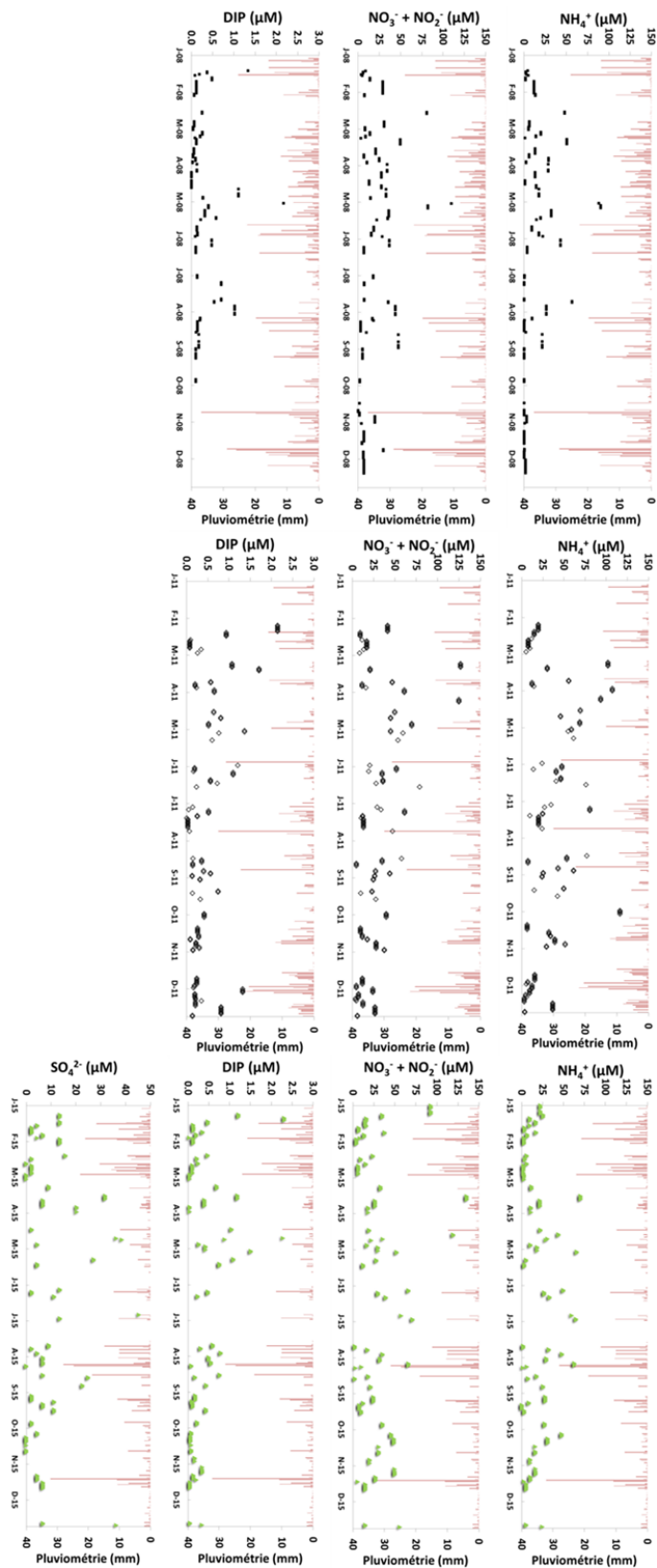
Tableau 3. 7 : Récapitulatif des concentrations moyennes en éléments dissous dans les eaux souterraines de surface du bassin versant des lacs médocains.

Bassin versant	Lac	σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	pCO_2 (ppmv)	NH_4^+ (μM)	NO_2^- (μM)	NO_3^- (μM)	DIP (μM)	DOP (μM)
est	Lacanau	161 ± 21	$5,4 \pm 0,2$	26717 ± 7034	$6,2 \pm 5,0$	$0,12 \pm 0,09$	$0,2 \pm 0,4$	$0,47 \pm 0,59$	$0,1 \pm 0,1$
	Carcans-Hourtin	238 ± 56	$5,5 \pm 0,2$	34684 ± 8920	$7,1 \pm 3,3$	$0,13 \pm 0,15$	$0,2 \pm 0,5$	$0,60 \pm 0,35$	$0,1 \pm 0,2$
ouest	Lacanau	204 ± 87	$5,8 \pm 0,3$	19556 ± 4022	$4,5 \pm 1,4$	$0,55 \pm 0,39$	$1,8 \pm 2,6$	$3,35 \pm 1,71$	$0,0 \pm 0,0$
	Carcans-Hourtin	351 ± 50	$6,0 \pm 0,3$	17194 ± 2976	$11,0 \pm 6,5$	$0,17 \pm 0,19$	$4,3 \pm 4,6$	$6,95 \pm 3,85$	$0,2 \pm 0,6$

Bassin versant	Lac	Si_d (μM)	Fe_d (μM)	Mn_d (μM)	SO_4^{2-} (μM)	DOC (mg/L)	Talk (meq/L)	CH_4 (μM)	$\delta^{13}\text{C-DIC}$ (‰)
est	Lacanau	217 ± 73	24 ± 11	$1,2 \pm 0,9$	78 ± 40	$9,5 \pm 3,7$	$0,228 \pm 0,126$	$1,4 \pm 0,9$	$-25,8 \pm 0,9$
	Carcans-Hourtin	208 ± 41	17 ± 10	$0,9 \pm 0,4$	119 ± 65	$12,0 \pm 4,6$	$0,455 \pm 0,145$	$5,5 \pm 6,4$	$-23,9 \pm 1,4$
ouest	Lacanau	302 ± 44	88 ± 41	$2,5 \pm 1,1$	100 ± 64	$16,6 \pm 13,4$	$0,347 \pm 0,222$	$9,7 \pm 19,8$	$-22,7 \pm 2,6$
	Carcans-Hourtin	550 ± 73	50 ± 37	$1,8 \pm 1,3$	123 ± 62	$7,1 \pm 1,7$	$0,520 \pm 0,139$	$0,9 \pm 0,6$	$-22,3 \pm 0,5$

5. Eaux pluviales

Les eaux de pluie ont été étudiées sur trois années : 2008, 2011 et 2015. Les éléments mesurés sont le nitrate, le nitrite, l'ammonium et le phosphate. Le sulfate a également été mesuré dans les échantillons récoltés en 2015. Les chroniques montrent des concentrations très variables pour le DIN (0 à 125 μM), le DIP (0 à 2,5 μM) et le sulfate (0 à 40 μM), sans tendance saisonnière visible (Figure 3.55).



2008

2011

2015

Figure 3. 55 : Chronique des pluies journalières et des concentrations en ammonium, nitrate + nitrite et phosphore inorganique dissous pour les années 2008, 2011 et 2015 à la station de mesure de Biganos (33).

Une relation linéaire est observée entre les concentrations en nitrate + nitrite et les concentrations en ammonium, avec une pente proche de 1 (Figure 3.56).

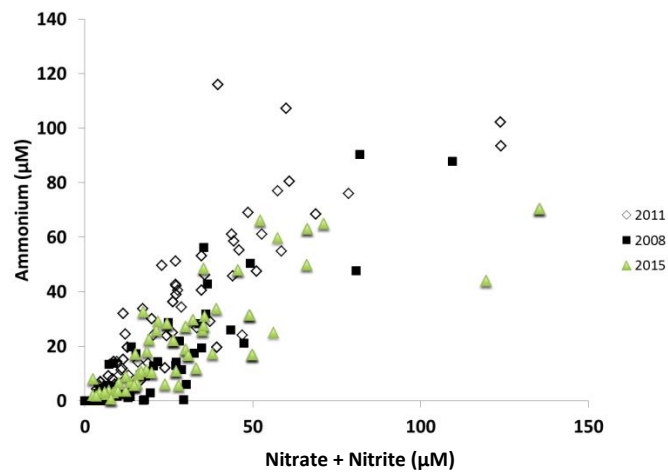


Figure 3. 56 : Relation entre les concentrations en nitrate + nitrite et en ammonium dans les eaux de pluie.

Les corrélations entre la lame d'eau écoulee et les concentrations en éléments dissous ne montrent pas de lien direct, excepté le fait que les concentrations sont maximales pour de faibles évènements pluvieux (Figure 3.57).

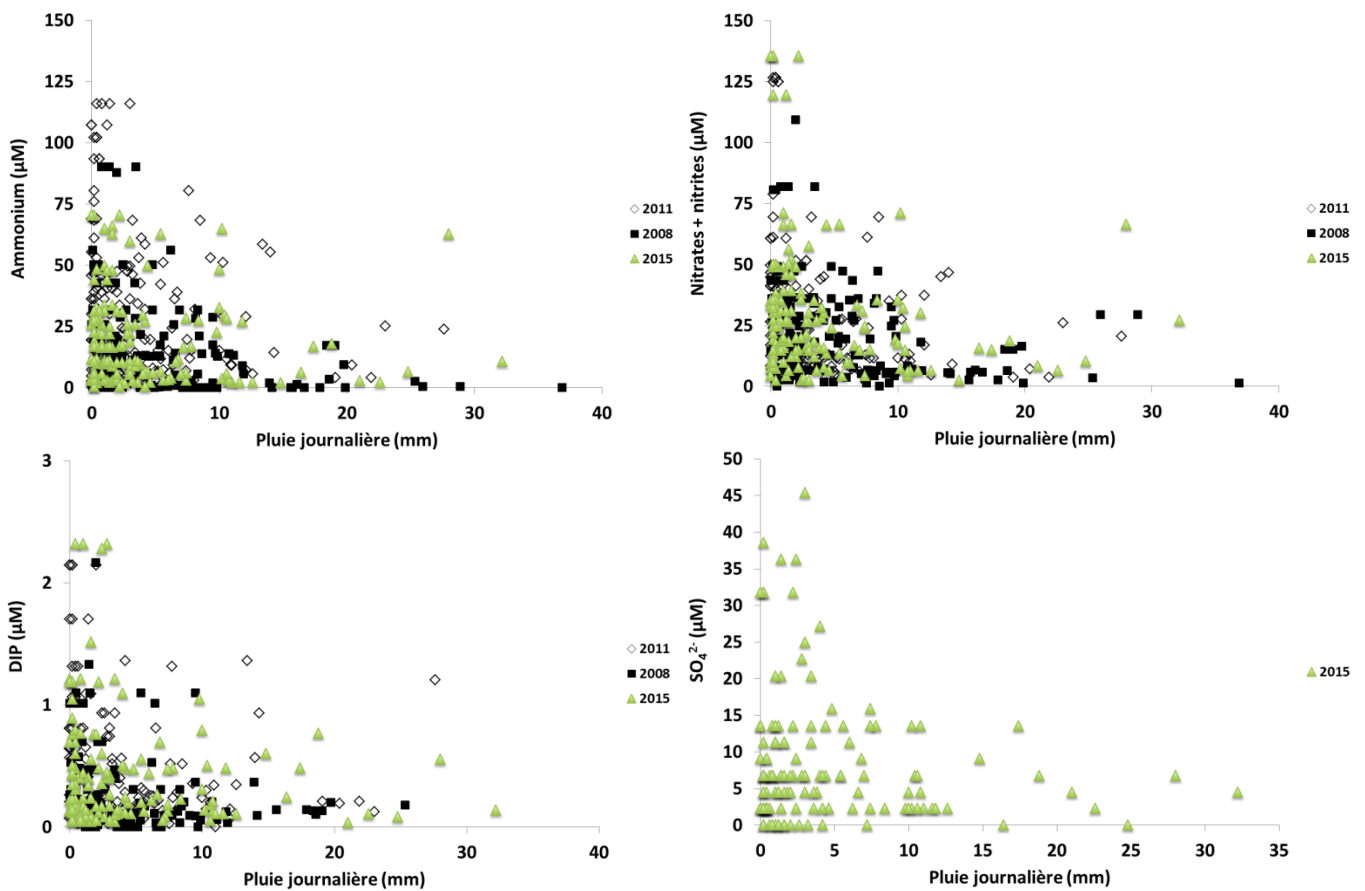


Figure 3. 57 : Relation entre la lame d'eau précipitée et les concentrations en ammonium, nitrate + nitrite, phosphate et sulfate pour les 3 années de mesures.

Les concentrations moyennes pondérées par les quantités d'eau précipitées (formule identique à celle utilisée pour les moyennes pondérées des crastes) sont variables en fonction de la pluviométrie annuelle. Ainsi, les concentrations moyennes minimales sont atteintes en 2008, année la plus pluvieuse (Tableau 3.8 A). Le calcul des inventaires par années (Tableau 3.8 A) indique que les quantités de DIN et DIP apportées par la pluie sont proches d'une année sur l'autre, et ce malgré les différences de pluviométrie. Vu le peu de différence interannuelle sur les inventaires, les concentrations moyennes pondérées de l'année 2008 ont été utilisées afin de définir les flux atmosphériques de 2014 (sans mesures), car ces deux années sont proches en terme de pluviométrie (994 mm pour l'année 2014).

Tableau 3. 8 : (A) Concentrations moyennes pondérées par la pluviométrie journalière de l'ammonium, des nitrate + nitrite, du DIP et du sulfate et inventaires des flux de DIN et DIP pour les années 2008, 2011 et 2015 ; (B) Comparaison avec d'autres jeux de données régionaux (NR : non renseigné)

(A) Années	Pluviométrie (mm)	NH ₄ ⁺ (μM)	NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ (μM)	DIP (μM)	SO ₄ ²⁻ (μM)	Inventaire DIN (mmol/m ² /an)	Inventaire DIP (mmol/m ² /an)
2008	984	8,6 ± 0,7	15,3 ± 0,8	0,20 ± 0,01		22 - 25	0.19 – 0.21
2011	672	25,0 ± 2,0	20,7 ± 1,0	0,41 ± 0,02		28.7 - 32.7	0.26 – 0.29
2015	638	17,1 ± 1,4	23,3 ± 1,2	0,44 ± 0,02	7 ± 30	24.1 – 27.4	0.27 – 0.29

(B) Années	Pluviométrie (mm)	NH ₄ ⁺ (μM)	NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ (μM)	DIP (μM)	SO ₄ ²⁻ (μM)	Localisation	Référence
1990	881						
1991	736						
1992	993	2 – 58	4 - 51	0 - 12	NR	Bassin d'Arcachon	Auby et al., 1994
1993	892						
2010- 2011	NR	28,8	29,7	2,6	7,4 – 14,6	Pays basque	Jaunat (2012)

Les valeurs obtenues lors de ce suivi sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus sur d'autres systèmes régionaux, tels que le bassin d'Arcachon (Auby et al., 1994) ou plus éloigné, le pays basque (Jaunat, 2012) (Tableau 3.8 B). Ainsi, les eaux de pluie tombant sur le bassin d'Arcachon pour les quatre années de 1990 et 1993 montrent une concentration moyenne en DIN (NO₃⁻ + NO₂⁻ + NH₄⁺) de 46 μM (NO₃⁻ : 4 à 51 μM et NH₄⁺ : 2 à 58 μM) et une concentration moyenne en DIP de 1.2 μM (0 à 12 μM) (Auby et al., 1994 ; Tableau 3.8 B).

De même, les concentrations en éléments dissous mesurées dans les précipitations localisées au Pays Basque (sud-ouest de la France) entre 2010 et 2011 sont du même ordre de grandeur que nos valeurs. Les concentrations mesurées par Jaunat (2012) sont ainsi d'environ 28,8 μM (± 53,3%) pour NH₄⁺, 29,7 μM (± 54,8%) pour NO₃⁻ et de 2,6 μM (± 23,9%) pour le DIP. Une légère différence est toutefois observée pour le DIP, nos valeurs étant généralement plus faibles que celles de la bibliographie (Tableau 3.8). L'hétérogénéité des teneurs en DIP des pluies est un phénomène connu, associé à l'origine des masses d'air : celles provenant de l'Europe du nord et du sud-ouest sont moins chargées en DIP (Jaunat, 2012). Pour les concentrations en sulfates, Jaunat (2012) propose des teneurs dans les précipitations différentes en fonction de l'origine des eaux (marine ou non marine). Les teneurs sont de 7,4 μM (± 12,1%) pour des pluies d'origine marine et de 14,6 μM (±29,9%) pour des eaux d'origine non marine. Nos teneurs ont également le même ordre de grandeur.

III. Composition des sédiments

1. Bennes sédimentaires

Les bennes sédimentaires réalisées sur les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin permettent de définir la répartition des différents types de sédiments (Figure 3.58) et de calculer les surfaces qu'ils représentent (Tableau 3.9) (annexe 8 et 9). Ces données montrent que le substrat principal des lacs est sableux, avec toutefois la présence de boues organiques très fluides (Figure 3.59) dans les zones profondes (Figure 3.58). Ce sédiment riche en matière organique a été observé au microscope après frottis afin de définir qualitativement sa composition (Figure 3.60). Ce sédiment contient des frustules de diatomée, des pollens de pins mais également une large part d'amas de particules que nous n'avons pas pu caractériser par observation directe.

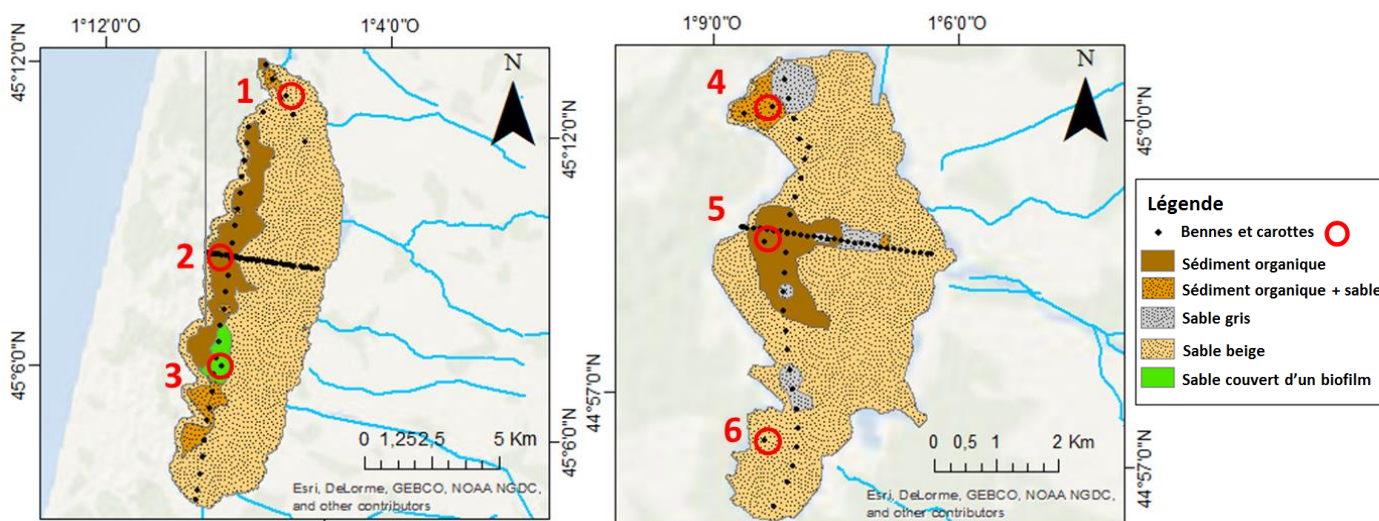


Figure 3.58 : Typologie des sédiments des lacs médocains obtenue à partir des bennes et des carottes.

Tableau 3.9 : Récapitulatif des surfaces occupées par chaque type de sédiments pour les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau.

Lac	Boues organiques	Sédiments organiques + sable	Sables
Carcans-Hourtin	8,7 km ²	4,1 km ²	49,2 km ²
Lacanau	1,7 km ²	1,5 km ²	16,8 km ²



Figure 3.59 : Photographie des boues riches en matière organique présentes dans les zones profondes des lacs.

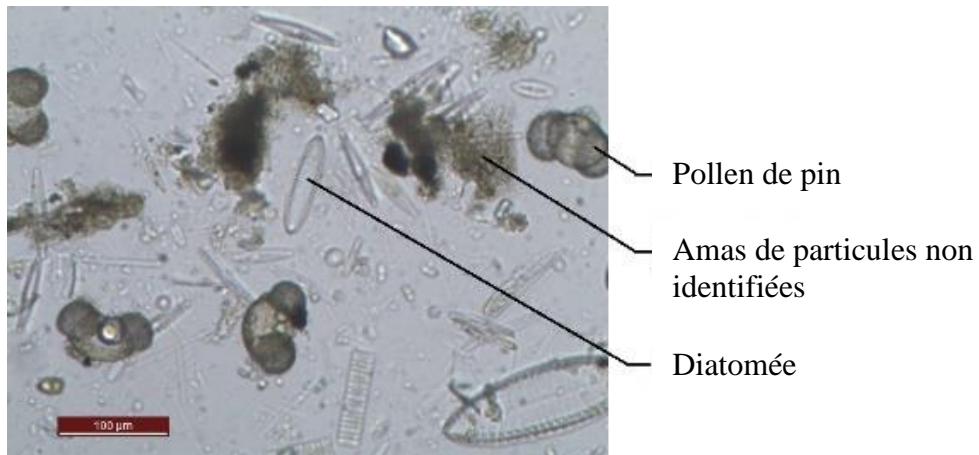


Figure 3. 60 : Photographie de l'observation microscopique de la benne organique n° 37.

Le sable composant le fond des lacs correspond au sable présent dans toutes les formations géologiques superficielles de la région. Il ne contient que 0 à 1% de carbone total (Figure 3.61) et représente une surface de 49.2 km² pour Carcans-Hourtin et de 16,8 km² pour Lacanau (Tableau 3.9), soit respectivement 79% et 84% de la surface totale.

A des profondeurs plus importantes, ce sable peut contenir des quantités de matières organiques plus importantes (Figures 3.58 et 3.61), voire même être recouvert par une boue fluide très riche en matière organique (Figure 3.59) dans les zones les plus profondes (> 5 m), et ce aussi bien à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin.

Cette formation de boues riches en matière organique, non cohésive, a une épaisseur qui varie de quelques centimètres à plusieurs mètres dans les zones les plus profondes. Ce sédiment présente des teneurs en POC allant de 10 à 30% du poids total (Figure 3.61), avec une moyenne de 15,1 % pour Carcans-Hourtin et de 17 % pour Lacanau. Les surfaces occupées par ces boues organiques sont de 8,7 km² à Carcans-Hourtin et 1,7 km² à Lacanau (Tableau 3.9), soit respectivement 14% et 9% de la surface totale.

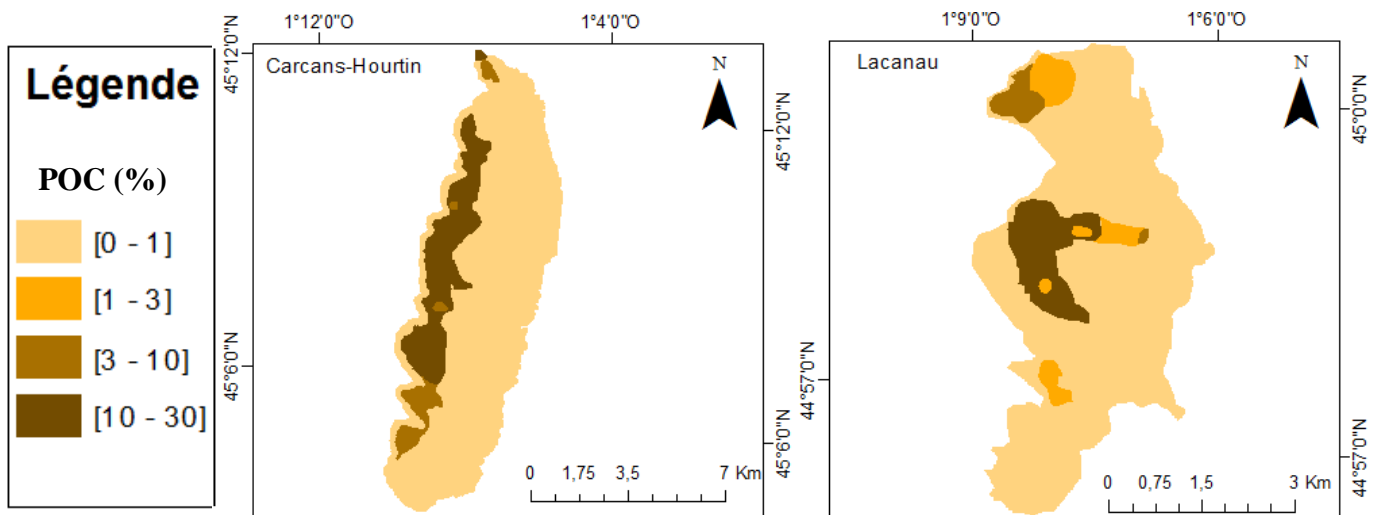


Figure 3. 61 : Teneur en carbone organique particulaire des 10 premiers centimètres des sédiments des lacs médocains, obtenus à la benne.

Des formations intermédiaires sont également présentes, comme des sédiments organiques contenant du sable ou des sables plus ou moins riches en matière organique (sable gris) (Figure 3.58). Le mélange « dépôts organiques + sable » contient entre 3% et 10% de COP, tandis que le sable organique comprend entre 1% et 3% de POC (Figure 3.61) : il y a donc un

gradient dans la teneur en carbone organique en fonction du type de sédiment. Ces formations intermédiaires représentent 8% de la surface totale de Lacanau et 7% de celle de Carcans-Hourtin (Tableau 3.9).

Sur le lac de Carcans-Hourtin, des sables recouverts de quelques centimètres de biofilm gélatineux ont été prélevés à des profondeurs intermédiaires (4 à 5 m) au sud du lac (Figure 3.58). Le biofilm gélatineux correspond à une formation très proche des sédiments organiques, contenant du sable mais cohésive et de couleur verdâtre.

La granulométrie a été effectuée sur les échantillons de sables et de dépôts organiques (annexe 10). Pour l'ensemble des échantillons sableux, le pic granulométrique est centré à $333 \mu\text{m} \pm 100$ (Figure 3.62), ce qui correspond à des sables grossiers/moyens, suivant la classification de Wentworth. La granulométrie des sables du fond des lacs est identique à celle des sables composant le substrat du bassin versant, si ce n'est une part légèrement plus importante de particules grossières sur le bassin versant (Figure 3.62).

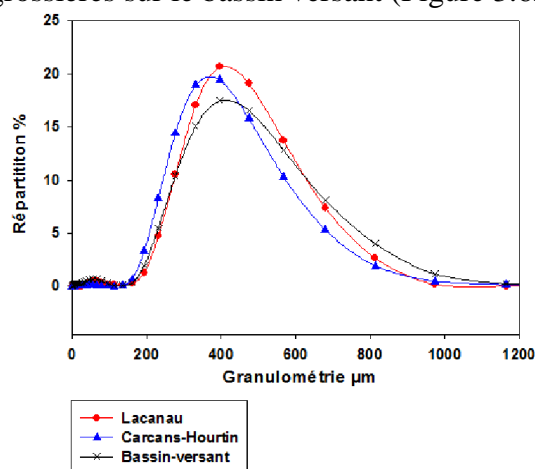


Figure 3. 62 : Répartition granulométrique moyenne des sables des lacs médocains.

La granulométrie des dépôts organiques a été réalisée sur la fraction particulaire minérale restant après l'attaque à l' H_2O_2 et montre une valeur médiane (D50) entre 11 et 19 μm pour les 2 lacs (Figure 3.63), ce qui correspond à la classe granulométrique des limons. L'analyse de cette fraction minérale par diffraction des rayons X révèle qu'elle est essentiellement constituée de quartz, d'une partie argileuse (illite et kaolinite), de feldpaths et de silice amorphe. Elle montre également l'absence de carbonate (annexe 11).

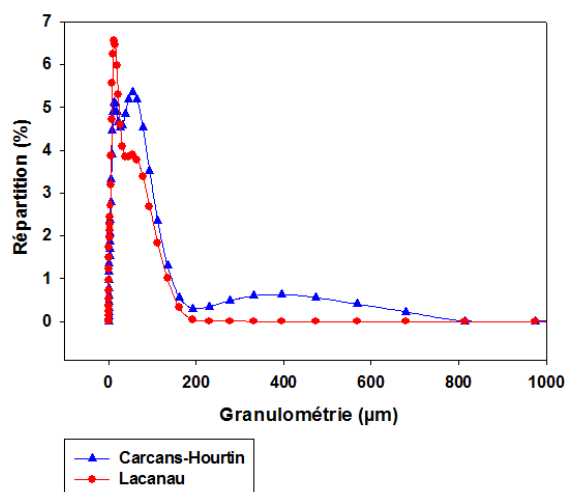


Figure 3. 63 : Répartition granulométrique des dépôts organiques (après attaque à l'eau oxygénée (H_2O_2)) des lacs médocains.

2. Carottes sédimentaires

La nature des sédiments obtenus sur les sites de carottage est représentative de la couverture sédimentaires des lacs obtenue avec les bennes. Ainsi, les carottes du site 1 (nord de Carcans-Hourtin), prélevées à 1 m de profondeur, contiennent du sable clair, légèrement vert dans le premier centimètre. Le sédiment des carottes du site 2 (point le plus profond du lac de Carcans-Hourtin (10 m)) correspond à de la vase organique très fluide sur toute la hauteur des carottes. Les carottes du site 3 (plus au sud du lac de Carcans-Hourtin), prélevées à 4,5 m de profondeur, montrent un sable organique recouvert en surface par 2 cm de biofilm gélatinux verdâtre. Pour le lac de Lacanau, les carottes du site 4, réalisées à 3,5 m de profondeur, sont constituées d'un mélange de sédiments organiques et de sable sur les 10 premiers centimètres puis de sable beige uniquement. A 6,5 m de profondeur, les carottes du site 5 (Lacanau) contiennent sur toute leur longueur de la vase organique très fluide. Les carottes du site 6, le moins profond du lac de Lacanau, sont formées d'un sable grisâtre sur les premiers 2,5 cm, puis d'un sable beige sur le reste des carottes (synthèse Figure 3.64).

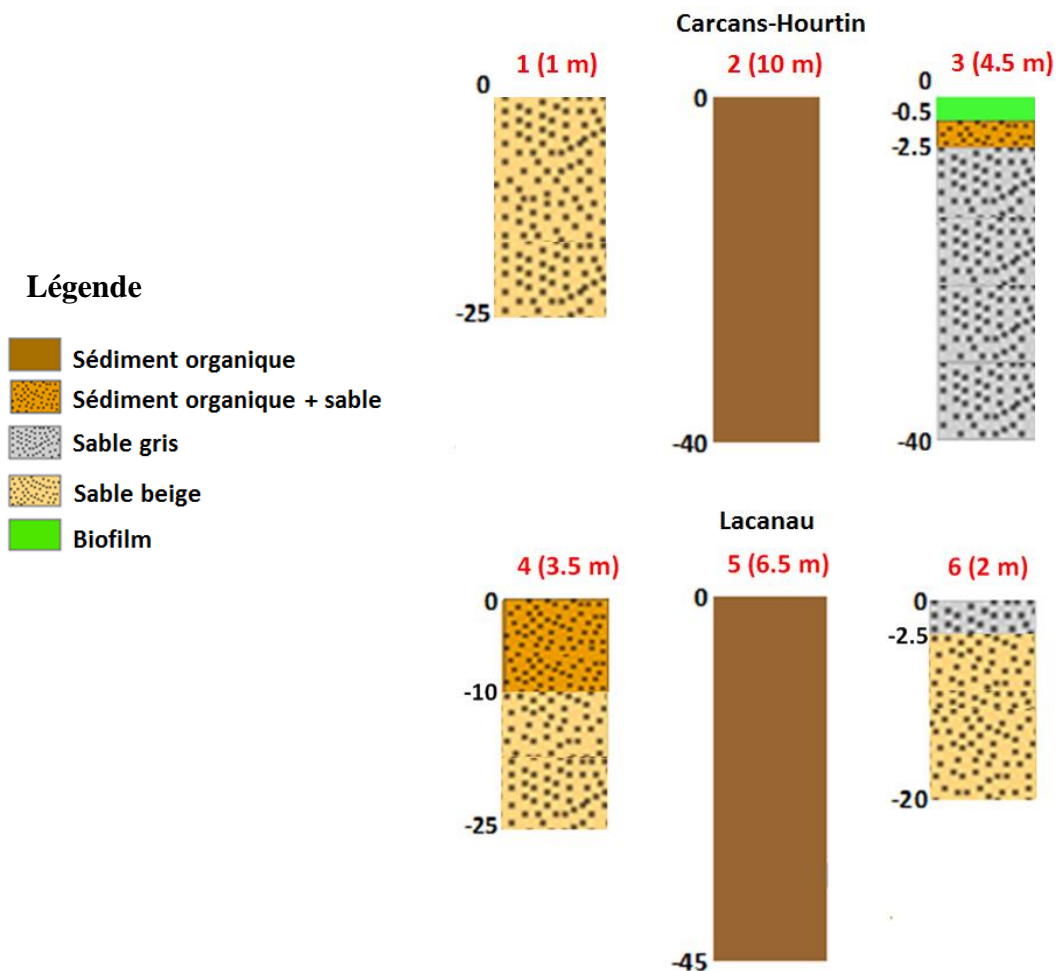


Figure 3. 64 : Présentation schématique de la typologie des sédiments des carottes sédimentaires réalisées sur les lacs de Carcans-Hourtin et Lacanau. Chaque carotte est indiquée par un numéro localisé dans la figure 3.58.

L'ensemble des données obtenues sur les carottes sédimentaires des 6 sites est présenté dans la figure 3.65 A à F (pages suivantes) et en annexe 7. Chaque paramètre est ensuite discuté pour les 6 sites étudiés dans les pages 181 à 186.

Site 1, sable, nord de Carcans-Hourtin (prof. 1 m):

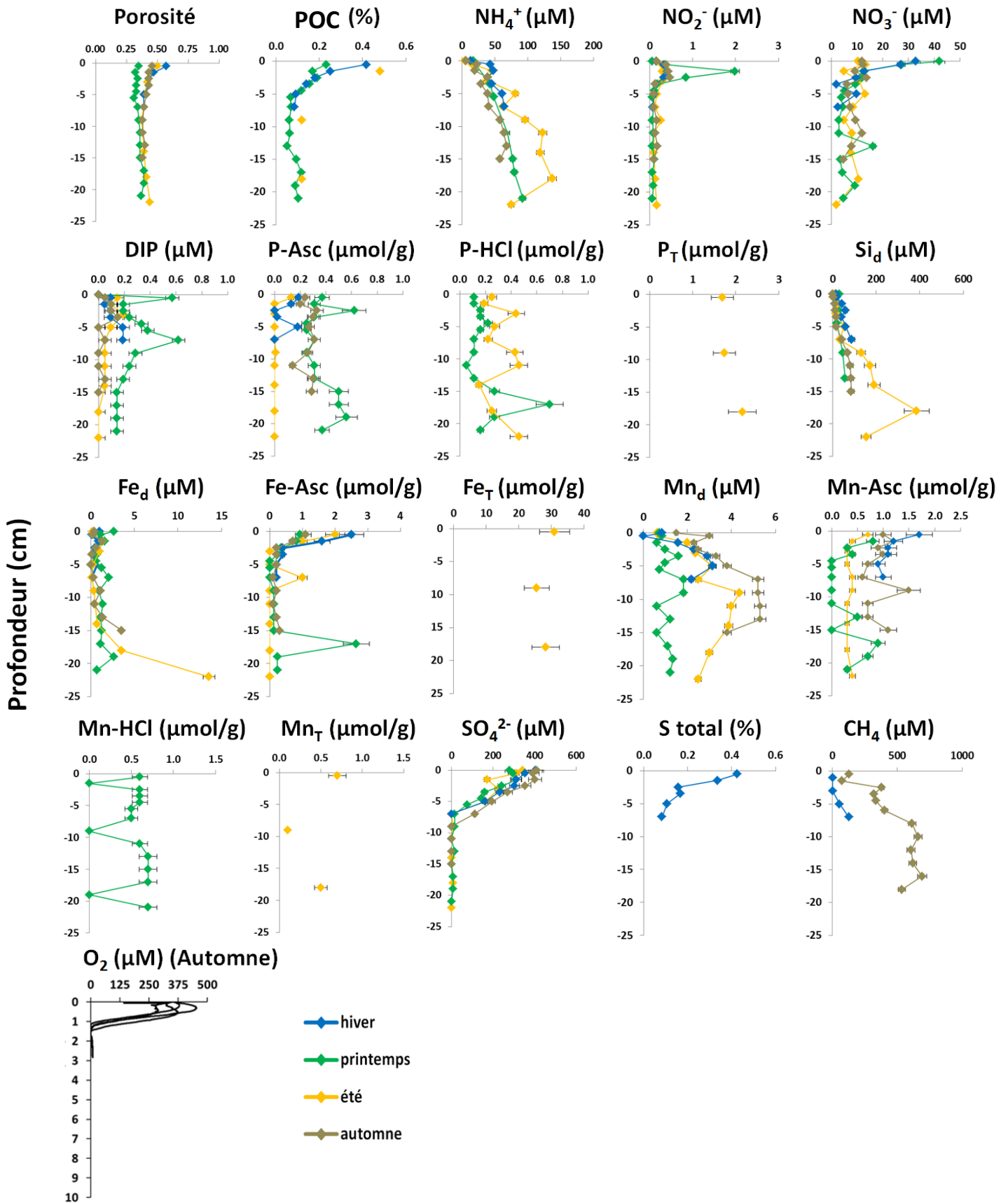


Figure 3. 65 A: Profils verticaux des composés dissous dans les eaux interstitielles et des composés solides réactifs, obtenus à partir des carottes sédimentaires des lacs médocains. Le zéro de l'axe des ordonnées correspond à l'interface eau-sédiment.

Site 2, boue organique, centre de Carcans-Hourtin (prof. 10 m):

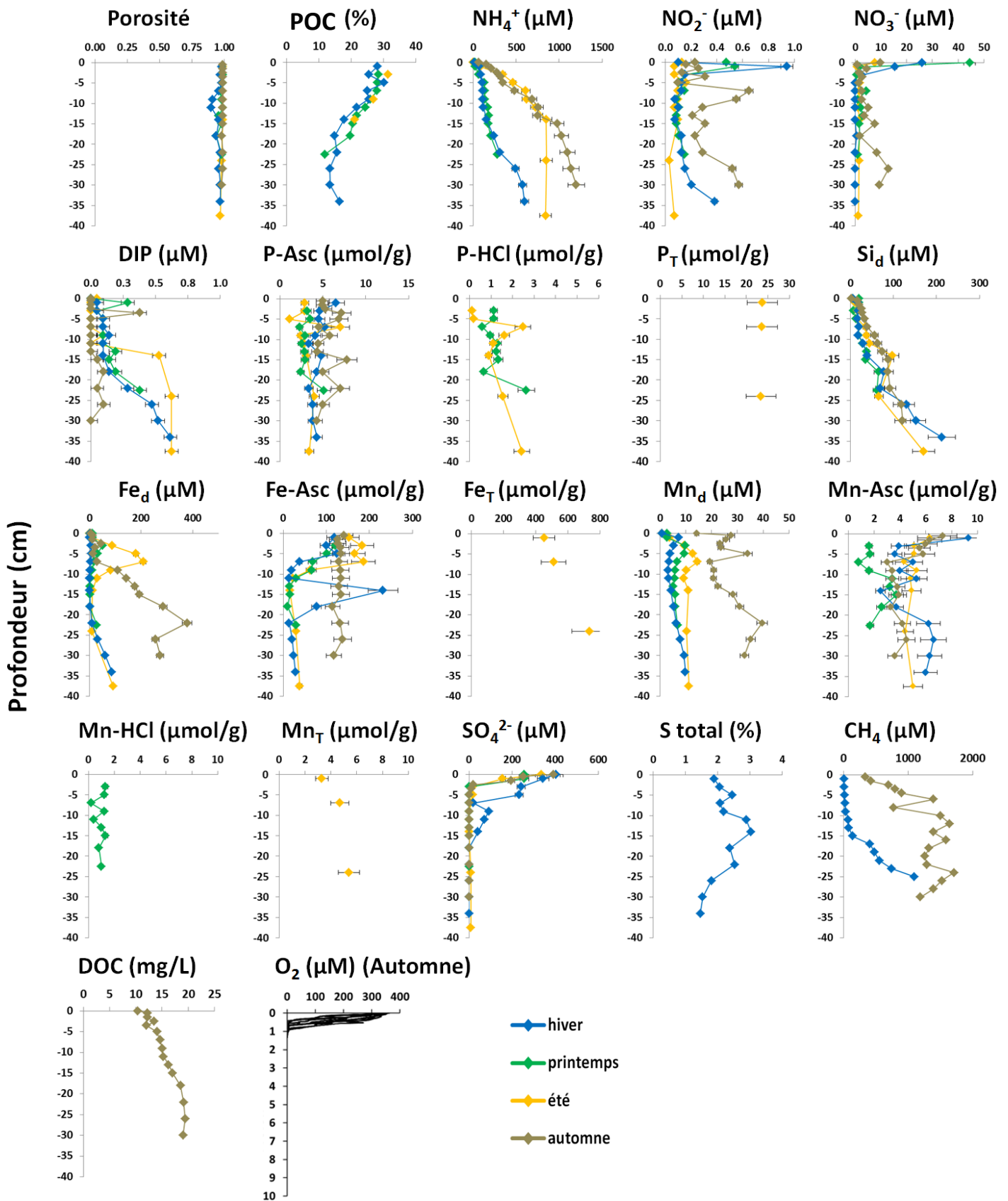


Figure 3.65 B: Profils verticaux des composés dissous dans les eaux interstitielles et des composés solides réactifs obtenus à partir des carottes sédimentaires des lacs médocains. Le zéro de l'axe des ordonnées correspond à l'interface eau-sédiment.

Site 3, sable organique, sud de Carcans-Hourtin (prof. 4,5 m):

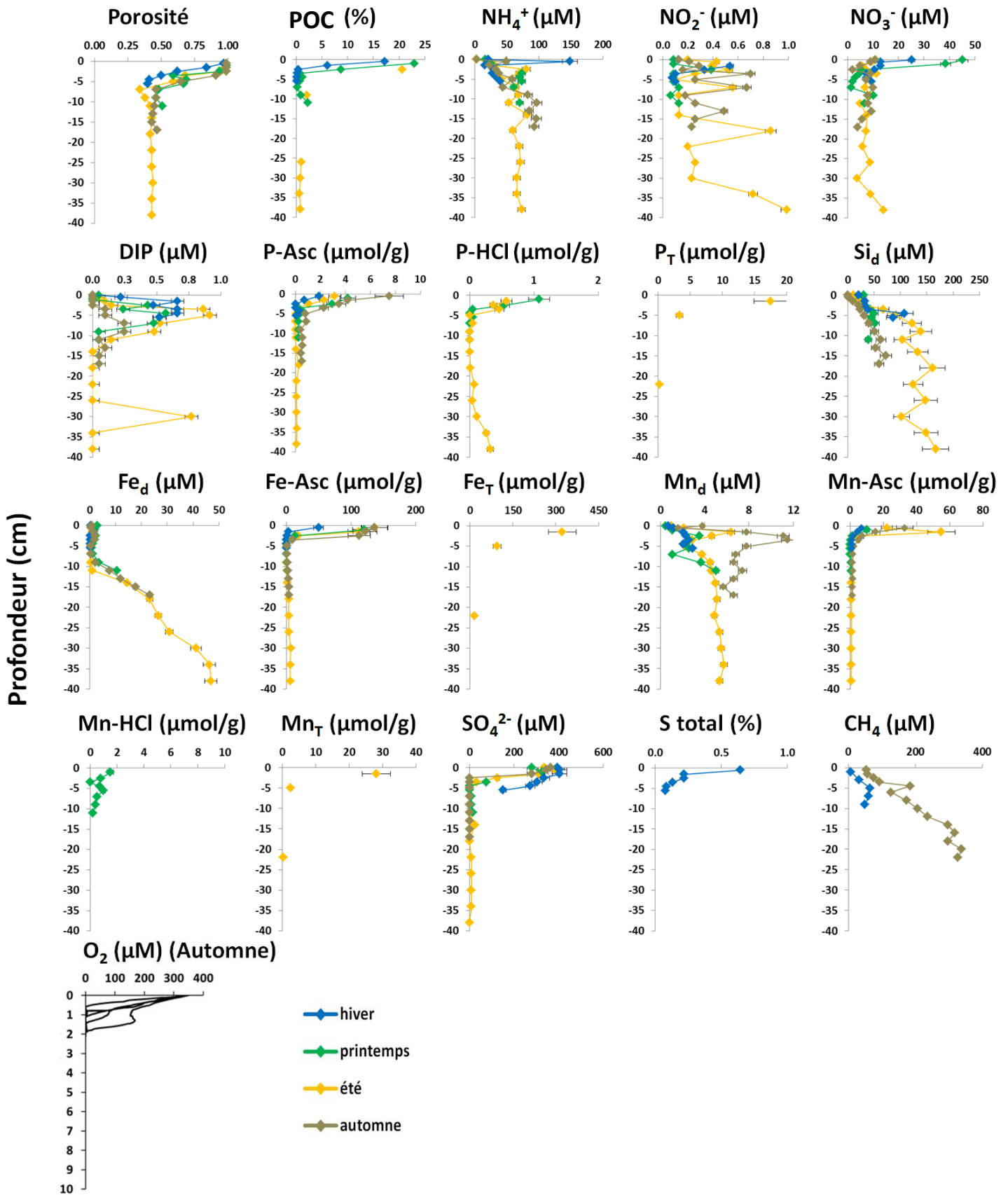


Figure 3.65 C: Profils verticaux des composés dissous dans les eaux interstitielles et des composés solides réactifs obtenus à partir des carottes sédimentaires des lacs médocains. Le zéro de l'axe des ordonnées correspond à l'interface eau-sédiment.

Site 4, sable organique, nord de Lacanau (prof. 3,5 m):

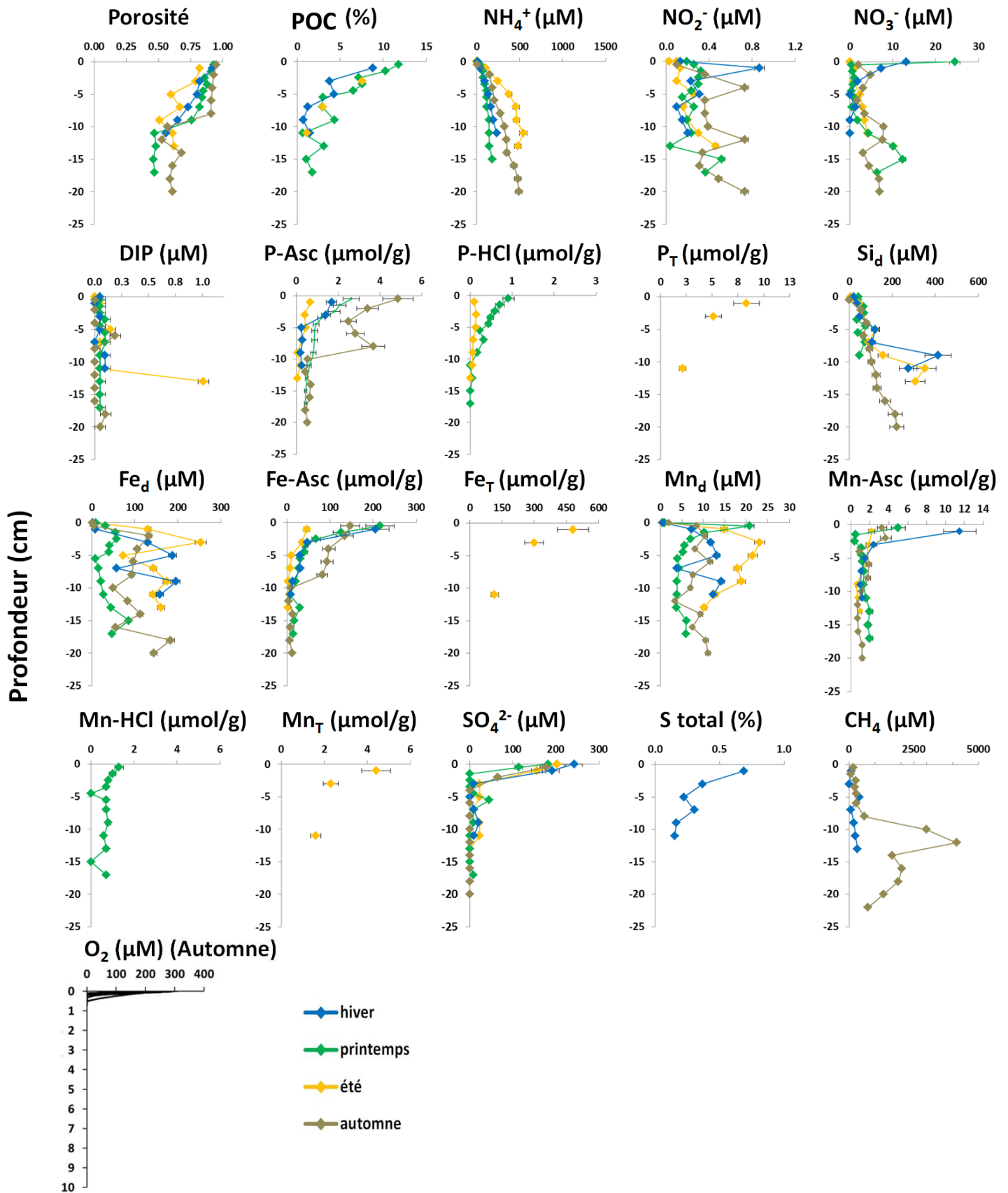


Figure 3.65 D: Profils verticaux des composés dissous dans les eaux interstitielles et des composés solides réactifs obtenus à partir des carottes sédimentaires des lacs médocains. Le zéro de l'axe des ordonnées correspond à l'interface eau-sédiment.

Site 5, boue organique, centre de Lacanau (prof. 6,5 m):

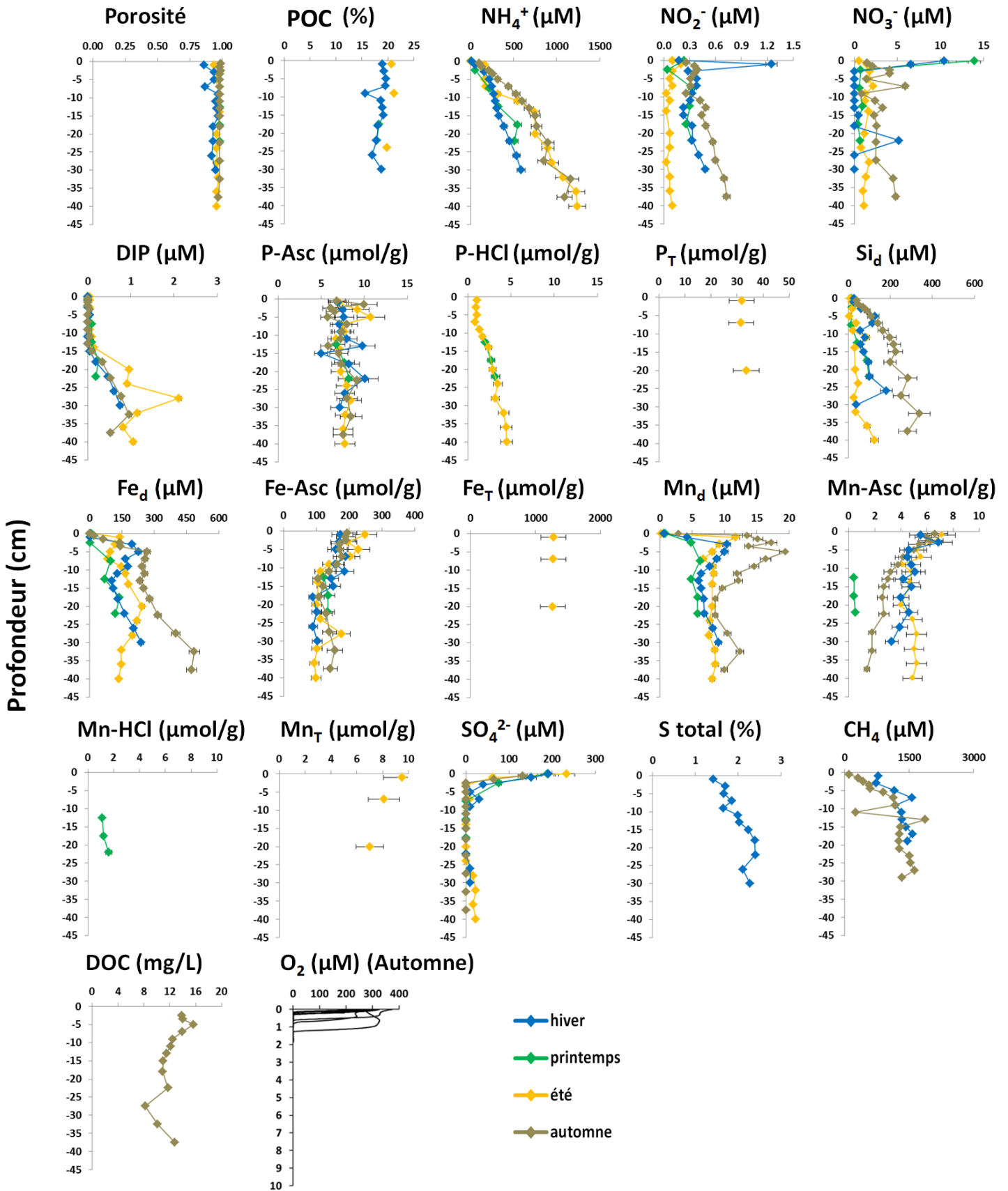


Figure 3.65 E: Profils verticaux des composés dissous dans les eaux interstitielles et des composés solides réactifs obtenus à partir des carottes sédimentaires des lacs médocains. Le zéro de l'axe des ordonnées correspond à l'interface eau-sédiment.

Site 6, sable, sud de Lacanau (prof. 2 m):

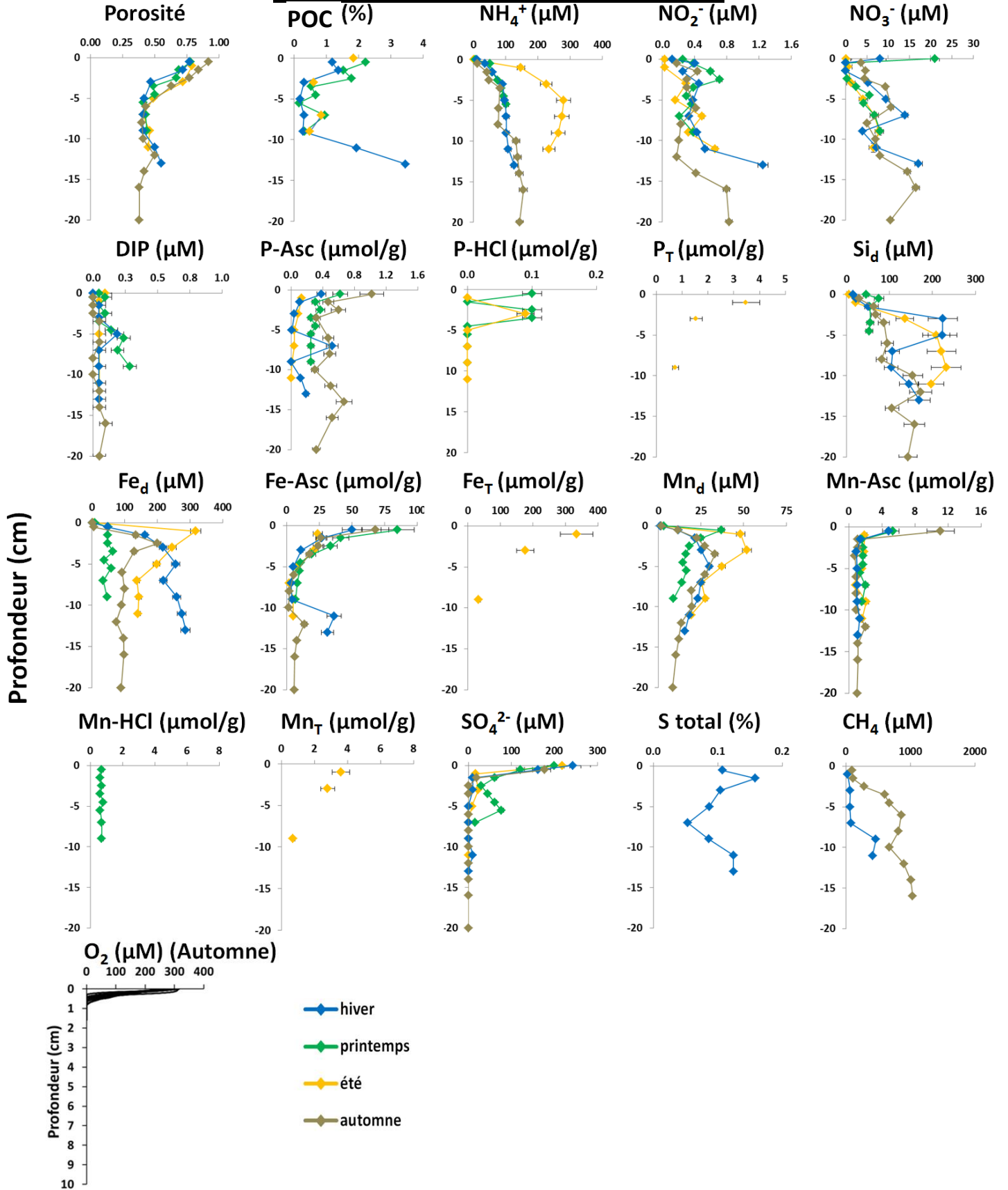


Figure 3.65 F: Profils verticaux des composés dissous dans les eaux interstitielles et des composés solides réactifs obtenus à partir des carottes sédimentaires des lacs médocains. Le zéro de l'axe des ordonnées correspond à l'interface eau-sédiment.

a. La porosité

Les sédiments sableux des lacs (sites 1 et 6) ont des porosités comprises entre 0,35 et 0,5, avec des valeurs plus importantes sur les 5 premiers centimètres, et ce particulièrement pour les sables grisâtres de Lacanau (site 6). Elles s'élèvent ainsi de 0,75 à 0,9 en surface à Lacanau alors que celles de Carcans-Hourtin n'atteignent que 0,3 à 0,6 (Figure 3.65 A et F).

Dans les parties profondes, la boue riche en matière organique (sites 2 et 5) a une porosité proche de 1 dans les deux lacs (Figure 3.65 B et E). Pour 1 litre de ce sédiment, le poids sec est de 36 g à Lacanau et de 22 g à Carcans-Hourtin.

Les carottes du site 3 de Carcans-Hourtin ont des porosités de surface proches de 1, qui diminuent ensuite pour atteindre des valeurs comprises entre 0,3 et 0,5 (Figure 3.64 C). Sur ce site, la présence de la transition entre la vase en surface et le sable à partir de 5 cm de profondeur est bien marquée.

Sur le site 4 de Lacanau, les carottes ont des porosités moins contrastées : le passage entre la vase organique et le sable se fait par l'intermédiaire d'une zone de mélange entre 5 et 10 cm et la porosité décroît tout au long du profil (Figure 3.65 D).

b. Le carbone organique particulaire (POC)

Dans les sédiments sableux, les teneurs en POC varient de 0,05 à 0,4% pour le lac de Carcans-Hourtin et de 0,2 à 2,2% pour le lac de Lacanau (Figure 3.65 A et F). La teneur en POC de ces sédiments est généralement plus élevée en surface, particulièrement pour le lac de Lacanau (site 6) (Figure 3.65 F).

Dans les parties profondes des deux lacs, la boue riche en matière organique (sites 2 et 5) a des teneurs en POC comprises entre 15 et 20% pour Lacanau et 10 et 30% pour Carcans-Hourtin (Figure 3.65 B et E). Les teneurs en POC en surface sont plus importantes à Carcans-Hourtin, ainsi que la baisse de la teneur en POC avec la profondeur : les concentrations en POC passent ainsi de 30 % en surface à 10% au bout de 20 cm (site 2), alors que les valeurs restent assez stables pour Lacanau (site 5) (Figure 3.65 B et E).

De la même manière que pour les porosités, les carottes sablo-organiques des deux lacs montrent pour le POC des transitions plus ou moins contrastées entre un pôle organique et un pôle sableux. Les teneurs en POC des carottes des sites 3 (Carcans-Hourtin) et 4 (Lacanau) sont maximales en surface, avec respectivement des valeurs de 23% et 12% (Figure 3.65 C et D). La présence d'une vase organique bien individualisée en surface est plus nette à Carcans-Hourtin qu'à Lacanau. Les teneurs en POC deviennent quasiment nulles au bout de 10 cm à Lacanau et au bout de 2 à 4 cm pour Carcans-Hourtin (Figure 3.65 C et D).

c. Le carbone organique dissous (DOC)

Les teneurs en DOC dans les eaux porales ont été mesurées dans les carottes des sédiments organiques (sites 2 et 5) uniquement. Les valeurs de DOC dans les eaux interstitielles varient entre 10 et 20 mg/L à Carcans-Hourtin (site 2) et entre 8 et 16 mg/L à Lacanau (site 5) (Figure 3.65 B et E). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les concentrations de la colonne d'eau (Figure 3.27).

L'évolution des concentrations avec la profondeur diffère entre les deux lacs : à Carcans-Hourtin, les valeurs vont de 12 mg/l en surface à 20 mg/L à 26 cm de profondeur (Figure 3.65 B), tandis qu'à Lacanau, les valeurs passent de 14-16 mg/L en surface à 8 mg/l à 27 cm de profondeur (Figure 3.65 E).

d. L'oxygène dissous

Effectués uniquement en automne en raison de la difficulté à mettre en œuvre les mesures sur le terrain, les profils d'oxygène dissous effectués sur les carottes sont riches en informations, et montrent notamment une décroissance rapide allant de la valeur mesurée dans la colonne d'eau en surface jusqu'à atteindre 0 μM sur une courte distance verticale (Figure 3.65).

La profondeur de pénétration de l'oxygène, i.e l'épaisseur de la zone oxicque, est ainsi de 1 à 1,5 cm dans les sables de Carcans-Hourtin (site 1), de 0,5 à 1 cm dans la boue organique de Carcans-Hourtin (site 2), de 0,5 à 2 cm dans les sables organiques de Carcans-Hourtin (site 3), de 0,1 à 0,5 cm dans les sables organiques de Lacanau (site 4), de 0,2 à 1,3 cm dans la boue organique de Lacanau (site 5) et de 0,3 à 0,8 cm dans les sables grisâtre de Lacanau (site 6) (Figure 3.65).

L'ensemble des profils d'oxygène dissous montre que les variations de profondeur de pénétration sont liées à la teneur en matière organique du sédiment. Ainsi, les sédiments les plus organiques présentent des profondeurs de pénétration faibles : $0,4 \pm 0,3$ cm ($n=12$) à Lacanau (site 5) et $0,8 \pm 0,2$ ($n=8$) à Carcans-Hourtin (site 2) (Figure 3.65 E et B). Il est à noter que les profils du site 2 du lac de Carcans-Hourtin sont marqués par un grand nombre d'irrégularités comparé à ceux du site 5 de Lacanau, qui sont beaucoup plus lisses.

Les sables mélangés à la vase organique de Lacanau (site 4) ont une profondeur moyenne de pénétration d'oxygène très faible, avec $0,2 \pm 0,1$ cm ($n=8$) (Figure 3.65 D).

La formation de sable recouverte par la vase organique de Carcans-Hourtin (site 3) a une profondeur de pénétration de $1,3 \pm 0,6$ cm ($n=4$) (Figure 3.65 C).

Pour les sables, les profils d'oxygène du lac de Lacanau (site 6) montrent une profondeur moyenne de pénétration faible, avec une valeur de $0,5 \pm 0,2$ cm ($n=10$), inférieure à celle de Carcans-Hourtin (site 1) avec $1,3 \pm 0,2$ cm ($n=4$) (Figure 3.65 F et A). Pour la carotte sableuse de Carcans-Hourtin, une zone de production d'oxygène est même visible sur le premier 0,5 cm, en lien avec la couleur verdâtre du sable (Figures 3.64 et 3.65 A). Il est également important de souligner que le biofilm présent dans la carotte de sable organique de Carcans-Hourtin (site 3) ne montre pas de zone de production en surface durant l'automne.

e. L'azote inorganique dissous (DIN)

i. L'ammonium

Dans toutes les carottes, l'ammonium augmente avec la profondeur, la valeur en surface correspondant à la concentration de la colonne d'eau.

Les concentrations en ammonium sont les plus faibles dans les carottes sableuses. A Carcans-Hourtin (site 1), les concentrations augmentent jusqu'à 50 μM à 5 cm de profondeur en hiver, au printemps et en automne. Elles augmentent jusqu'à 100 μM à la même profondeur durant l'été (Figure 3.65 A). A Lacanau (site 6), les eaux porales sont plus riches en ammonium, avec une augmentation jusqu'à 100 μM à moins de 5 cm de profondeur en hiver, au printemps et en automne et jusqu'à 300 μM en été (Figure 3.65 F).

Dans les carottes de boues organiques (sites 2 et 5), les variations de profils sont similaires dans les deux lacs, avec une augmentation jusqu'à 500 μM à 25 cm de profondeur en hiver et au printemps et jusqu'à 800 μM à 15 cm de profondeur en été et en automne (Figure 3.65 B et E).

Pour les sables organiques de Carcans-Hourtin (site 3), les concentrations en ammonium atteignent 50 à 100 μM en profondeur à chaque saison. Un pic à 150 μM est détecté en hiver à la surface au niveau du biofilm (Figure 3.65 C).

Dans les sables organiques de Lacanau (site 4), les concentrations en ammonium des eaux porales atteignent 200 μM à 5 cm de profondeur en hiver et au printemps et 500 μM à la même profondeur en été. En automne, les concentrations atteignent 500 μM à 20 cm de profondeur (Figure 3.65 D).

ii. Le nitrate

Les profils de nitrate montrent généralement une décroissance avec la profondeur, allant de la valeur de la colonne d'eau en surface à des valeurs plus faibles, proche de zéro, à la limite entre les zones oxygène et anoxique du sédiment (Figure 3.65). Cependant, dans les sédiments anoxiques des zones profondes, les concentrations en nitrate ne sont pas nulles et peuvent rester à plus de 10 μM en fond de carotte (Figure 3.65 B et E).

La diminution des concentrations en nitrate est bien visible durant l'hiver et le printemps, lorsque les teneurs des eaux du lac sont élevées : ainsi, les valeurs en sommet de carotte sont entre 30 et 40 μM à Carcans-Hourtin et entre 10 et 20 μM à Lacanau. Durant l'été et l'automne, le manque de nitrate dans la colonne d'eau rend appauvrie en nitrate les eaux porales du sommet des carottes (Figure 3.65).

iii. Le nitrite

Les profils de nitrite dans les carottes sableuses (sites 1 et 6) montrent un pic de nitrite à la profondeur où les baisses de concentration en nitrates précédemment décrites sont observées. Les pics sont maximaux au printemps, avec 2 μM à Carcans-Hourtin et 0,7 μM à Lacanau (Figure 3.65 A et F). Toutefois, pour Lacanau, une augmentation des concentrations en nitrite se fait en profondeur de la même manière que l'augmentation du nitrate.

Pour le sédiment organique de Carcans-Hourtin (site 2), un pic de 0,6 à 1 μM est observé en surface au printemps et en hiver, tandis qu'une augmentation avec la profondeur est visible en automne, tout comme pour les nitrates (Figure 3.65 B).

Pour Lacanau (site 5), un pic de 1,3 μM en surface est visible en hiver, ainsi que des teneurs en nitrites non nulles en profondeur en hiver, au printemps et en automne (Figure 3.65 E).

Pour les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3) les profils montrent des pics entre 0,6 et 0,9 μM en surface mais également en profondeur, et ce à toutes saisons (Figure 3.65 C). Cette observation peut également être faite pour les sables organiques de Lacanau (site 4), avec un pic de surface maximal en hiver, avec une valeur de 0,9 μM (Figure 3.65 D).

f. Le phosphore

i. Phase dissoute inorganique

Les profils de DIP montrent de faibles valeurs dans les carottes sableuses (sites 1 et 6). Pour Carcans-Hourtin (site 1), les valeurs sont comprises entre 0 et 0,3 μM . Elles sont plus fortes en surface, avec un pic à 0,6 μM au printemps. Pour la même saison, un autre pic à 0,6 μM est mesuré entre 5 et 10 cm de profondeur (Figure 3.65 A). Pour Lacanau (site 6), les valeurs sont plus faibles, entre 0 et 0,2 μM , et une augmentation est visible au printemps jusqu'à 0,3 μM à 5 cm de profondeur (Figure 3.65 F).

Pour le sédiment organique de Carcans-Hourtin (site 2), les valeurs de surface sont faibles, avec un pic au printemps et à l'automne de 0,3 et 0,4 μM respectivement. Une augmentation des concentrations est visible au-delà de 10 cm de profondeur, particulièrement en été (jusqu'à 0,6 μM) (Figure 3.65 B). Pour le sédiment organique de Lacanau (site 5), les valeurs

sont quasi nulles en surface mais augmentent fortement en profondeur, sous 15 cm, avec des valeurs jusqu'à 2 μM en été (Figure 3.65 E).

Pour les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3), des concentrations en DIP entre 0 et 10 cm apparaissent en été (jusqu'à 1 μM), au printemps (jusqu'à 0,6 μM) et en hiver (jusqu'à 0,7 μM) mais pas à l'automne. Pour les sables organiques de Lacanau (site 4), les valeurs sont faibles en surface et augmentent en été jusqu'à 1 μM sous 10 cm. Dans l'ensemble, les concentrations en DIP des eaux interstitielles anoxiques restent très faibles et le gradient de DIP entre le sédiment et la colonne d'eau est nul sauf pour les sables recouverts de biofilm (site 3) de Carcans-Hourtin.

ii. Phase particulaire

Les différentes phases particulières du phosphore sont présentes en faibles quantités dans les sédiments sableux des deux lacs (sites 1 et 6). Pour Carcans-Hourtin (site 1), les concentrations en P_{Asc} (forme particulaire du phosphore lié aux oxydes de fer) sont très faibles (de 0 à 0,4 $\mu\text{mol/g}$), voire nulles en été, tout comme le reste du phosphore inorganique particulaire (P_{HCl}). Ces formes peuvent représenter jusqu'à environ 50 % du P_{T} (Figure 3.65 A). Pour Lacanau (site 6), les sédiments sableux sont plus riches en phosphore particulaire, avec des concentrations allant de 0 à 1 $\mu\text{mol/g}$. Les valeurs sont également nulles en été et le maximum est observé à l'automne. Le P_{HCl} est négligeable et le P_{Asc} représente environ 25 % du P_{T} en surface et quasiment la totalité du P_{T} en profondeur (Figure 3.65 F).

Les sédiments très riches en matière organique (sites 2 et 5) présentent les plus fortes teneurs en phosphore particulaire. Pour Carcans-Hourtin (site 2), les concentrations sont ainsi autour de 5 $\mu\text{mol/g}$, sans variations saisonnières. Les teneurs en P_{HCl} sont plus faibles, allant de 1 à 2 $\mu\text{mol/g}$. Ces formes représentent environ 20 % du P_{T} , qui est de 20-30 $\mu\text{mol/g}$ (Figure 3.65 B).

Pour Lacanau (site 5), les valeurs sont plus importantes et varient autour de 7-8 $\mu\text{mol/g}$. Le P_{HCl} , toujours plus faible, augmente avec la profondeur, passant de 1 à 5 $\mu\text{mol/g}$. Ces deux formes représentent environ 25 % du P_{T} , qui varie entre 25 et 35 $\mu\text{mol/g}$ (Figure 3.65 E).

Les carottes réalisées dans les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3) et les sables organiques de Lacanau (site 4) présentent également de fortes teneurs en phosphore particulaire dans leurs horizons les plus riches en POC. Pour Carcans-Hourtin (site 3), les teneurs en P_{Asc} vont de 2 $\mu\text{mol/g}$ en hiver à 8 $\mu\text{mol/g}$ à l'automne et celles de P_{HCl} ne dépassent pas 1 $\mu\text{mol/g}$. Ces formes représentent 10 à 50 % du P_{T} (Figure 3.65 C). Pour Lacanau (site 4), les valeurs sont élevées dans les parties vaseuses (0 à 10 cm de profondeur). En surface, les concentrations en P_{Asc} varient de 1 $\mu\text{mol/g}$ en été à 5 $\mu\text{mol/g}$ à l'automne. Tout comme Carcans-Hourtin, le P_{HCl} ne dépasse pas 1 $\mu\text{mol/g}$ et l'ensemble représente entre 10 et 50 % du P_{T} (Figure 3.65 D).

g. La silice dissoute

L'ensemble des profils montre une augmentation des concentrations en Si_d avec la profondeur. Pour une saison donnée, les valeurs en surface sont proches de celles des eaux des lacs.

Dans les sédiments sableux de Carcans-Hourtin (site 1) les teneurs en Si_d augmentent au maximum jusqu'à 400 μM à 17 cm de profondeur en été (Figure 3.65 A). Pour Lacanau (site 6), l'élévation maximale est atteinte en été et en hiver (250 μM) à une profondeur de 3 cm en hiver et 5 cm en été (Figure 3.65 F).

Dans les sédiments organiques de Carcans-Hourtin (site 2), les concentrations en Si_d augmentent régulièrement avec la profondeur et à toutes saisons. Des concentrations de 200

μM sont atteintes au bout de 35 cm (Figure 3.65 B). A Lacanau (site 5), l'augmentation des concentrations en Si_d est plus marquée à l'automne, atteignant 200 μM au bout de 10 cm. La variabilité est importante pour les autres saisons (Figure 3.65 E).

Dans les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3), les teneurs en Si_d augmentent fortement en hiver et en été, allant jusqu'à 100 μM à 5 cm, alors que les concentrations n'atteignent que 50 μM à la même profondeur en automne et au printemps. Plus en profondeur, des valeurs maximales de 150 μM sont atteintes en été (Figure 3.65 C).

Dans les sables organiques de Lacanau (site 4), les concentrations augmentent sur les 7 premiers centimètres quelle que soit la saison, atteignant 100 μM . Ensuite, les concentrations augmentent davantage en hiver et en été, jusqu'à 350-400 μM à 10 cm, alors qu'elles atteignent 200 μM à seulement 20 cm de profondeur en automne (Figure 3.65 D).

h. Le fer

i. Phase dissoute

Les profils de Fe_d dans les sédiments sableux de Carcans-Hourtin (site 1) montrent de faibles concentrations de 0 à 15 cm, puis une augmentation jusqu'à 15 μM à 20 cm de profondeur en été (Figure 3.65 A). Pour les sables de Lacanau (site 6), l'augmentation se fait directement sous l'interface et particulièrement en été, avec des valeurs jusqu'à 300 μM dans le premier centimètre. Par la suite, les concentrations diminuent en automne et en été mais pas en hiver et au printemps, périodes durant lesquelles elles sont les plus faibles en surface (50 μM) (Figure 3.65 F).

Pour les sédiments organiques de Carcans-Hourtin (site 2), un pic apparaît à environ 5 cm de profondeur, allant jusqu'à 200 μM en été, puis les concentrations diminuent jusqu'à devenir nulles. A partir de 25 cm, les concentrations augmentent à nouveau jusqu'à 100 μM à 38 cm de profondeur. En automne, un pic de concentration (50 μM) est visible à 3 cm de profondeur, suivi par une diminution des concentrations et enfin une nouvelle augmentation en profondeur (jusqu'à 400 μM à 25 cm sous l'interface). Au printemps, un pic de surface similaire à la situation automnale apparaît mais l'augmentation en profondeur des concentrations suit la tendance estivale. Enfin, pour l'hiver, aucun pic n'apparaît en surface mais les concentrations en profondeur suivent celles du printemps et de l'été (Figure 3.65 B).

Pour les sédiments organiques de Lacanau (site 5), les concentrations sont comprises entre 150 et 300 μM dans les 5 premiers centimètres. Une légère diminution est ensuite visible en été, en hiver et à l'automne, suivie par une augmentation en profondeur allant jusqu'à 490 μM à 35 cm en automne, 240 μM à 20 cm en été et 240 μM à 30 cm en hiver. Les concentrations en Fe_d sont plus faibles au printemps et augmentent jusqu'à 130 μM au bout de 20 cm (Figure 3.65 E).

Pour les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3), les concentrations sont nulles en surface (0 à 10 cm) puis augmentent à partir de 10 cm jusqu'à atteindre 25 μM au bout de 20 cm (Figure 3.65 C).

Dans les sables organiques de Lacanau (site 4), les variations sont plus complexes, avec une augmentation rapide en surface (0 à 5 cm), particulièrement en été (250 μM). Les profils sont plus bruités en profondeur. Seuls les profils de concentrations du printemps affichent des concentrations inférieures à 80 μM (Figure 3.65 D).

ii. Phase particulaire

La présence de fer particulaire est plus marquée dans les sédiments sableux de Lacanau (site 6) (300 à 400 $\mu\text{mol/g}$) qu'à Carcans-Hourtin (site 1) (environ 30 $\mu\text{mol/g}$). Le Fe_{Asc} contenu

dans ces sédiments sableux est également plus abondant dans les sédiments de Lacanau (site 6) (0 à 100 $\mu\text{mol/g}$) que dans ceux de Carcans-Hourtin (site 1) (0 à 3 $\mu\text{mol/g}$). Les profils montrent des teneurs en Fe_{Asc} élevées en surface (1 à 3 $\mu\text{mol/g}$ pour Carcans-Hourtin et 50 à 100 $\mu\text{mol/g}$ pour Lacanau), puis qui diminuent fortement entre 0 et 3 cm depuis l'interface. Cette forme facilement mobilisable du fer reste minoritaire dans les sédiments sableux et correspond à 10-20 % du Fe_{T} (Figure 3.65 A et F).

Dans les sédiments organiques, le Fe_{T} est également plus abondant dans les sédiments du lac de Lacanau (1000 à 1500 $\mu\text{mol/g}$) que dans ceux du lac de Carcans-Hourtin (400 $\mu\text{mol/g}$ en surface et 800 $\mu\text{mol/g}$ en fond de carotte). Dans ces sédiments, les teneurs en Fe_{Asc} sont plus élevées que dans les autres sédiments : en surface, elles sont de 100 à 200 $\mu\text{mol/g}$ pour Carcans-Hourtin (site 2) et d'environ 200 $\mu\text{mol/g}$ pour Lacanau (site 5). Pour le lac de Carcans-Hourtin, les teneurs diminuent ensuite entre 5 et 10 cm depuis l'interface, excepté en automne. En hiver, un pic de 200 $\mu\text{mol/g}$ est visible à 15 cm de profondeur. Pour Lacanau, les valeurs sont plus stables sur la verticale, et une légère diminution est observable le long du profil jusqu'à 100 $\mu\text{mol/g}$ en profondeur. En surface, le Fe_{Asc} représente environ 40% du Fe_{T} pour Carcans-Hourtin et 20% pour Lacanau ; en profondeur, il représente une part négligeable pour Carcans-Hourtin et inférieure à 10 % pour Lacanau (Figure 3.65 B et E).

Dans les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3), les teneurs en Fe_{T} sont fortes dans la partie riche en matière organique (entre 300 et 400 $\mu\text{mol/g}$) et sont similaires aux sables des carottes du site 1 en profondeur. Les teneurs en Fe_{Asc} sont également plus élevées dans la partie riche en matière organique, allant jusqu'à 150 $\mu\text{mol/g}$, et sont proches des teneurs mesurées dans les sables (site 1) en profondeur. En surface, le Fe_{Asc} représente 50% du Fe_{T} , comme pour les sédiments organiques (Figure 3.65 C).

Pour les sables organiques de Lacanau (sites 4), les teneurs en Fe_{T} sont fortes dans la partie riche en matière organique (entre 400 et 500 $\mu\text{mol/g}$) et diminuent ensuite jusqu'à 100 $\mu\text{mol/g}$ à 10 cm de profondeur. Les teneurs en Fe_{Asc} sont également plus élevées dans la partie riche en matière organique (jusqu'à 250 $\mu\text{mol/g}$) et diminuent ensuite jusqu'à des teneurs similaires à celles mesurées dans les sables (site 6) après 10 cm de profondeur (entre 0 et 25 $\mu\text{mol/g}$). En surface, le Fe_{Asc} représente de 20 à 40% du Fe_{T} (Figure 3.65 D).

i. Le manganèse

i. Phase dissoute

Les valeurs de Mn_{d} mesurées à la surface des carottes sont toujours faibles et proches de celles de la colonne d'eau (Figure 3.65)

Les sédiments riches en matière organique (sites 2 et 5) ne présentent pas les plus fortes concentrations pour le Mn_{d} sauf durant l'automne avec des concentrations maximales de 40 μM à Carcans-Hourtin et de 20 μM à Lacanau (Figure 3.65 B et E).

Les sédiments sableux et sablo-organiques (sites 4 et 6) de Lacanau présentent de plus fortes concentrations (entre 25 et 50 μM vers 5 cm de profondeur) que ceux de Carcans-Hourtin (moins de 12 μM) (Figure 3.65 D et F).

Sur l'ensemble des carottes, les concentrations augmentent généralement de 0 à 5 cm de profondeur puis diminuent de manière plus ou moins marquée, sans toutefois devenir nulles. Les concentrations en fond de carotte sont ainsi comprises entre 5 et 10 μM en hiver, au printemps et en été pour les sédiments organiques de Carcans-Hourtin et atteignent 30 μM en automne (site 2). Dans les sédiments organiques de Lacanau (site 5), elles restent comprises entre 5 et 10 μM . Les concentrations de fond de carotte sont comprises entre 1 et 3 μM pour les sables de Carcans-Hourtin (site 1), entre 10 et 25 μM pour les sables de Lacanau (site 6) et

entre 5 et 10 μM pour les sables organiques de Lacanau (4) et de Carcans-Hourtin (3) (Figure 3.65).

ii. Phase particulière

Les formes particulières du manganèse contenues dans les sédiments des lacs sont quasi-exclusivement celles mesurées par les attaques successives à l'ascorbate (Mn_{Asc}) et à l'HCl (Mn_{HCl}) : elles représentent en effet pour chaque carotte 100% du Mn_{T} (Figure 3.65).

Comme pour les formes particulières du fer, les valeurs sont plus élevées dans les sédiments organiques que dans les sédiments sableux. Dans ces derniers (sites 1 et 6), les valeurs sont plus faibles pour Carcans-Hourtin (site 1), avec des teneurs entre 0 et 2 $\mu\text{mol/g}$ et des valeurs plus fortes dans la zone oxygène ; les teneurs en Mn_{HCl} sont du même ordre de grandeur (Figure 3.65 A). Pour Lacanau (site 6), les valeurs sont plus fortes et stables à environ 6 $\mu\text{mol/g}$, avec un pic de 11 $\mu\text{mol/g}$ en surface en automne. Les teneurs en Mn_{HCl} sont inférieures à 1 $\mu\text{mol/g}$ (Figure 3.65 F).

Dans les sédiments organiques (sites 2 et 5), les valeurs sont plus élevées en été et en automne qu'au printemps et en hiver. Les teneurs en Mn_{HCl} (< 1-2 $\mu\text{mol/g}$) sont plus faibles que les teneurs en Mn_{Asc} (2 à 10 $\mu\text{mol/g}$) (Figure 3.65 B et E).

Dans les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin (site 3), un pic est visible en surface en été (60 $\mu\text{mol/g}$), en automne (35 $\mu\text{mol/g}$) et en hiver/printemps (10 $\mu\text{mol/g}$). Dans ce cas, le Mn_{HCl} devient une forme négligeable (< 2 $\mu\text{mol/g}$). Les teneurs sont proches de 0 plus en profondeur, dans la zone sableuse des sédiments (Figure 3.65 C).

Pour les sables organiques de Lacanau (site 4), les teneurs de surface sont de 5 $\mu\text{mol/g}$ au printemps, de 3 $\mu\text{mol/g}$ en automne et de 2 $\mu\text{mol/g}$ en été. Un pic apparaît en hiver entre 10 et 13 $\mu\text{mol/g}$. Les valeurs diminuent jusqu'à 0 à 2 $\mu\text{mol/g}$ en profondeur. Les teneurs en Mn_{HCl} sont toujours inférieures à 2 $\mu\text{mol/g}$ (Figure 3.65 D).

j. Le sulfate et le soufre total

Les concentrations en sulfate à la surface des carottes correspondent à celles de la colonne d'eau. Dans toutes les carottes, les teneurs en sulfate décroissent sous l'interface eau-sédiment et deviennent nulles en profondeur. Les profondeurs de pénétration du sulfate sont de quelques centimètres sous l'interface, aussi bien dans les sédiments sableux que vaseux (Figure 3.65). Des différences saisonnières apparaissent, notamment en hiver, où la profondeur de pénétration est plus élevée : en effet, les valeurs deviennent alors nulles à 7 cm pour le sédiment organique de Carcans-Hourtin (site 2) et entre 8 et 10 cm pour celui de Lacanau (site 5), alors que les profondeurs de pénétration du sulfate pour ces sites sont respectivement de 3 et 2,5 cm en été (Figure 3.65 B et E).

Les teneurs maximales en soufre total (S_{T}) dans les sédiments sableux et sablo-organiques apparaissent dans les zones de diminution des concentrations en sulfate (précédemment décrites et situées entre 0 et 5 cm de profondeur). Les teneurs sont plus faibles dans les sédiments sableux. Elles sont de 0,4% en surface pour Carcans-Hourtin (site 1) et diminuent à 0,1% au-delà de 5 cm de profondeur (Figure 3.65 A). Pour Lacanau (site 6), les teneurs sont plus faibles et varient légèrement autour de 0,1% (Figure 3.65 F).

Dans les sables recouverts de biofilm de Carcans-Hourtin et dans les sables organiques de Lacanau (sites 3 et 4), les plus fortes valeurs (autour de 0,6 %) sont retrouvées en surface des carottes, puis diminuent ensuite autour de 0,1 à 0,2 % sous 5 cm de profondeur (Figure 3.65 C et D).

Dans les sédiments organiques (sites 2 et 5), les valeurs de surface sont de 2% pour Carcans-Hourtin (site 2) et 1,5% pour Lacanau (site 5). Dans les deux cas, les teneurs augmentent

ensuite de 1% jusqu'à 15–20 cm (Figure 3.65 B et E). Pour Carcans-Hourtin, une diminution est visible au-delà de 35 cm de profondeur, avec une valeur de 1,5% (Figure 3.65 B).

k. Le méthane

Les concentrations en méthane des sédiments organiques du fond des deux lacs (sites 2 et 5) sont semblables, avec des valeurs plus faibles en surface et des maxima atteignant 1500 μM au-delà de 10 cm de profondeur (Figure 3.65 B et E). Seul le profil réalisé en hiver à Carcans-Hourtin (site 2) montre une augmentation plus lente, les valeurs atteignant 1000 μM au bout de 25 cm (Figure 3.65 B).

Cette saisonnalité est également retrouvée pour les sédiments sablo-organiques des deux lacs. A Carcans-Hourtin (site 3), les valeurs atteignent 200 μM au-delà de 5 cm de sédiment à l'automne, alors qu'elles ne sont que de 50 μM en hiver (Figure 3.65 C). A Lacanau (site 4), les concentrations augmentent de 0 à 500 μM entre 0 et 8 cm de profondeur, excepté au printemps où l'augmentation se poursuit, avec des valeurs jusqu'à 4000 μM sous 10 cm de profondeur (Figure 3.65 D).

Pour les sédiments les plus sableux, l'augmentation des concentrations en méthane est toujours plus forte à l'automne qu'en hiver. A l'automne, les valeurs atteignent 500 μM au-delà de 8 cm de profondeur à Carcans-Hourtin (site 1) et 1000 μM au-delà de 7 cm de profondeur à Lacanau (site 6). En hiver, les valeurs de Carcans-Hourtin (site 1) atteignent un maximum de 100 μM sous 8 cm de sédiment et celles de Lacanau (site 6) un maximum de 500 μM sous 10 cm de sédiment (Figure 3.65 A et F). Les résultats des carottes sableuses et sablo-organiques montrent également que les eaux porales des sédiments du lac de Lacanau sont plus chargées en méthane que celles de Carcans-Hourtin.

3. Flux diffusifs à l'interface eau-sédiment

Les flux diffusifs à l'interface eau-sédiments déduits des profils des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles varient d'un type de sédiment à l'autre et en fonction des saisons (Tableau 3.10). Le site 1, constitué de sédiments sableux pauvres en matière organique présente les plus petits gradients. Pour l'ensemble des profils, les flux de DIP sont à peu près nuls, puisque les gradients à l'interface sont très peu marqués (Figure 3.65). Dans la plupart des carottes, le DIP ne présente des augmentations de concentration qu'à partir de quelques centimètres de profondeur.

Le nitrite contribue peu au flux de DIN. Les flux d'ammonium sont systématiquement positifs, alors que les flux de nitrate sont le plus souvent négatifs (Figure 3.65). Des flux de nitrate positifs apparaissent en été et en automne, lorsque les concentrations dans la colonne d'eau sont proches de zéro. Excepté au printemps, où les teneurs en nitrate de la colonne d'eau sont supérieures à 25 μM , les flux sortant en ammonium sont supérieurs aux flux entrant en nitrate, ce qui suggère que le sédiment est une source de DIN. Cependant, les flux de nitrate n'ont pas pu être estimés précisément quand ils étaient très forts. En effet, la résolution verticale des profils de nitrate n'a pas toujours été suffisante et parfois la concentration arrivait à une valeur proche de zéro dès le premier échantillon sous l'interface eau-sédiment. Par exemple, dans la carotte de vase du lac de Carcans-Hourtin (site 2) au printemps, la concentration en nitrate était de 45 μM dans la colonne d'eau, elle était de 2 μM dans l'échantillon prélevé entre 0 et 2 cm de profondeur sous l'interface. Par le calcul de flux nous avons utilisé un gradient de 43 μM sur une distance de 1 cm (le centre de l'échantillon). Mais le nitrate avait très probablement disparu dès les premiers millimètres sous l'interface. Ainsi, au printemps, le sédiment constituait probablement un puits important d'azote.

Les sédiments vaseux de Carcans-Hourtin (sites 2 et 3) ont des flux de sulfate vers le sédiment supérieurs aux sédiments organiques de Lacanau (sites 4 et 5). Ceci est lié au fait que les teneurs en sulfate de la colonne d'eau de Carcans-Hourtin sont les plus fortes. Le sédiment est une source de silice dissoute, puisque les valeurs sont le plus souvent positives. Les flux les plus forts ont été calculés pour l'automne et les flux les plus importants sont observés dans les sédiments du lac de Lacanau.

Les flux de fer dissous sont faibles pour les sites 1 et 3 du lac de Carcans-Hourtin. En revanche les flux sont forts dans les vases organiques du site 2, avec des une valeur de 218 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ en été.

Ce flux est cependant inférieur aux valeurs mesurées dans les sédiments du lac de Lacanau qui dépassent souvent les 500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ en été. Les flux de manganèse, toujours orientés vers la colonne d'eau, sont les plus forts en automne dans les sédiments organiques des deux lacs, jusqu'à 114 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ (site 2) et 83 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ (site 5). Dans les sédiments sableux, ils sont quasiment nuls à Carcans-Hourtin (site 1) et les plus forts sur le site de Lacanau, atteignant 167 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ (site 6), particulièrement en hiver et au printemps. Les flux provenant des sables organiques sont également plus importants à Lacanau (site 4) où ils sont les plus forts en hiver (134 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$) alors qu'ils ne dépassent pas 18 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ (printemps du site 3) à Carcans-Hourtin.

Les flux d'oxygène ont été calculés à partir des mesures de l'automne, avec des températures allant de 14,7 à 15,2°C. Les flux les plus importants ont été mesurés pour le lac de Lacanau. Dans ce lac, ce sont les sables organiques (site 4) qui consomment le plus d'oxygène (40000 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$). Pour le lac de Carcans-Hourtin, les flux les plus importants de -9900 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ ont été mesurés pour les boues organiques (site 2). La différence de flux d'oxygène vers les sédiments entre les formations sableuses des deux lacs est également bien distinguable avec -1200 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ à Carcans-Hourtin (site 1) et -13300 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ à Lacanau (site 6).

Les flux benthiques (Tableau 3.10) ont été moyennés en les pondérant par la durée de chacune des saisons. Cela permet de définir une valeur de flux caractéristiques de chacune des formations pour les deux lacs (Tableau 3.11). A partir des surfaces de chacune des formations (Tableau 3.9), les flux sont exprimés par année et par type de sédiments (Tableau 3.11). La somme de ces flux annuels permet de définir pour chacun des lacs la quantité de chacune des espèces émises ou consommées par les sédiments par diffusion (Tableau 3.11). Malgré des flux diffusifs bien souvent plus faibles dans les sables des deux lacs, ces formations jouent un rôle primordial car elle représente les plus grandes surfaces (Tableau 3.9). Les flux de nitrate et de sulfate, entrant dans les sédiments, sont plus importants dans le lac de Carcans-Hourtin. A l'inverse, les flux benthiques sortant de Fe_d , NH_4^+ , Si_d et Mn^d sont plus importants dans le lac de Lacanau. Qualitativement, l'impact de ces flux est différent en fonction du lac car le volume affecté diffère (53 et 189 millions de m^3 pour Lacanau et Carcans-Hourtin respectivement). Nous discuterons de l'impact de ces flux dans le chapitre 5.

Tableau 3. 10 : Flux benthiques des espèces dissoutes mesurées dans les carottes exprimés en micromoles par mètre carré par jour. Les valeurs négatives indiquent des flux de l'eau vers le sédiment.

	Site(*)	T(°C)	Flux benthiques ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$)								
			Fe ²⁺	DIP	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Si _d	Mn ²⁺	O ₂ (¶)
Printemps (8 et 10 avril 2014)	1	16,6	-1	0,1	1,3	-66	82	-92	-1,3	0	
	2	14,9	86	-0,7	-2,4	-531 [£]	335	-772	-45,2	16	
	3	15,7	-4	0,7	1,4	-266	101	-656	22,6	5	
	4	15,7	149	0,0	1,2	-455 [£]	571	-705	79	134	
	5	14,8	-8	0,0	-0,9	-60 [£]	358	-283	0,0	7	
	6	16,9	202	0,3	1,8	-289 [£]	248	-288	228	167	
Été (30 septembre et 2 octobre 2014)	1	20,4	1	0,1	0,2	-9	57	-161	6	1	
	2	20,7	218	-0,3	-0,8	-98 [£]	1348	-1259	39	16	
	3	21,3	4	0,7	6,1	-53	480	-973	61	18	
	4	20,5	499	0,3	0,3	13	1121	-277	219	54	
	5	20,1	626	0,0	1,3	12	708	-1239	58	55	
	6	21,1	889	-0,2	0,7	3	1167	-869	65	132	
Automne (3 et 10 novembre 2015)	1		0	0,1	0,4	-4	20	-76	5	2	-1200
	2	15,2	54	0,0	-1,7	-212 [£]	1029	-1601	182	114	-9900
	3		-3	0,0	1,8	-41	155	-902	41	11	-7700
	4		211	-0,8	1,8	35	684	-361	177	41	-40000
	5	14,7	166	-0,9	5,6	33	583	-393	476	83	-24500
	6		187	-0,6	2,3	47	154	-558	169	45	-13300
Hiver (19 et 20 janvier 2015)	1		0	0,0	0,3	-23	19	-56	15	1	
	2	7,0	-7	0,2	8,5	-104	180	-242	62	22	
	3		3	1,9	2,6	-228	30	-353	36	3	
	4	7,5	18	-0,2	5,5	-43	208	-197	58	17	
	5	7,4	314	0,0	9,9	-35	404	-195	86	11	
	6	6,8	179	0,0	3,1	-86 [£]	173	-462	45	39	

(*) : 1 : Sable, nord de Carcans-Hourtin (prof. 1 m) ; 2 : boue organique, centre de Carcans-Hourtin (prof. 10 m) ; 3 : sable organique, sud de Carcans-Hourtin (prof. 4,5 m) ; 4 : sable organique, nord de Lacanau (prof. 3,5 m) ; 5 : boue organique, centre de Lacanau (prof. 6,5 m) ; 6 : sable, sud de Lacanau (prof. 2 m)

(¶) : Les flux d'oxygène dissous proviennent des profils mesurés en novembre 2015.

(£) : Les flux de nitrate indiqués ici sont des valeurs minimales, parce que la résolution de l'échantillonnage vertical des eaux interstitielles n'était pas assez fine : les concentrations sont passées à une valeur proche de zéro dès le premier échantillon, ce qui suggère que le gradient de nitrate était très fort, situé dans les premiers millimètres sous l'interface.

Tableau 3. 11 : Flux diffusifs à l'interface eau-sédiment des lacs de Lacanau (L) et de Carcans-Hourtin (C-H). ⁽¹⁾ Les valeurs en kmol/an correspondent aux flux multiplié par la surface de chacune des formations sédimentaires données dans le tableau 9. ⁽²⁾ Les valeurs en kmol/an correspondent aux flux benthiques totaux annuels de chacun des lacs. Les valeurs négatives correspondent aux flux vers les sédiments.

Flux diffusifs ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$)									
	Fe²⁺	DIP	NO₃⁻	NO₂⁻	NH₄⁺	DIN	SO₄²⁻	Si_d	Mn²⁺
Sable L	364 ±31	-0,10 ±0,02	-81 ±4	1,9 ±0,2	559 ±66		-554 ±51	127 ±65	96 ±7
Sable organique L	219 ±12	-0,17 ±0,20	-112 ±2	2,2 ±0,2	646 ±37		-382 ±32	133 ±30	62 ±4
Boue organique L	275 ±14	-0,24 ±0,03	-13 ±1	3,9 ±0,2	513 ±39		-353 ±32	155 ±41	39 ±3
Sable C-H	-0,05 ± 0,03	0,06 ±0,21	-25 ±3	0,6 ±0,8	45 ±45		-63 ±5	6 ±2	1,1 ±0,1
Sable organique C-H	-0,23 ± 0,06	0,81 ±0,50	-147 ±14	3,0 ±0,3	192 ±14		-678 ±60	40 ±13	9 ±0,6
Boue organique C-H	88 ±10	-0,21 ±0,21	-236 ±14	0,9 ±0,01	723 ±174		-741 ±55	60 ±12	42 ±3
Flux diffusifs (kmol/an)⁽¹⁾									
Sable L	1881 ±160	-0,55 ±0,10	-420 ±21	10,0 ±0,8	2885 ±340		-2863 ±261	655 ±334	496 ±35
Sable organique L	117 ±6	-0,09 ±0,11	-60 ±1	1,2 ±0,1	346 ±20		-205 ±17	71 ±16	33 ±2
Boue organique L	167 ±9	-0,14 ±0,02	-8 ±1	2,4 ±0,1	311 ±23		-214 ±20	94 ±25	24 ±2
Sable C-H	-0,8 ± 0,5	1,13 ±3,70	-446 ±57	9,8 ±14,1	780 ±787		-1096 ±82	107 ±40	19 ±1
Sable organique C-H	-0,3 ± 0,1	1,22 ±0,75	-221 ±20	4,5 ±0,4	289 ±21		-1023 ±90	61 ±19	14 ±1
Boue organique C-H	279 ±32	-0,67 ±0,67	-750 ±46	2,8 ±0,04	2296 ±552		-2353 ±176	189 ±38	133 ±9
Flux diffusifs (kmol/an)⁽²⁾									
Lacanau	2165 ±175	-0,78 ±0,22	-488 ±23	13,7 ±1,1	3542 ±383	3068 ±407	-3282 ±298	821 ±375	553 ±39
Carcans-Hourtin	278 ±31	1,67 ±5,12	-1417 ±123	17,2 ±14,5	3365 ±1361	1965 ±1498	-4472 ±348	357 ±97	166 ±12

Chapitre 4. Fonctionnement hydrologique du bassin versant des lacs médocains

Les nombreux résultats présentés dans le chapitre 3 permettent de mieux comprendre le fonctionnement hydrologique des lacs médocains et de leur zone de drainage. Sont ainsi calculés les débits des rivières entrant dans les lacs (janvier 2014 à juillet 2015), les quantités de précipitations et l'amplitude des variations du volume des lacs (calcul à partir des hauteurs d'eau). La piézométrie des nappes à l'est et à l'ouest des lacs est également prise en compte et complétée par la réalisation de profils géophysiques sur le cordon dunaire à l'ouest des lacs et proche du littoral de l'océan. Ce travail permet de relier la géométrie de la nappe à des flux d'eau souterraine. Enfin, les mesures du traceur isotopique ^{222}Rn complètent cet ensemble sur les eaux souterraines.

Ce chapitre 4 est décomposé en trois parties. La première traite de l'ensemble des flux superficiels d'eau et de l'inventaire hydrique des lacs. La deuxième partie traite des flux souterrains entre les lacs et l'aquifère superficiel Plio-Quaternaire. Enfin, la troisième partie présente le bilan hydrologique complet des deux lacs, qui servira ensuite à réaliser les bilans de matières présentés dans le chapitre 5.

I. Flux superficiels et bilans hydriques des lacs

1. Variations de volume d'eau dans les lacs

L'inventaire de la quantité d'eau dans les lacs est déterminé à partir de la mesure journalière de la hauteur d'eau des lacs. Les calculs des volumes sont réalisés sur ArcGIS grâce aux cartes bathymétriques des lacs. Le calcul du volume est basé sur le calcul d'un remblai visant à remplir le lac jusqu'à la cote imposée par la hauteur d'eau de chaque journée. Ces calculs sont bien plus précis que la multiplication de la profondeur moyenne par la surface du lac en raison de la dissymétrie de la bathymétrie (Figure 2.1, page 44). L'utilisation des données LIDAR (disponibles) fournies par le SIAEBVELG permet de définir les pourtours des lacs et ainsi d'estimer avec une grande précision le volume des lacs, en tenant compte de toutes les zones inondées durant les hautes eaux hivernales et printanières.

Le niveau des lacs est suivi et géré par les agents du SIAEBVELG. En effet, au-delà d'une certaine valeur limite, des inondations sont à prévoir en cas de dépassement : la gestion des écluses permet la gestion du niveau d'eau et l'atténuation des inondations liées aux phénomènes météorologiques intenses. Ainsi, en dessous de la limite de 14,6 m NGF pour Carcans-Hourtin, l'écluse entre les deux lacs est fermée. A l'approche de cette limite (durant l'hiver 2014 par exemple ; Figure 4.1), elle est largement ouverte afin d'empêcher des inondations autour du lac de Carcans-Hourtin. Toutefois, l'ouverture de cette écluse a entraîné pour le lac de Lacanau un flux d'eau qui s'est ajouté à la grande quantité d'eau issue de son propre bassin versant, d'où une surélévation d'environ 20 cm (Figure 4.1). Le lac de Lacanau, plus facile à vider en raison de sa connexion avec le bassin d'Arcachon, peut donc toutefois être affecté par une forte élévation de niveau. Cela n'est pas observé pour l'année 2015 : en effet, la cote limite pour le lac de Carcans-Hourtin n'a pas été atteinte et le canal entre les deux lacs n'a pas été complètement ouvert. L'élévation du lac de Lacanau a ainsi pu rester assez stable au cours de l'hiver 2014 – 2015 (Figure 4.1).

Cette gestion du niveau des lacs via l'ouverture des écluses a un impact sur les flux de matière transitant dans les deux lacs, et particulièrement dans le lac de Lacanau entre 2014 et 2015. A partir de ces données hydrologiques, les variations de stocks d'eau ont pu être calculées (Figure 4.1), et ont été utilisées par la suite dans les bilans hydrologiques de chaque lac.

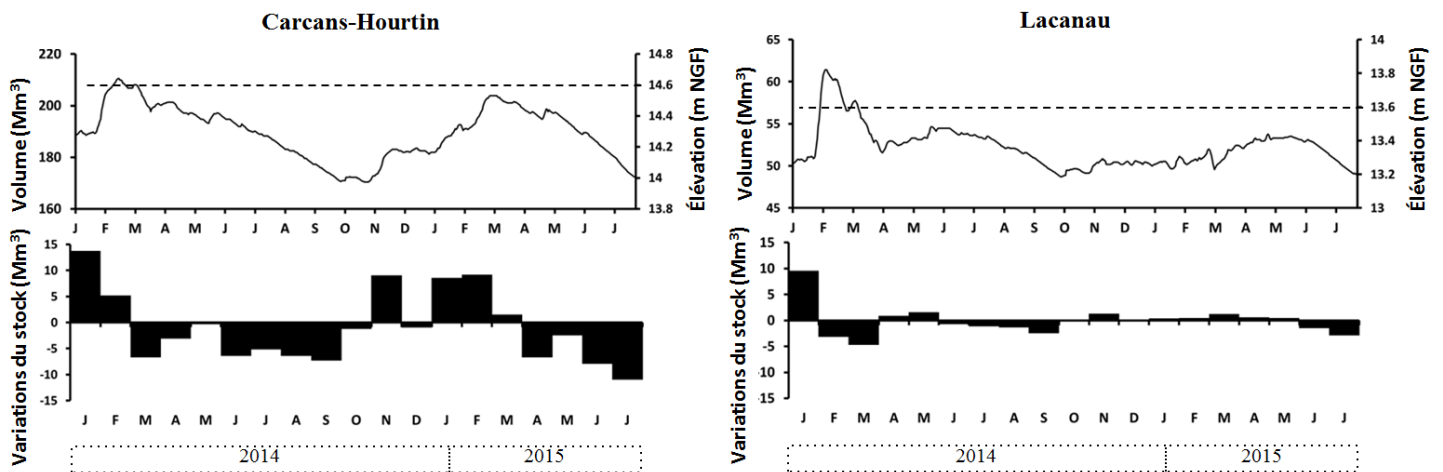


Figure 4.1 : Chroniques journalières des volumes (la ligne en pointillé représente la limite des inondations autour des lacs) et chroniques mensuelles des variations des volumes d'eau dans les lacs médocains entre janvier 2014 et juillet 2015.

2. Flux provenant des crastes

Le pourcentage d'implication de chaque craste au flux total d'eau est donné par les coefficients de corrélation par rapport à la Matouse (Figure 3.5, page 84).

Pour Carcans-Hourtin, les flux les plus élevés proviennent des crastes Lambrusse et Lupian + Caillava, décrites dans le chapitre 3 comme les crastes les plus concentrées en espèces azotées. Pour le lac de Lacanau, la majeure partie des flux d'eau provient de Caupos et de la Berle, exception faite des flux provenant de Carcans-Hourtin par le canal (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Pourcentage d'implication de chaque craste dans le flux total d'eau vers les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin

Lacs	Rivières	% du flux total
Carcans-Hourtin	Matouse	3 %
	Caillava	25 %
	Lupian	4 %
	Garroueyre	12 %
	Pipeyrous	11 %
	Queytive	15 %
	Lambrusse	29 %
Lacanau	Pont des tables	19 %
	Planquehaute	4 %
	Berle	31 %
	Caupos	46 %

Les flux journaliers et mensuels calculés montrent que les quantités d'eau arrivant par les crastes sont très similaires pour les deux lacs (Figure 4.2), ce qui s'accorde la similarité de taille (environ 300 km²) des deux bassins versants hydrogéologiques. Les incertitudes prises en compte correspondent à un intervalle de confiance de 65%, à savoir l'écart type donné pour chacun des coefficients de corrélation. La plus forte incertitude et donc celle des débits entrant dans les lacs. Cette incertitude est principalement liée à la variabilité des coefficients de corrélation de chacune des crastes.

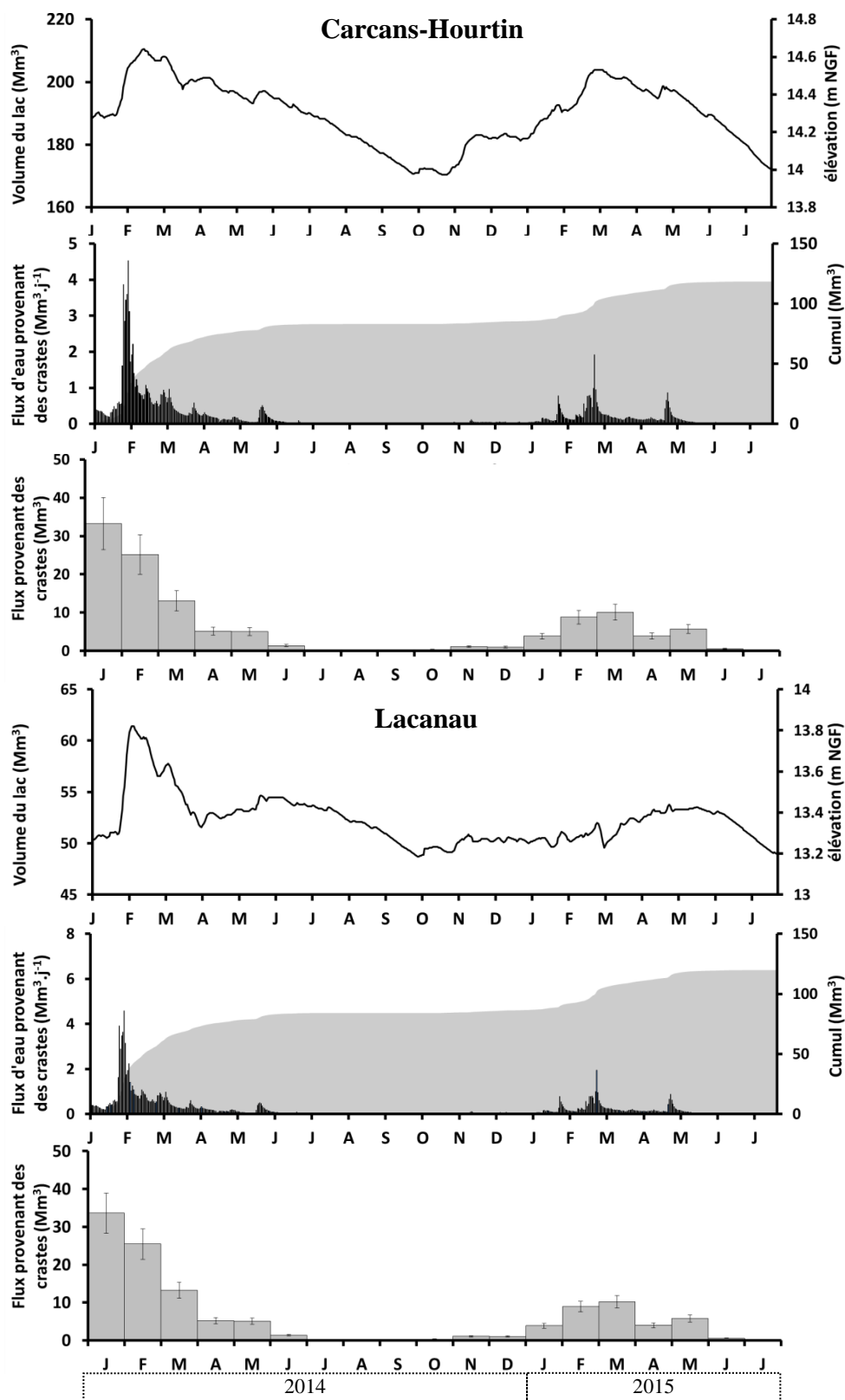


Figure 4. 2 : Chroniques journalières des volumes des lacs et des flux d'eau provenant des crastes. Chroniques mensuelles des flux provenant des crastes vers les lacs de Lacanaou et de Carcans-Hourtin. Les flux provenant du canal ne sont pas pris en compte.

Sur la période d'étude (19 mois), le cumul des volumes entrant par les crastes représente 2/3 du volume total du lac pour Carcans-Hourtin, alors qu'il représente plus de 2 fois le volume du lac pour Lacanaou. Pour ce lac, s'ajoutent en sus les flux entrant par le canal des étangs, correspondant au volume d'eau sortant du canal de Carcans-Hourtin. Les flux du canal des

étangs, tout comme le temps de résidence des eaux dans chaque lac, sont présentés dans la partie III de ce chapitre.

3. Flux atmosphérique

La relation eau-atmosphère est définie par deux types d'échanges : les précipitations directes qui tombent sur le miroir d'eau et l'évaporation directe.

a. Précipitations

Les précipitations sur les lacs apportent moins d'eau que les crastes (Figure 4.3). Toutefois, les volumes d'eau de pluie deviennent les apports les plus importants durant l'été, période durant laquelle les flux des rivières deviennent négligeables. En cumul sur toute la période d'étude, les précipitations représentent 45% du volume du lac de Carcans-Hourtin et 55 % du volume du lac de Lacanau.

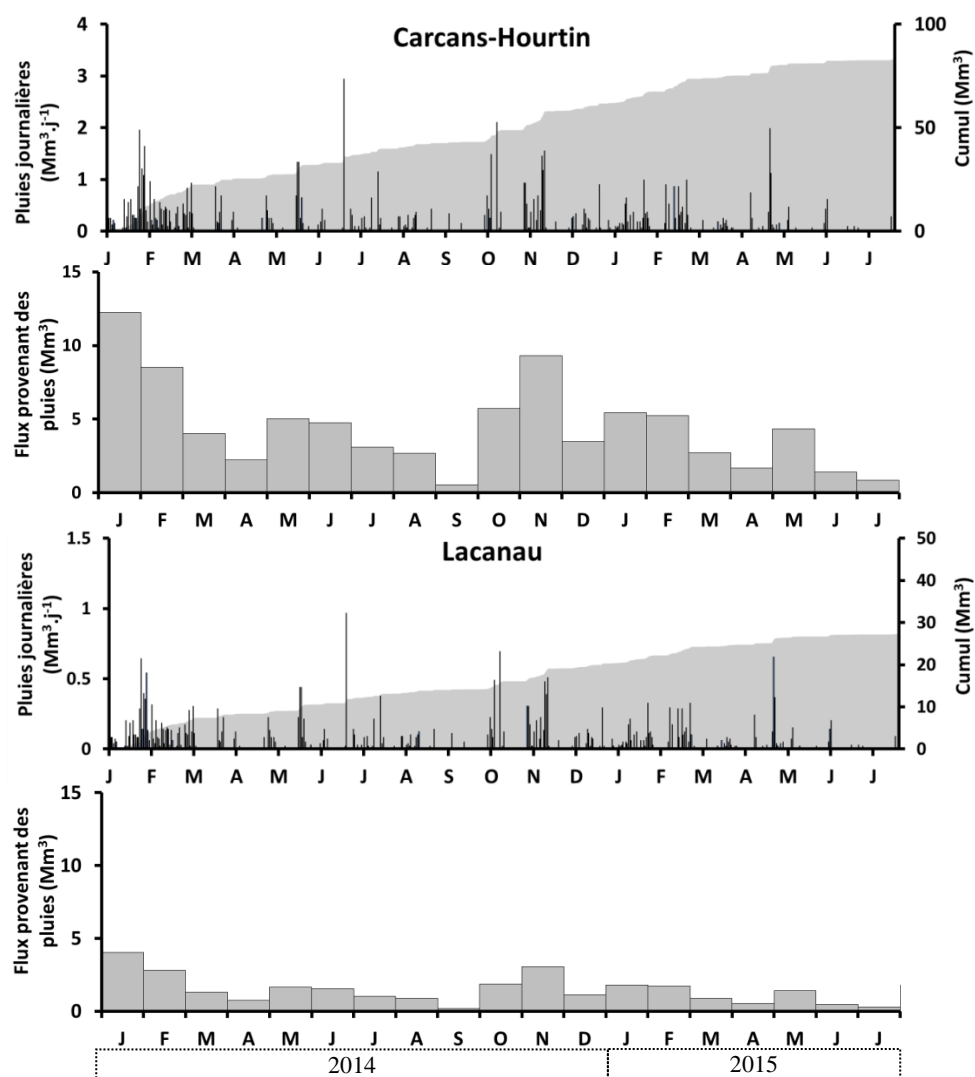


Figure 4. 3 : Chroniques journalières et mensuelles des flux provenant de l'atmosphère vers les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015.

b. Evaporation

Le calcul de l'évaporation réalisé par Normand (1968) sur les lacs aquitains est basé sur des formules semi-empiriques de transfert de masse de Dalton-Rohwer (Rohwer, 1931), de Penman (Penman, 1948), de Meyer (Meyer, 1942), des Services Hydrologiques de l'U.R.S.S,

de Lugeon-Skyenskiewicz (Dussart, 1966) et de Trabert (Dussart, 1966). Ces formules dépendent du déficit de saturation de l'air, du vent, de la pression barométrique et de la température de l'air. L'utilisation de ces différentes méthodes montre une grande variabilité de résultats.

Winter et al. (1995) utilisent également 11 équations différentes pour estimer l'évaporation sur un petit lac du Minnesota. Ils définissent quelles sont les équations les plus appropriées à partir de mesures fiables de l'évaporation par un bilan énergétique précis. Tout comme Normand (1968), les auteurs soulignent la forte variabilité des résultats et la nécessité de mesures locales et précises pour obtenir une estimation fiable de l'évaporation.

L'ensemble des relations utilise un nombre plus ou moins important de paramètres. Certaines d'entre elles en négligent. C'est ainsi que Vardavas et Fountoulakis (1996) utilisent un modèle de flux de chaleur, sans tenir compte des mesures de vent, pour caler aux données d'évaporation de lacs australiens qu'ils ont étudiés. D'autres méthodes peuvent être employées pour la détermination de l'évaporation, comme l'utilisation de bacs d'évaporation, de bilans énergétiques des lacs (Stewart et Rouse, 1976, Winter, 1981) ou encore de l'eddy covariance (Shuttleworth, 2007). Le développement récent de modèles numériques et de techniques de télédétection (Peel et McMahon, 2014) permet également d'améliorer l'estimation de l'évaporation mais leur utilisation reste encore limitée.

La grande taille des lacs médocains rend difficile l'utilisation des bacs d'évaporation. D'autre part, la réalisation d'un bilan énergétique nécessite le relevé précis et régulier de la température à la surface de l'eau, donnée que nous n'avons pas à notre disposition.

Ainsi, en l'absence de données dédiées à l'estimation de l'évaporation, les quantités d'eau évaporées sur la surface des lacs sont estimées à partir des variations de hauteur d'eau des lacs lors de la fermeture des écluses (Normand, 1968). Toutefois, lors de cette étude de 1968, l'évapotranspiration sur le bassin versant est négligée, aucune donnée n'étant disponible.

Actuellement, les précipitations sont mesurées quotidiennement à la station des Matouneyres et des données d'évapotranspiration potentielle sont disponibles pour les irrigants.

Les évapotranspirations potentielles ainsi obtenues donnent des valeurs similaires aux évaporations estimées par Normand (1968) (4 mm/j en été et 0,5 mm/j en hiver ; Figure 4.4 a). Cette faible différence s'explique par la nature sableuse du substrat, qui ne retient que très peu l'eau par capillarité.

La validation de ces données d'évapotranspiration est réalisée à partir des données de l'année 2012, considérée comme une année de référence pour le lac de Carcans-Hourtin, l'écluse se situant en aval du lac étant restée fermée toute l'année. Le bilan hydrologique peut donc être modélisé de manière simplifiée, en prenant en compte les entrées par les crastes ramenées à la surface du lac (pour avoir la lame d'eau correspondante) et les précipitations (Figure 4.4 b et c). Avec la fermeture de l'écluse, la seule sortie à prendre en compte est l'évaporation directe, remplacée dans le modèle par les valeurs de l'évapotranspiration potentielle fournies par la station des Matouneyres (Figure 4.4 a). Parmi les données disponibles, les pluies du 24 au 26 septembre 2012, correspondant à de violents orages (71 mm), sont supprimées des entrées en raison d'un décalage excessif apparaissant entre le modèle et les mesures.

Les résultats de cette modélisation montrent que les niveaux modélisés sont parfaitement calés aux niveaux mesurés (Figure 4.4 d). Le décrochage observé au mois de décembre correspond à l'ouverture des canaux durant l'hiver. Ces résultats suggèrent que les flux souterrains entrant et sortant sont négligeables (ou se compensent) lorsque l'écluse est fermée. La variabilité spatiale des précipitations peut également induire des erreurs sur le bilan (Winter, 1981), notamment lors d'évènement pluvieux exceptionnels tels les tempêtes et les orages estivaux. Le calage réalisé pour l'année 2012 en supprimant l'orage estival en est la preuve. Les données d'entrée (pluviométrie, débits et coefficient de corrélation,

évapotranspiration) sont indépendantes. Les résultats de cette modélisation valident donc l'utilisation des données d'évapotranspiration potentielle de la station des Matouneyres afin d'estimer l'évaporation sur les lacs. Ils permettent également de valider les coefficients de corrélation utilisés afin de déterminer les débits de chaque craste.

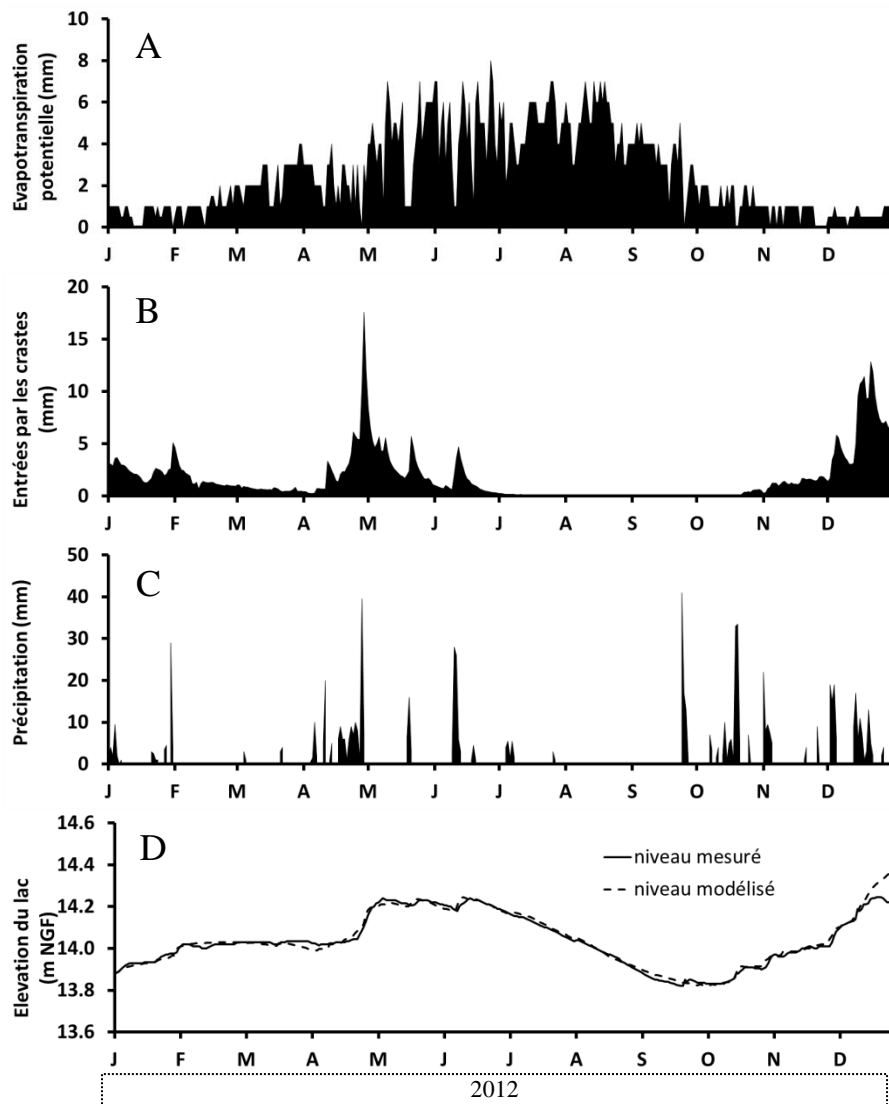


Figure 4. 4 : (a) *Évapotranspirations potentielles journalières mesurées à la station des Matouneyres ; Flux d'eau vers le lac de Carcans-Hourtin provenant des crastes (b) et (c) Précipitations journalières ; (d) Comparaison entre le niveau du lac de Carcans-Hourtin mesuré et modélisé à partir de l'évapotranspiration potentielle pour l'année 2012.*

Pour la période d'étude (janvier 2014 à juillet 2015), l'application des données d'évaporation montre que les volumes cumulés sortant des lacs par évaporation (100 Mm³ à Carcans-Hourtin et 30 Mm³ à Lacanau) sont légèrement supérieurs aux flux entrant par les précipitations (80 Mm³ à Carcans-Hourtin et 27 Mm³ à Lacanau, Figure 4.3).

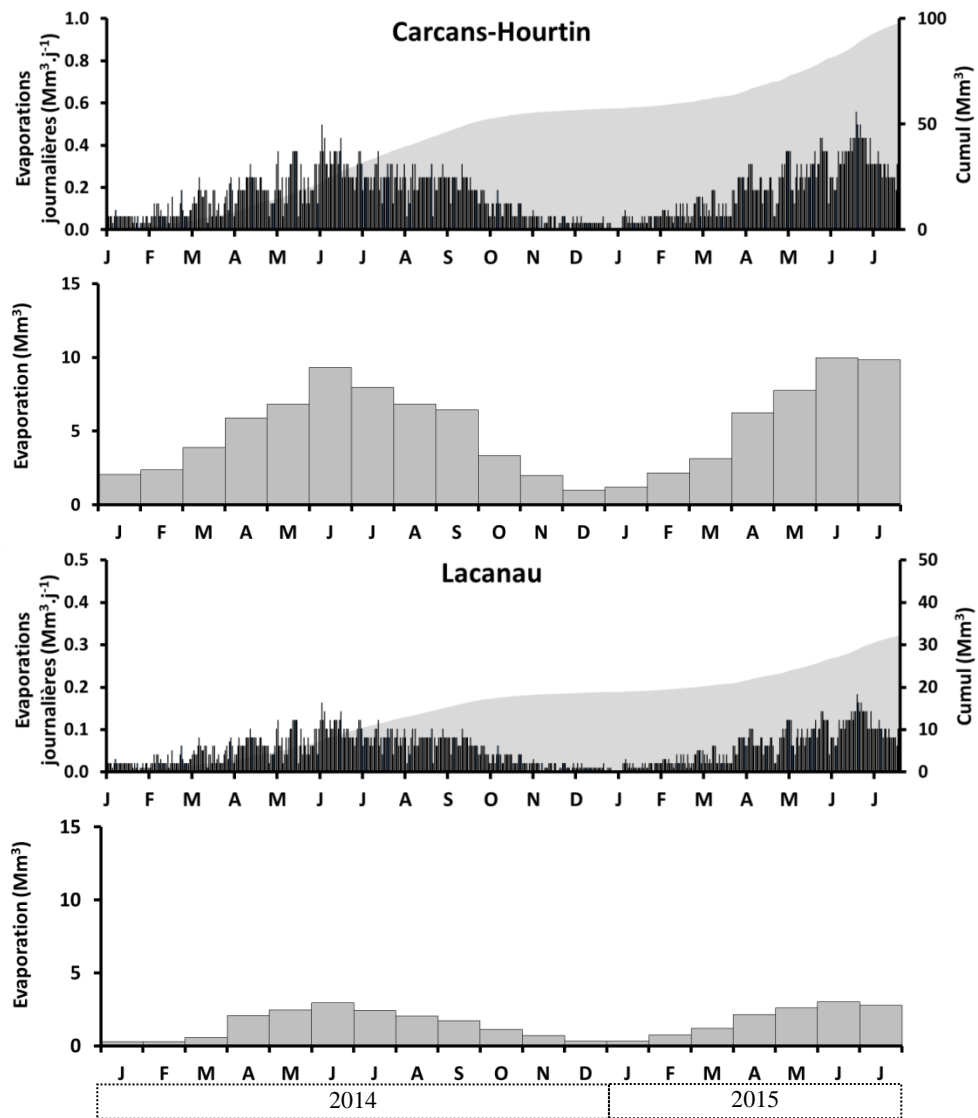


Figure 4. 5 : Chroniques journalières et mensuelles des flux d'eau sortant vers l'atmosphère par évaporation et cumul des évaporations journalières sur les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin, de janvier 2014 à juillet 2015.

II. Flux souterrains

L'estimation des flux de suintement des eaux de nappe à l'échelle d'un lac est complexe. Les échanges entre les eaux de nappe et de surface sont gouvernés par plusieurs mécanismes comme l'épaisseur de l'aquifère comparé à celle du lac, les caractéristiques de l'aquifère (la perméabilité, la transmissivité, et l'emmagasinement), les hétérogénéités de l'aquifère, la pente du bassin versant et la nature du lit du lac (Cherkauer et Nader, 1989; Genereux et Bandopadhyay, 2001; Hubbert, 1940; McBride et Pfannkuch, 1975; Winter et Pfannkuch, 1984). La perméabilité et la transmissivité de l'aquifère déterminent les flux et leur direction. La modélisation hydrologique est une approche utile pour contraindre sur certaines sections les flux d'eau, mais la quantification des flux à l'échelle d'un grand lac souffre souvent d'un manque de données. Il existe des méthodes basées sur des mesures ponctuelles, à l'aide par exemple de « seepage-meter » (Kidmose et al., 2013; Lee, 1977; Taniguchi et al., 2003). Toutefois, ces systèmes ne permettent pas d'extrapoler à grande échelle les débits mesurés, en raison de l'hétérogénéité des flux liés au relief et aux variations potentielles de propriétés du substrat (Rosenberry et al., 2015 et références citées; Winter, 1999). Cette variabilité rend l'étude des flux souterrains très difficiles. Un autre moyen d'estimer les flux issus de la nappe est d'utiliser des traceurs environnementaux, tels que la température ou la salinité, ou encore des traceurs chimiques, en particulier ceux qui sont abondants dans les eaux de subsurface en comparaison des eaux superficielles, tels que les isotopes radioactifs du radon et du radium. Les isotopes naturels du radon (^{222}Rn) et du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra et ^{228}Ra) sont utilisés en milieu côtier pour estimer le temps de résidence des eaux et pour quantifier les flux de décharge d'eau souterraine. En raison de leur courte période radioactive, les isotopes ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ jours), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,7$ jours) et ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,4$ jours) peuvent être utilisés comme traceurs des processus hydrologiques sur de courtes échelles de temps ou encore permettent de détecter les décharges d'eau souterraine et de quantifier leur flux. La distribution des isotopes du Ra à longue période radioactive, ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ ans) et ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ ans), peut servir de traceur de mélange sur de plus grandes échelles de temps. Les quatre isotopes du Ra permettent donc d'estimer les échanges de masse d'eau et l'âge apparent des eaux, à différentes échelles de temps (Moore, 2000). La mesure de l'isotope du radon est ainsi de plus en plus utilisée dans les eaux de surface, particulièrement depuis la facilitation de sa mesure in situ et de façon continue avec un moniteur « Rad7 » (Burnett et Dulaiova, 2003). Cette technique permet de localiser rapidement les résurgences et de calculer des flux d'eau souterraine (Burnett et al., 2001; Gleeson et al., 2009; Kluge et al., 2012a; Schmidt et al., 2008).

1. Etude de la connexion entre l'aquifère Plio-Quaternaire et l'océan

Ce travail a pour but de mieux comprendre la géométrie de la nappe sous dunaire entre les lacs et l'océan, afin de déterminer si le biseau salé peut atteindre les lacs. Cette partie fait l'objet d'une publication dans le journal *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, sous le titre "Shape of the shallow aquifer at the fresh water – sea water interface on a high-energy sandy beach" (Buquet et al., 2016) (annexe12). Ce travail permet de mieux comprendre la connexion le long de la côte entre l'aquifère Plio-Quaternaire et l'océan et ainsi de caractériser, pour la première fois, la dynamique entre l'eau douce et l'eau salée dans un estuaire souterrain sur une plage macrotidale de forte énergie.

Les résultats de cette étude montrent que la marée et les vagues forment une cellule de circulation de l'eau de mer dans l'aquifère intertidal. La zone de recharge en eau salée se situe en haut de plage à marée haute. La partie basse de la plage constitue la zone de décharge d'eau de mer légèrement dessalée qui a séjourné dans l'aquifère durant plusieurs cycles

tidaux. La position de l'eau salée sous la dune grise, montrée par le profil ERT 0, est à -20 m NGF (Figure 4.6).

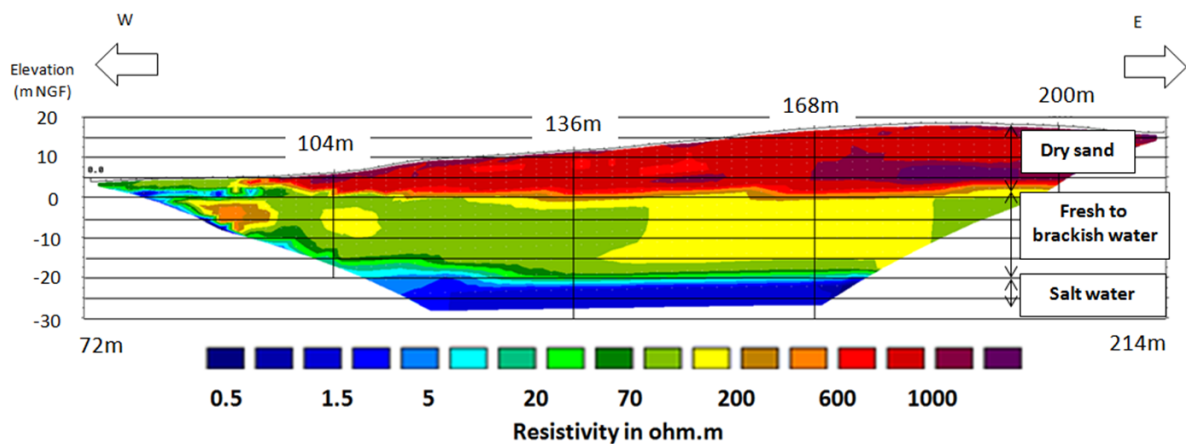


Figure 4. 6 : Modèle de résistivité vraie ERT 0 (RMS : 3%). La figure donne une image 2D de la répartition des résistivités sous la dune blanche. La position du sable saturé en eau salée est indiquée en bleu avec des résistivités inférieures à 5 Ω m. Le sable saturé en eau douce à saumâtre a une couleur allant du vert au jaune avec des résistivités allant de 20 Ω m à 200 Ω m. Le sable non saturé ressort en couleur rouge, avec des résistivités supérieures à 200 Ω m.

Les premiers travaux permettant de caractériser l'interface eau douce – eau salée ont été réalisés par Badon-Ghijben (1889) et Herzberg (1901). Par la suite, des travaux plus précis ont été menés en termes de compréhension et de formalisme mathématique : Hubbert (1940), Copper (1959), Glover (1959), Polubarinova-Kochina (1962), Cooper et al. (1964), Henry (1964), Pinder et Cooper (1970), Strack (1976), Bear (1979) et Cranks (1984). Deux types d'approches coexistent pour caractériser l'interface eau douce – eau salée :

- Les modèles d'interfaces franches : il y a circulation d'eau douce sur une masse d'eau salée considérée statique (Figure 4.7 a),
- Les modèles d'interfaces diffuses : il y a convergence des écoulements de l'eau douce et salée au niveau de la zone de mélange avec retour vers la mer (Figure 4.7 b).

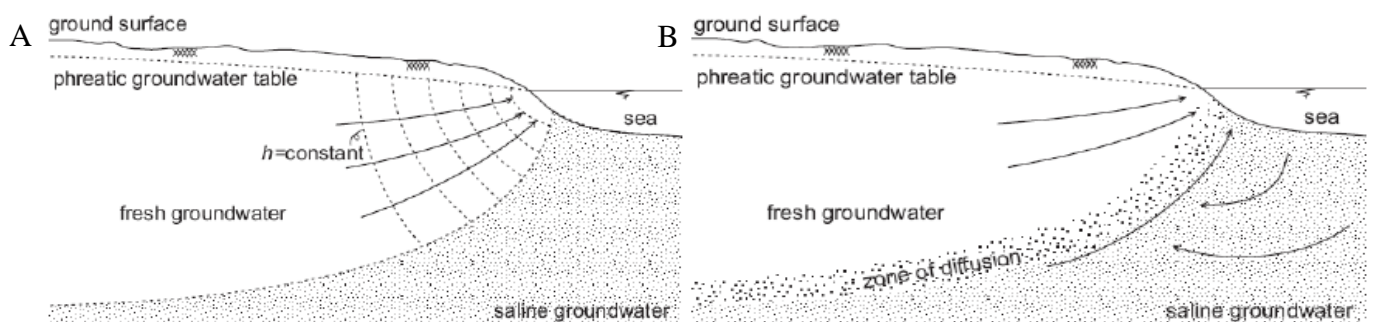


Figure 4. 7 : Structure de la zone de contact entre eau douce et eau salée : (a) le modèle d'interface franche et (b) le modèle d'interface diffuse (d'après Henry, 1964).

Pour le modèle d'interface franche, simplifié, la relation de Ghijben-Herzberg (Badon-Ghijben, 1889 et Herzberg, 1901) se base sur un équilibre statique entre l'eau douce et l'eau salée selon la relation suivante :

$$H = \frac{\gamma_f}{\gamma_s - \gamma_f} \times h$$

Avec H la profondeur de l'interface à partir du zéro marin, γ_f la masse volumique de l'eau douce (environ 1000 kg/m³), γ_s la masse volumique de l'eau de mer (environ 1025 kg/m³) et h la hauteur piézométrique au-dessus du zéro marin. Cette relation peut être simplifiée en connaissance des masses volumiques de l'eau douce et de l'eau de mer, soit : H = 40h. Cette modélisation signifie qu'une baisse du niveau piézométrique (période sèche, pompage, évapotranspiration) entraîne une remontée quarante fois plus importante de l'interface eau douce – eau salée. Cette relation n'est applicable que pour un système à l'équilibre et dans une zone assez éloignée de la plage, hors de l'influence des vagues et de la marée.

Selon la relation de Badon-Ghyben (1889) et Herzberg (1901), la cote de l'eau des lacs, supérieure au niveau marin, approfondit l'interface eau douce/eau salée. L'écart de 14 m NGF entre eaux des lacs et eau océanique entraîne ainsi un approfondissement théorique de l'interface de plus de 500 m.

Ainsi, la position de l'interface entre l'eau souterraine salée et l'eau douce se situe bien en-dessous du niveau le plus bas des lacs, qui se situe à une cote minimale de 4 m NGF. Cette étude permet donc d'écarter l'éventualité d'un impact d'une intrusion saline dans le fond des lacs médocains.

De plus, la présence, sous les dunes proches des lacs, du dôme piézométrique, mis en évidence par les mesures radar à l'ouest des lacs, crée une barrière pour les eaux océaniques. A l'ouest de ce dôme, les eaux de l'aquifère continental s'écoulent vers l'océan. Seules les eaux à l'est de ce dôme peuvent s'écouler vers les lacs. La présence de ce dôme indique aussi que les eaux des lacs médocains ne s'écoulent pas à travers le milieu poreux vers l'océan. Les flux d'eau et de nutriments de l'aquifère dunaire vers l'océan ont été étudiés par Anschutz et al. (2016). Je suis co-auteur de cet article.

2. Etude de la connexion entre l'aquifère et les lacs

Un bilan de masse à partir des mesures de flux d'eau entrant et sortant pourrait permettre d'estimer les flux souterrains par différence. Cependant, un tel bilan de masse donne une valeur de flux souterrain situé dans la marge d'erreur de la somme des flux par les rivières. Les flux souterrains sont donc calculés à partir de deux autres méthodes indépendantes : la loi de Darcy et l'inventaire du ²²²Rn.

a. Calcul des flux par l'équation de Darcy

La loi de Darcy est utilisable ici parce que les perméabilités sont homogènes dans les aquifères considérés et dans les sédiments perméables des lacs. En effet, les mesures de granulométrie faites sur les sables des nombreuses bennes prélevées dans les deux lacs montrent des sables homogènes, avec des tailles de grains entre 300 et 500 µm sur l'ensemble des points.

Les gradients hydrogéologiques sont calculés à partir des suivis des cotes piézométriques autour des lacs médocains (Figure 4.8) et du niveau des lacs en continu. La validation de ces données est obtenue avec les mesures ponctuelles de la piézométrie, qui permettent de valider la géométrie globale de la nappe Plio-Quaternaire autour des lacs.

Les gradients mesurés à l'est du lac de Lacanau sont compris entre 0,17 et 0,19 %. Ils sont plus faibles à l'est de Carcans-Hourtin, avec des valeurs entre 0,07 et 0,09 %. Les gradients mesurés dans la partie ouest sont compris entre 0,04 et 0,13 % (Figure 4.8).

Nos observations indiquent que les variations du gradient hydrogéologique sont essentiellement dues à l'élévation du niveau de la nappe, mais également à l'élévation du niveau des lacs. Ainsi, en février 2014, l'augmentation rapide du niveau d'eau dans le lac de Lacanau a entraîné une baisse du gradient, alors que le niveau de la nappe augmentait. Durant cette même période, le gradient mesuré au niveau du lac de Carcans-Hourtin a augmenté avec la baisse du niveau du lac en raison de l'ouverture de l'écluse. Ainsi, la gestion du niveau des eaux du lac par les écluses empêche les eaux souterraines de s'écouler librement lors des périodes de hautes eaux. Au final, les gradients hydrauliques sont identiques en hiver 2014 et 2015 malgré les différences de hauteurs d'eau de la nappe.

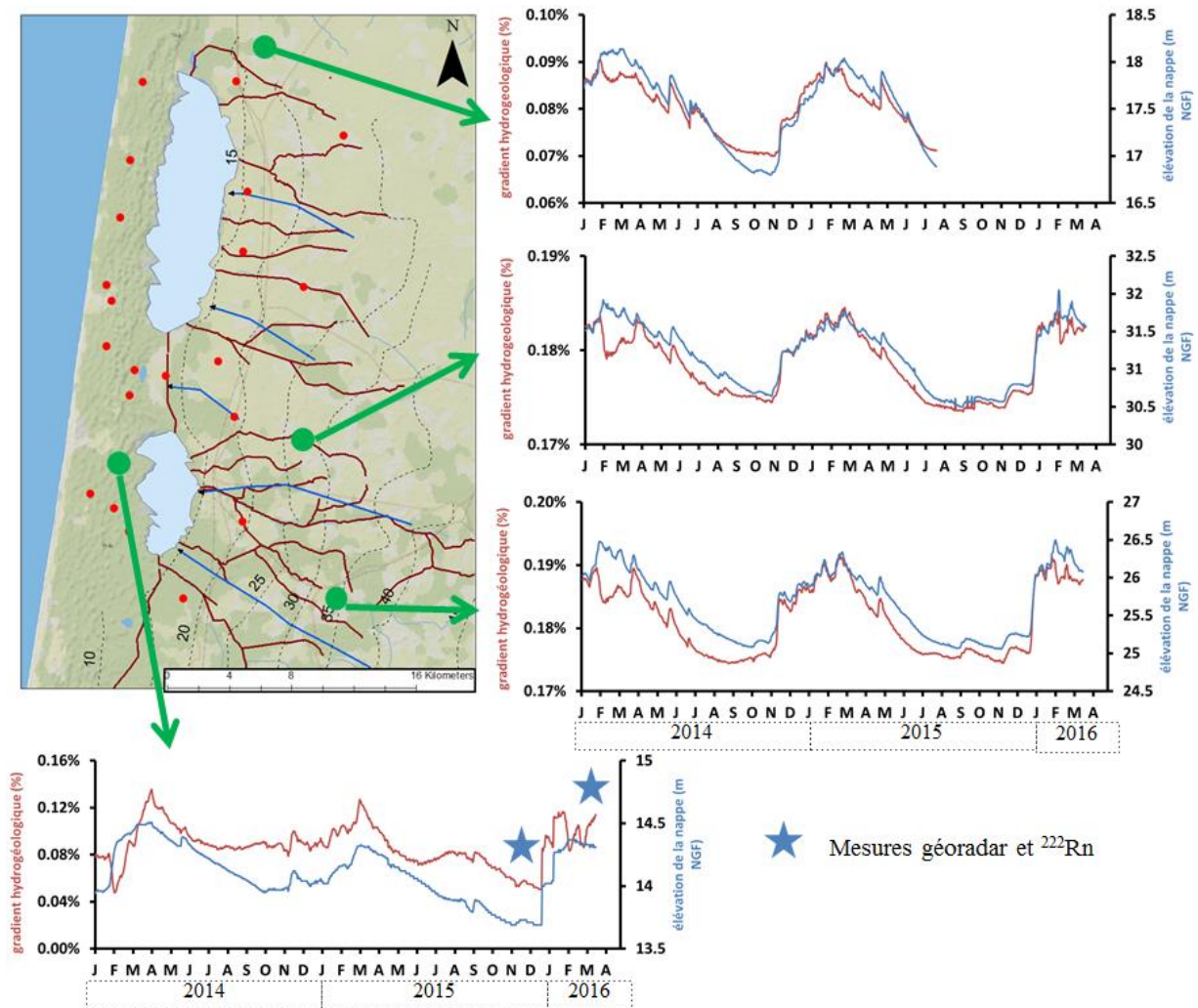


Figure 4.8 : Présentation des gradients hydrogéologiques entre le niveau de la nappe au point de mesure et l'altitude des lacs, obtenus à partir des mesures en continu de la piézométrie et de la hauteur du niveau des lacs.

Les gradients mesurés en bordure ouest du lac de Lacanau sont proches de zéro à la fin de l'année 2015 et atteignent 0,2% au nord à partir de la période pluvieuse de janvier 2016. Les gradients restent très faibles au sud (Figure 4.9). Les différences entre les deux chroniques peuvent être expliquées par des différences locales d'élévation des dunes à l'ouest des points de mesure. En effet, les dunes sont plus élevées au nord du lac qu'au sud, ce qui peut générer un gradient plus élevé (Hubbert, 1940). Les mesures au nord indiquent qu'un gradient vers le lac se met en place, mais de manière très transitoire. Les gradients fournis par ces données de bordure de lac sont en accord avec les mesures réalisées à l'échelle du bassin versant (Figure 4.8).

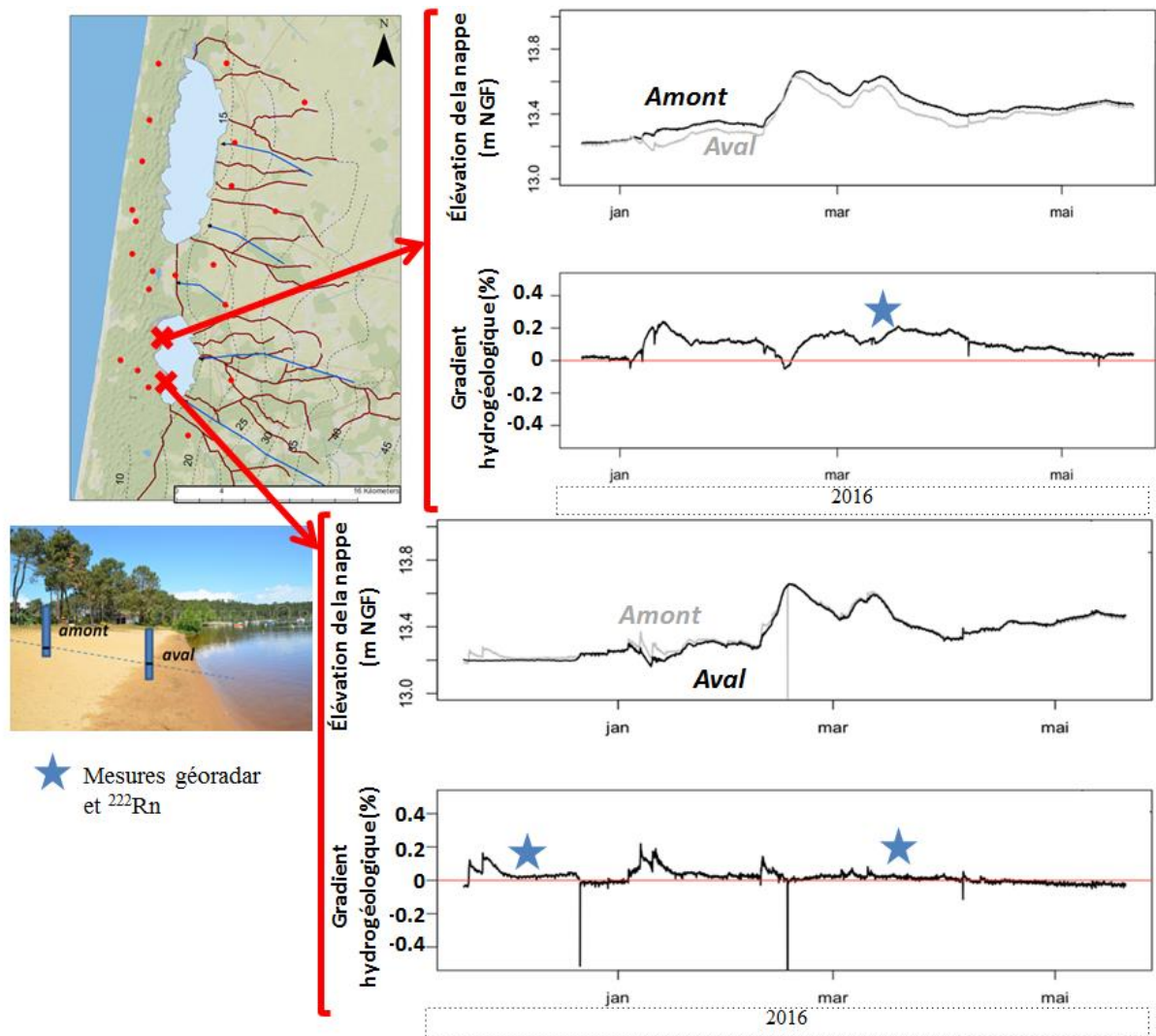


Figure 4.9 : Présentation des gradients hydrogéologiques obtenus à partir des mesures en continu dans les piézomètres de la bordure ouest du lac de Lacanau.

Les mesures de radar géologique donnent des valeurs de gradient similaires pour la partie sud-ouest du lac de Lacanau. Le gradient moyen en basses eaux (octobre 2015) est de 0,05 %. Il est de 0,10 % en mai 2016, quand les niveaux piézométriques sont plus élevés (Figure 4.10).

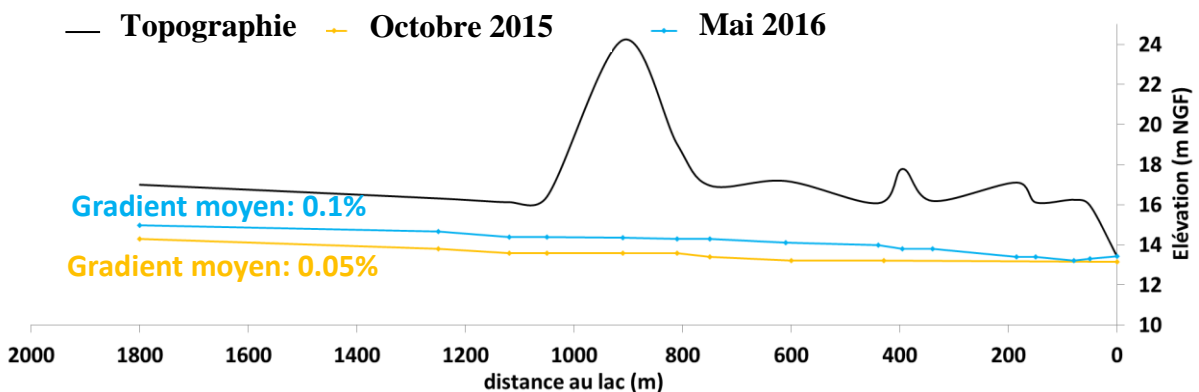


Figure 4.10 : Présentation des gradients hydrogéologiques obtenus à partir des mesures GPR sur le bassin versant ouest du lac de Lacanau en octobre 2015 et en mars 2016.

L'ensemble de ces mesures permet de calculer les flux d'eau souterraine pour les deux lacs. Les valeurs de gradient mesurées à l'ouest du lac de Lacanau sont également utilisées pour le lac de Carcans-Hourtin.

Les résultats montrent des flux souterrains généralement très faibles par rapport aux flux issus des pluies et des crastes. Pour Carcans-Hourtin, les flux souterrains représentent seulement 4 % des entrées par la pluie et 2,5 % des entrées par les crastes. Pour Lacanau, ils représentent 5,5 % des entrées par la pluie et 1,2% des entrées par les rivières (hors canal) sur l'ensemble de la période étudiée, de janvier 2014 à juillet 2015 (Figure 4.11).

La variabilité des flux est assez faible pour les deux lacs. Les flux souterrains augmentent très légèrement durant les périodes de recharge (7000 m³/j à Carcans-Hourtin soit 0.11 mm/j et 3000 m³/j à Lacanau soit 0.15 mm/j) (Figure 4.11). Cette stabilité s'explique par les vitesses d'écoulement des eaux dans l'aquifère mais également par le rehaussement des lacs en période de recharge, ce qui tend à limiter l'augmentation du gradient hydraulique. Cependant, les flux superficiels sont nuls en période estivale (de juillet à octobre 2014 et en juin et juillet 2015) et les précipitations sont alors très faibles (en particulier en septembre 2014) : les flux souterrains représentent alors la source principale d'eau pour les lacs, bien que les quantités d'eau correspondantes soient très faibles.

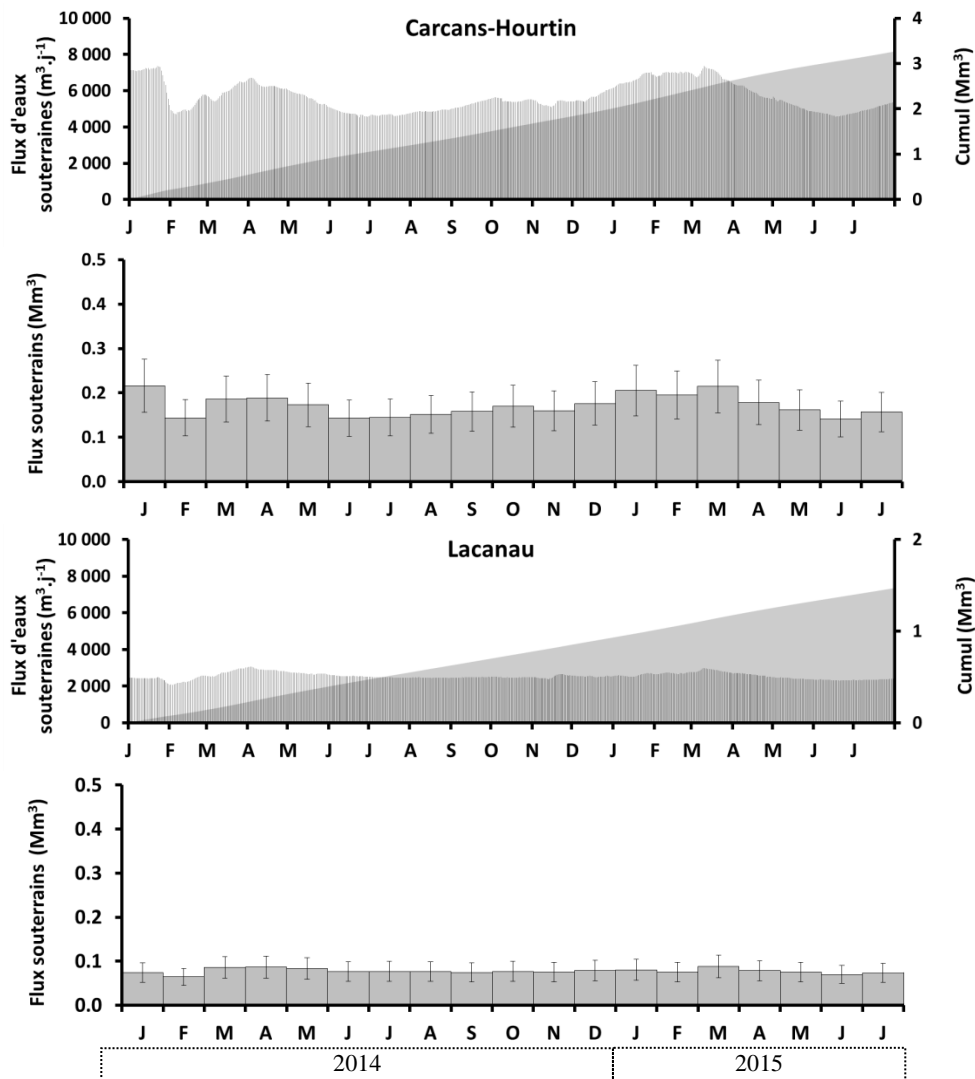


Figure 4. 11 : Résultats des calculs de flux souterrains obtenus par application de l'équation de Darcy entre janvier 2014 et juillet 2015.

Afin de comparer les flux obtenus à partir de l'équation de Darcy avec ceux estimés à partir des mesures de ^{222}Rn (partie suivante), les valeurs des flux souterrains calculées à partir de la relation de Darcy sont indiquées pour les périodes de mesure du ^{222}Rn (octobre 2015 à mars 2016) :

- Octobre 2015 : $2282 \pm 679 \text{ m}^3/\text{j}$
- Novembre 2015 : $2191 \pm 657 \text{ m}^3/\text{j}$
- Mars 2016 : $2706 \pm 790 \text{ m}^3/\text{j}$

b. Estimation des flux à partir des mesures de ^{222}Rn

Le ^{222}Rn est un traceur gazeux conservatif fortement concentré dans les eaux souterraines grâce à la désintégration de son élément père, le ^{226}Ra , présent dans les phases solides (Asikainen, 1981; Ku et al., 1992; Luo et al., 2000; Porcelli, 2008; Tricca et al., 2001). Ses fortes concentrations dans les eaux souterraines, la facilité de la mesure à partir d'un appareil portable (Rad7) et le caractère conservatif du radon au travers des processus hydrologiques font de cet élément un traceur idéal pour étudier le transfert des eaux souterraines vers les eaux de surface dans de nombreux types d'environnements comme les estuaires, les lacs et les rivières (Burnett et Dulaiova, 2003; Cable et al., 1996; Cook et al., 2003; Gleeson et al., 2009; Tse et Jiao, 2008; Wilson et Rocha, 2014). Plus souvent utilisé pour tracer les eaux souterraines en milieux côtiers (Burnett et al., 2001, 2008 ; Burnett et Dulaiova, 2003, 2006 ; Cable et al., 1996), le ^{222}Rn est depuis plus récemment également utilisé pour contraindre les flux d'eau souterraine dans les lacs grâce à l'utilisation du kit RAD AQUA du Rad7 et à l'intérêt que suscite les flux d'eau souterraine vers les lacs (Dimova et al., 2013; Dimova et Burnett, 2011; Kluge et al., 2012a). La demi-vie de 3,8 jours du radon-222 permet de caractériser des flux souterrains contemporains de la mesure (Hoehn et Von Gunten, 1989). Généralement, la quantification des flux d'eau souterraine nécessite la réalisation d'un bilan de masse du radon. Les prérequis pour mettre en place un bilan de masse des eaux à partir du ^{222}Rn sont cependant nombreux, puisqu'il s'agit de mesurer ou de calculer de nombreux paramètres (Dimova et al., 2013) :

- L'activité en ^{222}Rn dans l'eau pour avoir l'inventaire en radon dans l'eau du lac, en assumant que la concentration est homogène horizontalement et verticalement.
- L'activité dans les eaux souterraines qui se déchargent dans le lac.
- Le flux de ^{222}Rn provenant des eaux de surface.
- L'activité en radon dans l'air, la température de l'air et une vitesse moyenne du vent au-dessus du lac pour estimer les pertes atmosphériques sur la journée de mesure.
- L'activité en radon issue de la désintégration du ^{226}Ra dissous dans la colonne d'eau. Le radium 226 ($t_{1/2} = 1600$ ans) dans les eaux douces est généralement minoritaire, correspondant à moins de 10 % de l'inventaire en radon dans la colonne d'eau (Dimova et al., 2013). Le radium est en effet plutôt lié au sédiment dans les eaux douces (Kiro et al., 2012).
- Le flux diffusif de ^{222}Rn au travers de l'interface eau/sédiment. Ce point nécessite soit des mesures par incubation de sédiment (Kluge et al., 2012b) soit des données qui permettent de déduire les flux benthiques. Ces données sont la densité et la porosité des sédiments, leur distribution dans le lac, et les activités en ^{226}Ra d'où l'on déduit celles en ^{222}Rn à l'équilibre (Cable et al., 1996).

Dans la plupart des cas, les flux à l'interface eau-air entraînent la plus grande perte de radon (Burnett et al., 2013; Dimova et al., 2013; Dimova et Burnett, 2011; Dugan et al., 2012; Kummur et al., 2014; Luo et al., 2016; Malgrange et Gleeson, 2014; Schmidt et al., 2010; Su et al., 2014). Nous disposons des données pour estimer les quatre premiers paramètres. Les deux derniers n'ont pas été mesurés. Nous connaissons la nature et la distribution des sédiments,

mais nous n'avons pas encore obtenu de données sur les radio-isotopes. J'ai donc réalisé un bilan avec les données disponibles. Je discute des résultats et des données manquantes à la fin de cette partie.

i. Activité de ^{222}Rn dans le lac

Les mesures continues de l'activité du ^{222}Rn réalisées in situ sur le lac de Lacanau le 1^{er} et le 15 octobre 2015 (période sèche) montrent des valeurs qui oscillent autour de 10 Bq/m³ (Figure 4.12). La valeur de 10 Bq/m³ est très proche de la limite de détection de l'appareil. Cette valeur est faible en comparaison d'autres valeurs obtenues dans des lacs d'eau douce, (Tableau 4.2).

Tableau 4. 2 : Teneurs en ^{222}Rn dans les eaux de surface fournies par de précédentes études. La base de donnée est complétée à partir de celle de Luo et al. (2016).

Lacs	^{222}Rn Lacs (Bq m ⁻³)	Description (climat et lac)	Référence
Lac Ammelshainer See (Allemagne)	30,4-43,6	Climat tempéré, profond et stratifié	(Schmidt et al., 2009)
Fort McMurray Lac-A (Canada)	0,53-1,27	Lac boréal en forêt, peu profond	(Schmidt et al., 2010)
Fort McMurray Lac-B (Canada)	11,2-72,8	Lac boréal en forêt, peu profond	
Lac Waldsee (Allemagne)	22,3-36,6	Climat tempéré, stratifié	(Schmidt et Schubert, 2007)
Lac Shellabear (Arctique)	5,4-34	Climat de Toundra, profond et stratifié	(Dugan et al., 2012)
Lac Willersinnweiher (Allemagne)	2-50	Climat tempéré, profond et stratifié	(Kluge et al., 2007, 2012a)
L'étang Par (SE, USA)	333-1000	Climat subtropical, profond et stratifié	(Corbett et al., 1997)
Lac Tonle Sap (Cambodge)	20,2-34,5	Climat tropical, large variations saisonnières	(Burnett et al., 2013)
Lac Haines (Floride, USA)	43	Climat subtropical, peu profond et non stratifié	(Dimova et Burnett, 2011)
Lac Round (Floride, USA)	100-450	Climat subtropical, peu profond et non stratifié	(Dimova et Burnett, 2011)
Lac Newmans (Floride, USA)	60±27		(Dimova et al., 2013)
Lac Butler (Floride, USA)	24±7		
Lac Clear (Floride, USA)	46±7		
Lac Shipp (Floride, USA)	45±10		
Lac Josephine (Floride, USA)	67±30		
Lac Badain E (NW, Chine)	68±15	Climat aride, peu profond et non stratifié	(Luo et al., 2016)
Lac Sumujilin-S (NW, Chine)	54±16,2	Climat aride, peu profond et stratifié	(Luo et al., 2016)
Lac Ainsworth (Australie)	3,3±1,8	Climat subtropical, peu profond et stratifié	(Perkins et al., 2015)
Welsby Lagoon (Australie)	10,3-29,3	Climat subtropical, peu profond et non stratifié	(Sadat-Noori et al., 2016)
South Welsby Lagoon (Australie)	28,8-32,5		
Mermaid Lagoon (Australie)	9,1-20,2		
Lacanau Octobre 2015 (SW, France)	10±3	Climat tempéré, peu profond et non stratifié	Cette étude
Lacanau Novembre 2015 (SW, France)	13±8		
Lacanau Mars 2016 (SW, France)	18±16		

Les valeurs allant de 15 à 20 Bq m⁻³ observées dans la partie est (en rouge sur la figure 4.12) sont liées à l'entrée du port de Talaris. Cette zone peut constituer un chemin préférentiel pour les eaux souterraines vers la surface.

Les variations allant de 0 à 15 Bq m⁻³ observées sur la partie ouest peuvent être liées à la variabilité des flux souterrains mais également à l'exposition aux vents, qui diffère avec l'orientation des berges du lac. Si nous considérons ces valeurs pour l'ensemble du lac, l'inventaire total du ²²²Rn dans le lac, calculé à partir des activités et du volume du lac (50 x 10⁶ m³), est donc de 488 ± 146 x 10⁶ Bq.

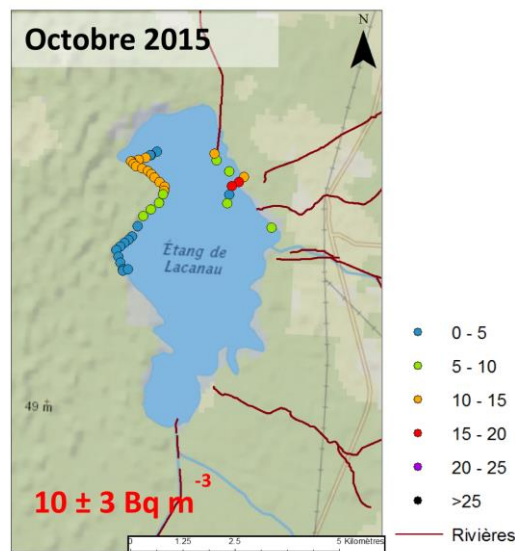


Figure 4. 12 : Mesures continues de ²²²Rn sur le lac de Lacanau le 1^{er} et le 15 octobre 2015.

Des mesures ponctuelles sont également réalisées à partir d'échantillons prélevés durant les basses eaux en novembre 2015 et les hautes eaux en mars 2016 (Figure 4.13).

Les données présentent une forte variabilité, contrairement aux mesures in situ du mois d'octobre 2015. Les valeurs de la bordure est sont fortes en mars, allant de 44 à 238 Bq m⁻³, probablement en raison du flux provenant du canal et des crastes. En période d'étiage (novembre), les valeurs à l'est et à l'ouest du lac sont plus homogènes, allant de 0 à 42 Bq m⁻³, probablement parce que les crastes ne coulent pas (Figure 4.13).

Des valeurs élevées (150 et 5387 Bq m⁻³) sont observées à la sortie du canal des étangs (Figure 4.13), ce qui suggère que ce dernier apporte des eaux chargées en ²²²Rn, même en période sèche.

Pour la partie ouest, les différences ne sont pas significatives entre la période sèche et la période humide.

Pour novembre 2015 et mai 2016, les valeurs d'activité de ²²²Rn obtenues à proximité de la bordure est du lac sont exclues du calcul de l'inventaire de radon parce qu'elles sont probablement fortement influencées par les eaux des rivières, en particulier en période humide. Nous avons donc considéré pour novembre une activité moyenne de 13±8 Bq m⁻³, soit un inventaire de 656 ± 392 x 10⁶ Bq, et pour mars une activité moyenne de 18±16 Bq m⁻³, soit un inventaire de 965 ± 858 x 10⁶ Bq (Figure 4.13).

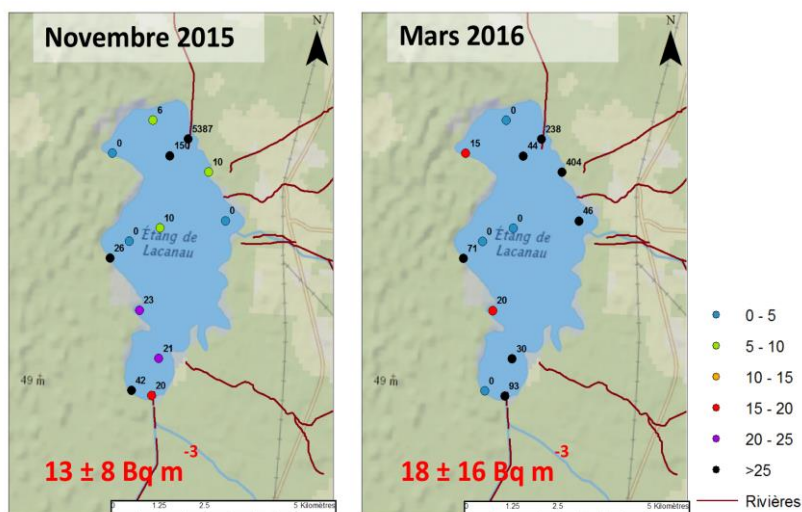


Figure 4. 13 : Mesures ponctuelles de ^{222}Rn sur le lac de Lacanau le 2 novembre 2015 et le 17 mars 2016.

ii. Activité de ^{222}Rn dans les crastes et les piézomètres

Les activités en ^{222}Rn mesurées dans les piézomètres entre octobre 2015 et mars 2016 sont en moyenne de 4095 Bq m^{-3} à l'est du lac de Lacanau et de 1375 Bq m^{-3} à l'ouest (Figure 4.14). La différence peut être due à la source de radon : en effet, les formations à l'est du lac sont plus anciennes et moins remaniées que les formations dunaires de l'ouest. Nous émettons l'hypothèse que les formations dunaires peuvent être moins riches en éléments pères du radon et donc expliquer les plus faibles activités. La valeur moyenne utilisée pour calculer les flux de radon est de 2282 Bq m^{-3} .

Les activités mesurées dans les crastes sont plus faibles, avec un maximum à 718 Bq m^{-3} (Figure 4.14), c'est-à-dire une valeur 5 à 10 fois inférieures aux eaux de la nappe qui alimentent les rivières. Ceci est sans doute lié au dégazage rapide du radon lorsque les eaux souterraines s'exfiltrent vers la surface.

Les flux de ^{222}Rn provenant des rivières vers le lac de Lacanau sont déduits à partir de la valeur moyenne de débit des 10 jours qui précèdent les prélèvements. Ce choix permet d'intégrer les flux sur une période qui tient compte de la « mémoire » du radon (Hoehn et Von Gunten, 1989) et permet également de palier à la variabilité journalière des débits.

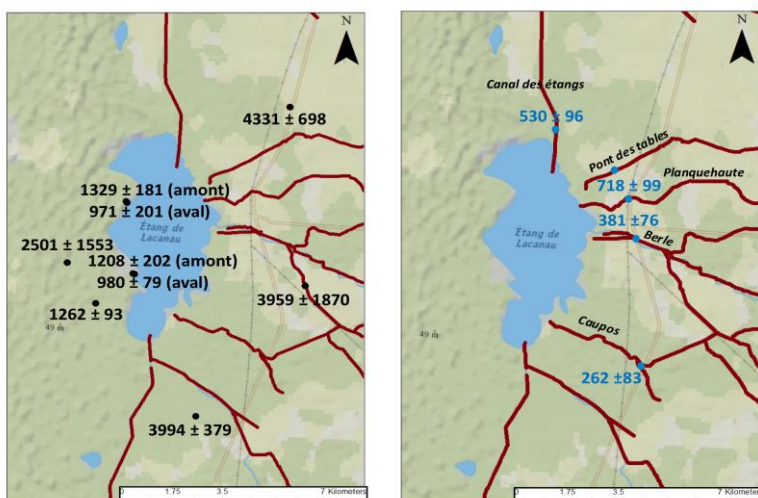


Figure 4. 14 : Mesures ponctuelles de ^{222}Rn (Bq m^{-3}) dans les puits (en noir) et les crastes (en bleu) avoisinant le lac de Lacanau entre octobre 2015 et mars 2016.

Les concentrations en radon mesurées et présentées en Figure 4.14, sont multipliées aux débits de chacun des cours d'eau pour la détermination des entrées dans le lac (Tableau 4.3). Le détail des entrées par rivières indique que le canal des étangs, qui véhicule les plus grandes quantités d'eau jusqu'au lac de Lacanau, lui apportent également les plus grandes quantités de radon (Tableau 4.3). Comparé aux inventaires du lac calculés précédemment (entre 488 et 965 x 10⁶ Bq), ces apports journaliers représenteraient une part importante du radon contenu dans le lac de Lacanau.

Tableau 4.3 : Présentation des débits moyennés sur 10 jours avant la date de mesure pour la réalisation du bilan de masse de ²²²Rn sur le lac de Lacanau.

	Octobre 2015		Novembre 2015		Mars 2016	
	Débits (m ³ /j)	Flux de 222Rn (×10 ⁶ Bq/j)	Débits (m ³ /j)	Flux de 222Rn (×10 ⁶ Bq/j)	Débits (m ³ /j)	Flux de 222Rn (×10 ⁶ Bq/j)
Canal des étangs	117800	62 ± 62	225002	119 ± 33	441790	234 ± 279
Pont des tables	0	0	35869	10 ± 1	229448	67 ± 5
Planquehaute	0	0	24439	2 ± 1	156333	16 ± 4
Berle	0	0	3409	9 ± 1	21806	60 ± 9
Caupos	0	0	14488	9 ± 2	92677	60 ± 12

iii. Flux de radon vers l'atmosphère

Les pertes de radon à l'interface lac-atmosphère (F_{ATM}) sont estimées par une équation empirique qui prend en compte la température, la vitesse du vent et le gradient eau/air (MacIntyre et al., 1995). Les pertes atmosphériques sont proportionnelles au gradient :

$$F_{ATM} = k(C_w - \alpha C_a)$$

Avec C_a la concentration dans l'air (15 Bq m⁻³), C_w la concentration dans l'eau de surface, k le coefficient de transfert gazeux (m/j) et α est le coefficient de solubilité d'Ostwald. Ces deux derniers paramètres sont déduits des équations suivantes :

$$k(600) = 0.45u_{10}^{1.6}(S_c/600)^{-b}$$

$$\alpha = 0.105 + 0.40 \exp(-0.05027T)$$

$$S_c = \nu/D_m$$

Avec $b=0,5$ pour des vitesses de vent supérieures à 3,6 m/s, et $b=0,667$ pour des vitesses inférieures à 3,6 m/s ; S_c est le nombre de Schmidt ; ν est la viscosité cinématique; D_m est le coefficient de diffusion moléculaire ; u_{10} est la vitesse du vent à 10 m au-dessus du sol et T est la température en °C à l'interface eau-air. Les températures utilisées sont celles de la surface de l'eau du lac de Lacanau, mesurées sur le terrain au moment des mesures. Les valeurs sont de 16,9 °C en octobre 2015, de 14,5°C en novembre 2015 et de 10°C en mars 2016.

Les vitesses de vent utilisées correspondent à la moyenne sur les 10 jours qui précèdent le prélèvement. Cette période de 10 jours est utilisée pour les mêmes raisons que pour le calcul des flux provenant des rivières. Les vitesses sont de 10,2 ± 3,6 km/h en octobre 2015, de 13,7 ± 8,0 km/h en novembre 2015 et de 11,8 ± 0,9 km/h en mars 2016 (donnée récupérée sur le site Infoclimat). Le nombre de Schmidt est déterminé à partir des travaux de Wanninkhof (1992) pour les eaux douces. Les valeurs sont de 1819 en octobre 2015, de 1694 en novembre 2015 et de 1768 en mars 2016.

Au final on obtient les valeurs de flux de radon vers l'atmosphère de 133 ± 68 , 403 ± 362 et $376 \pm 470 \times 10^6 \text{ Bq j}^{-1}$ en octobre 2015, novembre 2015 et mars 2016 respectivement, soit des flux vers l'atmosphère allant de 6,6 à 20,1 $\text{Bq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ s'ils sont ramenés à la surface du lac.

iv. Bilan de masse du radon

Les données obtenues permettent de réaliser un inventaire du radon pour estimer les flux d'eau souterraine. En comparant les valeurs obtenues par les données de radon avec les flux d'eau calculés avec la loi de Darcy, je peux évaluer l'impact des données manquantes sur le bilan du radon tel qu'il est effectué ici.

L'équation du bilan est la suivante (Schmidt et al., 2008):

$$F_{ADV} + F_{DIFF} + \lambda_{222}I_{226} - F_{ATM} - \lambda_{222}I_{222} = 0$$

$$\text{et } F_{ADV} = F_{GW} + F_{RIV} - F_{OUT}$$

Avec F_{ADV} , l'ensemble des flux advectifs vers la colonne d'eau. Ce terme est composé de F_{GW} correspondant au flux souterrains, F_{RIV} qui représente les entrées par le réseau superficiel et F_{OUT} qui correspond à la sortie des eaux du lac. Ces termes sont déduits des débits, multipliés par les activités du ^{222}Rn . Ainsi, les composantes F_{OUT} et F_{RIV} sont calculées à partir de la connaissance des débits mesurés aux entrées et à la sortie du lac de Lacanau et des activités dans les rivières pour F_{RIV} et de l'activité dans le lac pour F_{OUT} . F_{DIFF} correspond aux flux diffusifs provenant du sédiment, $\lambda_{222}I_{226}$ correspond à la production de ^{222}Rn à partir de la désintégration de ^{226}Ra dans la colonne d'eau, F_{ATM} correspond au flux de radon vers l'atmosphère et $\lambda_{222}I_{222}$ correspond à la perte en ^{222}Rn par désintégration radioactive, rapporté à l'inventaire de radon dans le lac, I_{222} . Les flux de ^{222}Rn provenant des eaux souterraines sont déduits de cette équation selon:

$$F_{GW} = F_{ATM} + F_{OUT} + \lambda_{222}I_{222} - \lambda_{222}I_{226} - F_{RIV} - F_{DIFF} \quad (1)$$

$$\text{et } Q_{GW} = \frac{F_{GW}}{A_{GW}}$$

Où Q_{GW} est le débit d'eau souterraine, A_{GW} est l'activité de ^{222}Rn dans les eaux souterraines autour du lac.

Les résultats des calculs visant à réaliser le bilan de l'activité en radon de la colonne d'eau sont présentés dans le tableau 4.4. Les calculs sont réalisés pour les 3 dates d'échantillonnage : octobre et novembre 2015 (basses eaux) et mai 2016 (hautes eaux).

Tableau 4.4 : Bilan de l'activité en ^{222}Rn pour le lac de Lacanau pour les 3 périodes d'échantillonnage : octobre 2015, novembre 2015 et mars 2016.

Période	Inventaire	Termes d'entrée				Termes de Sortie		
	I_{222} ($\times 10^6 \text{ Bq}$)	F_{RIV} ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)	F_{DIFF} ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)	$\lambda_{222}I_{226}$ ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)	$F_{GW}^{(*)}$ ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)	$\lambda_{222}I_{222}^{(i)}$ ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)	F_{OUT} ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)	F_{ATM} ($\times 10^6 \text{ Bq/j}$)
Oct 2015	488 ± 146	62 ± 62	?	?	152 ± 69	89 ± 24	0 ± 0	133 ± 68
Nov 2015	656 ± 392	151 ± 38	?	?	376 ± 220	119 ± 65	4.0 ± 1.9	403 ± 362
Mars 2016	965 ± 858	436 ± 308	?	?	136 ± 290	176 ± 141	20 ± 0.8	376 ± 470

⁽ⁱ⁾ : $\lambda_{222} = 0,1824 \text{ j}^{-1}$

^(*) : F_{GW} est calculé d'après la formule (1) en considérant que $\lambda_{222}I_{226}$ et F_{DIFF} sont nuls.

Les fortes incertitudes sur l'inventaire de la colonne d'eau induisent une forte imprécision sur les résultats du bilan du radon. Cela provient de la forte dilution des eaux souterraines dans le grand volume du lac. Malgré ces incertitudes et l'absence de certaines données, il est possible d'estimer le flux de nappe, en considérant des valeurs de F_{GW} calculées et la moyenne des activités en ^{222}Rn dans les piézomètres. Les valeurs de F_{GW} sont calculées en considérant nulles les quantités de ^{222}Rn qui provient des sédiments par la désintégration de ^{226}Ra . Les débits de nappe ainsi obtenus sont de $66126 \pm 30383 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$, $159606 \pm 96372 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ et $52217 \pm 134656 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ pour octobre, novembre et mai respectivement.

c. Discussion

i. Validité des approches

Les débits d'eau souterraine calculés à partir des données de radon sont très imprécis. Les valeurs sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur à celles estimées par la relation de Darcy. Les paramètres utilisés dans la relation de Darcy présentent une erreur relative beaucoup plus petite que ceux utilisés avec le bilan du radon. Les flux souterrains obtenus avec la loi de Darcy sont donc les plus robustes.

Les problèmes liés à la méthode du radon sont multiples. Premièrement, la variabilité des activités de ^{222}Rn mesurées dans la colonne d'eau et les piézomètres est très grande. Deuxièmement, la valeur qui est calculée pour le flux provenant de la nappe ne prend pas en compte les apports provenant de la colonne d'eau et du sédiment. Les apports provenant de la désintégration de ^{226}Ra dans la colonne d'eau sont généralement plus faibles que les apports advectifs par les eaux souterraines (Corbett et al., 1997; Dimova et al., 2013; Kiro et al., 2012; Schmidt et al., 2008). En revanche, l'apport par le sédiment, plus élevé, est non négligeable si les flux souterrains sont faibles, comme dans notre cas.

Les valeurs calculées du flux F_{GW} sont relativement constantes, bien que fausses, pour les 3 périodes de mesure. Ceci suggère que les données manquantes pour boucler le bilan du radon sont assez stables dans le temps, comme pourraient l'être les flux provenant des sédiments.

Pour que le flux d'eau souterraine estimé avec la méthode de ^{222}Rn concorde avec les valeurs de flux calculés par la méthode de Darcy, il faudrait inclure dans le bilan un apport par les sédiments du lac de Lacanau de $110 \text{ à } 360 \times 10^6 \text{ Bq/j}$, soit $0,23 \text{ à } 0,75 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Ces valeurs de flux benthique de ^{222}Rn sont légèrement inférieures à celles que l'on retrouve dans la littérature. Ainsi, des flux de $1,25 \text{ à } 6,25 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ont été calculés pour des lacs de Floride (Dimova et al., 2013; Dimova et Burnett, 2011), tandis que des valeurs de $1,8 \pm 1,4 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ont été calculées pour le lac Ammelshainer en Allemagne (Schmidt et al., 2008). Ces comparaisons suggèrent que les flux benthiques de radon représentent une part importante du bilan de ^{222}Rn , ce qui explique pourquoi le flux souterrain calculé ici sans le flux benthique est faux.

Au final, nous montrons que la quasi-totalité du ^{222}Rn présent dans le lac de Lacanau provient des rivières et des sédiments. L'utilisation du radon comme traceur des eaux souterraines dans le lac de Lacanau est donc très complexe, en grande partie parce que la part de cette source se trouve dans la marge d'erreur des sources principales. La mesure du flux benthique n'apporterait ainsi pas plus de précision sur le flux d'eau souterraine. De même, l'obtention de mesures plus précises sur la colonne d'eau n'aurait pas été décisive et de larges incertitudes auraient demeuré sur les entrées et sorties des lacs.

Tableau 4.5 : Teneurs en ^{222}Rn dans les eaux de surface et les eaux souterraines et flux souterrains fournis par de précédentes études. La base de donnée est complétée à partir de celle de Luo et al. (2016).

Lacs	Aire (km ²)	Profondeur (m)	T (°C)	Vitesse du vent - U ₁₀ (m s ⁻¹)	^{222}Rn Eau souterraine (Bq m ⁻³)	^{222}Rn Lacs (Bq m ⁻³)	Flux d'eau souterraine (mm j ⁻¹)	Description (climat et lac)	Référence
Lac Ammelshainer See (Allemagne)	0,53	10			319±12,6	30,4-43,6	144-226	Climat tempéré, profond et stratifié	(Schmidt et al., 2009)
Fort McMurray Lac-A (Canada)	0,11	1		2,04	1900±950	0,53-1,27	0,063±0,052	Lac boréal en forêt, peu profond	(Schmidt et al., 2010)
Fort McMurray Lac-B (Canada)	1,9	0,89		1,45	2100-8200	11,2-72,8	0,5±0,31	Lac boréal en forêt, peu profond	
Lac Waldsee (Allemagne)	0,034	2-3	4,8-11,7	0,21-0,76	600-1725	22,3-36,6	6-66	Climat tempéré, stratifié	(Schmidt et Schubert, 2007)
Lac Shellbear (Arctique)	0,59	14,4	A.D	A.D	A.D	5,4-34	A.D	Climat de Toundra, profond et stratifié	(Dugan et al., 2012)
Lac Willersinnweiher (Allemagne)	0,145	8		2-2,6	2900±2100	2-50	0,2-4,6	Climat tempéré, profond et stratifié	(Kluge et al., 2007, 2012a)
L'étang Par (SE, USA)	1,01	6,1	11,7-28	2,4±0,4	28667±10667	333-1000	13-64	Climat subtropical, profond et stratifié	(Corbett et al., 1997)
Lac Tonle Sap (Cambodge)	7600	0,7-7			17500	20,2-34,5	0-7,3	Climat tropical, large variations saisonnières	(Burnett et al., 2013)
Lac Haines (Floride, USA)	2,91	2,4	7,2-31,1	0-5	3500	43	4,2-5,4	Climat subtropical, peu profond et non stratifié	(Dimova et Burnett, 2011)
Lac Round (Floride, USA)	0,041	2,1	25-30	0-2,5	6000	100-450	0,0	Climat subtropical, peu profond et non stratifié	(Dimova et Burnett, 2011)
Lac Newmans (Floride, USA)	29,8	1,5	14,3	2,5	6100±100	60±27	5±3		(Dimova et al., 2013)
Lac Butler (Floride, USA)	6,38	4,2	28,7	2,3	5300±2600	24±7	3±2		
Lac Clear (Floride, USA)	1,45	3,7	21,0	2,5	9700±800	46±7	3±1		
Lac Shipp (Floride, USA)	1,12	1,5	26,9	2,3	7900±1400	45±10	1±1		
Lac Josephine (Floride, USA)	5,8	1,8	26,7	2,4	2900±1500	67±30	16±6		
Lac Badain E (NW, Chine)	0,019	1,5	26,9±7,1	3,4±1,0	4400±800	68±15	7,6±1,6	Climat aride, peu profond et non stratifié	(Luo et al., 2016)
Lac Sumujilin-S (NW, Chine)	1,25	8	25,7±16,4	1,6±1,1	3700±700	54±16,2	6,4±1,8	Climat aride, peu profond et stratifié	(Luo et al., 2016)
Lac Ainsworth (Australie)	0,125	4,4		0,3-5,8	148±12	3,3±1,8	6,7	Climat subtropical, peu profond et stratifié	(Perkins et al., 2015)
Welsby Lagoon (Australie)	0,09	0,4		3,0-4,0	377-1919	10,3-29,3	34-51	Climat subtropical, peu profond et non stratifié	(Sadat-Noori et al., 2016)
South Welsby Lagoon (Australie)	0,003	0,3				28,8-32,5	31-125		
Mermaid Lagoon (Australie)	0,07	0,4				9,1-20,2	4-59		
Lacanao Octobre 2015 (SW, France)	20	2,6	16,9	2,8±1,0	971-4331	10±3	0,11±0,03*	Climat tempéré, peu profond et non stratifié	Cette étude
Lacanao Novembre 2015 (SW, France)			14,5	3,8±2,2		13±8	0,11±0,03*		
Lacanao Mars 2016 (SW, France)			10,0	3,3±0,3		18±16	0,14±0,04*		

* estimé à partir des calculs selon l'équation de Darcy

Les vitesses de vent constituent également un paramètre sensible. Elles sont par exemple très variables en novembre 2015, ce qui apporte une grande incertitude sur l'estimation des flux sortants vers l'atmosphère.

A partir de l'observation des 21 cas d'étude des flux souterrains à partir de la mesure de radon (Tableau 4.5), nous pouvons constater que ces travaux ont été essentiellement réalisés sur des plans d'eau de petite taille (Corbett et al., 1997; Dimova et al., 2013; Dimova et Burnett, 2011; Dugan et al., 2012; Kluge et al., 2007, 2012a; Luo et al., 2016; Schmidt et al., 2009, 2010; Schmidt et Schubert, 2007). Pourtant, de telles mesures existent sur de grands lacs, par exemple dans le lac Tonle sap au Cambodge (Burnett et al., 2013) et le lac Newmans en Floride (Dimova et al., 2013).

La conclusion de nos travaux sur le ^{222}Rn dans le lac de Lacanau est que ce dernier présente des flux d'eau souterraine trop faibles par rapport à sa taille. Malgré la perméabilité du substrat du lac, le rapport entre le linéaire côtier et le volume du lac est probablement trop petit pour que les flux souterrains soient perceptibles à partir de la mesure du radon.

Tableau 4. 6 : Rôle des eaux souterraines dans l'hydrologie de lacs étudiés dans de précédentes études. La base de données est complétée à partir de celles de Perkins et al. (2015) et Sadat-Noori et al. (2016).

Système	Profondeur (m)	Volume (m ³)	Périmètre (m)	Flux souterrains (mm j ⁻¹)	Apports par la pluie (mm j ⁻¹)	Flux souterrains : Apports par la pluie	Périmètre : volume	Références
Welsby ICOLL (Australie)	0,4	36459	1680	40,0	2,4	16,8	0,046	(Sadat-Noori et al., 2016)
South Welsby Lagoon (Australie)	0,3	785	800	54,0	2,4	16,7	1,019	
Mermaid ICOLL (Australie)	0,4	154344	3560	34,0	2,4	14,3	0,023	
Sale Common Wetland (Australie)	2,0	6×10 ⁶	10500	4,0	1,6	2,5	0,002	(Gilfedder et al., 2015)
Lac Ainsworth (Australie)	4,4	550×10 ³	1690	6,7	4,9	1,4	0,003	(Perkins et al., 2015)
Little lagoon (Alabama, USA)	1,5	1575×10 ⁴	27555	14,5	4,5	3,2	0,002	(Su et al., 2014)
Lac Newmans (Floride, USA)	1,5	44,7×10 ⁶	19500	5,0	3,6	1,4	0,0004	(Dimova et al., 2013)
Lac Butler (Floride, USA)	4,2	26,796×10 ⁶	17000	3,0	3,6	0,8	0,0006	
Lac Clear (Floride, USA)	3,7	5,365×10 ⁶	4500	3,0	3,6	0,8	0,0008	
Lac Haines (Floride, USA)	2,1	6,111×10 ⁶	7100	1,00	3,6	2,8	0,001	
Lac Shipp (Floride, USA)	1,5	1,680×10 ⁶	3770	1,0	3,6	0,3	0,002	
Lac Josephine (Floride, USA)	1,8	10,44×10 ⁶	14370	16,0	3,6	4,4	0,001	
Marina Lagoon (Egypt)	3,5	14×10 ⁶	22000	60,0	1,3	46,2	0,002	(El-Gamal et al., 2012)
Lake Round (Floride, USA)	2,1	73290	700	0,0	3,6	-	0,009	(Dimova et Burnett, 2011)
Fort McMurray Lac-B (Canada)	0,9	1,719×10 ⁶	6700	0,5	1,2	0,4	0,004	(Schmidt et al., 2010)
Lac Ammelshainer (Allemagne)	10,0	5,6×10 ⁵	3265	186,0	1,6	116	0,006	(Schmidt et al., 2009)
Mangueira (Brésil)	4,5	4050×10 ⁶	216264	6,0	3,4	1,8	0,0001	(Santos et al., 2008)
Lac Willersinnweiher (Allemagne)	8,0	1,16×10 ⁶	2200	4,0	1,8	2,2	0,002	(Kluge et al., 2007)
Lac Badain E (Chine)	1,5	28500	≈3600	7,6	0,33	23	0,13	(Luo et al., 2016)
Lac Sumujilin-S (Chine)	8,0	10×10 ⁶	≈5625	6,4	0,11	58	0,0006	
Lacanau	2,60	53×10 ⁶	24413	0,13	2,72	0,05	0,0005	Cette étude
Carcans-Hourtin	3,15	189×10 ⁶	45268	0,09	2,72	0,03	0,0003	

ii. Discussion sur les flux souterrains obtenus

Pour l'année 2014, les flux souterrains moyens estimés à partir de la relation de Darcy sont de 0,13 et 0,09 mm j⁻¹ pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin respectivement. Ces valeurs sont faibles en comparaison des flux souterrains classiquement mesurés dans la littérature, qui sont en moyenne de 7.4 mm j⁻¹ sur 107 lacs étudiés (Rosenberry et al., 2015).

Nos résultats sont également dans la fourchette basse des mesures antérieures réalisées sur des lacs peu profonds (Tableau 4.6). Dans notre cas, les apports souterrains sont insignifiants par rapport aux apports par la pluie. Toutefois, les rapports entre les périmètres et les volumes des deux lacs ne font pas partie des plus faibles observés (e.g. la baie Mangueira (Brésil), Santos, 2008 ; lac Newmans (Floride), Dimova et al., 2013) (Tableau 4.6).

La différence entre ces systèmes et le nôtre réside principalement en la présence d'écluses à la sortie des deux lacs, qui permettent le maintien des niveaux d'eau après les périodes de recharge. Le maintien des niveaux d'eau agirait donc comme une barrière dans un contexte pourtant favorable au flux souterrains.

Les flux d'eau souterrains sont donc très faibles en comparaison des autres sources. Cette faiblesse des flux souterrains dans les lacs médocains a déjà été mise en évidence par Milcent (1963). Dans cette étude, les calculs sont basés sur de rares mesures des paramètres hydrodynamiques de l'aquifère de surface et ne considèrent pas les flux provenant du bassin versant ouest des lacs. Les bilans ainsi réalisés montrent que les flux souterrains représentent une part très faible (inférieure à 1%) du bilan en eau des lacs. Nos résultats permettent de compléter ces premières estimations, en utilisant les dernières existantes pour l'aquifère superficiel et en acquérant des données nouvelles sur la piézométrie à l'ouest des lacs.

Notre travail permet également de montrer la répartition des flux souterrains. Ainsi, pour Carcans-Hourtin, les flux souterrains provenant de l'ouest du bassin versant représentent 58% des flux contre 42% pour ceux provenant de la partie est. Pour Lacanau, ceux de l'ouest représentent 39% et ceux provenant de l'est représentent 61%.

La faible proportion des eaux souterraines dans le bilan en eau des lacs provient également du drainage intense du bassin versant est des lacs par un réseau dense de petites crastes. Ce drainage permet ainsi la baisse rapide de la charge hydraulique dans la partie est des deux lacs. Cela rend le bassin versant ouest, pourtant réduit en taille, tout aussi important que le bassin versant est pour la proportion d'eau souterraine apportée. Pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin, les flux directs d'eaux souterraines sont donc très faibles. Toutefois, dans le contexte géologique local, toutes les eaux de rivières sont des flux indirects d'eaux souterraines et contribuent en grande partie au cycle de l'eau des lacs (Robinson, 2015) (Figure 4.15)

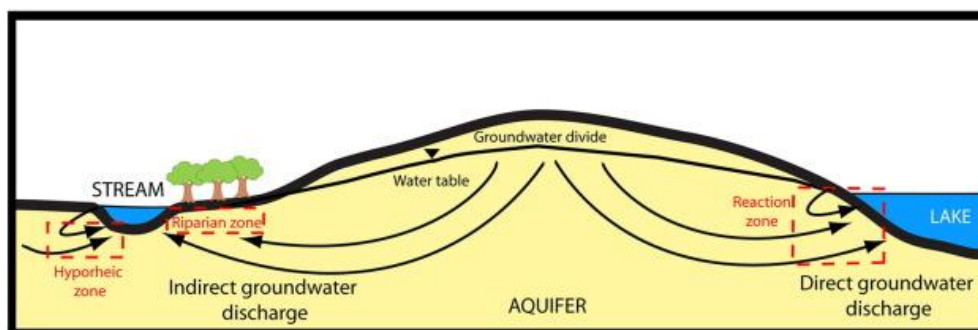


Figure 4. 15 : Schéma conceptuel des modalités d'écoulements de la nappe superficielle vers les rivières et les lacs. Figure tirée de Robinson (2015).

iii. Conclusion

Les décharges directes d'eau souterraine dans les lacs se produisent aux endroits où un aquifère perméable est connecté aux eaux du lac et où le toit de la nappe se situe à une altitude supérieure au niveau du lac (Crowe et Meek, 2009; Grannemann et al., 2000). Les lacs médocains sont bordés d'un aquifère très perméable dont la surface présente un gradient hydraulique positif entre la nappe et le lac. Cependant, nous avons montré que ce gradient était très faible, ce qui expliquerait la faible contribution des eaux souterraines dans le bilan total des lacs.

Dans certains environnements, les eaux souterraines peuvent aussi former des sources ponctuelles de subsurface, en particulier lorsque les aquifères régionaux sont connectés aux plans d'eau via un système karstique et des failles. C'est le cas par exemple dans certains grands lacs américains (e.g., Ruberg et al., 2005) ou dans les lagunes méditerranéennes (e.g., Stieglitz et al., 2013). Ce type de source est à exclure pour les lacs médocains, puisque la géologie ne s'y prête pas.

Au final, dans la plupart des environnements étudiés, la quantification précise des flux d'eau souterraine est un réel défi. Pour les plans d'eau de grande taille, ces flux représentent généralement une faible proportion du cycle de l'eau. Ainsi, une estimation de 1 à 2,5% est donnée pour les grands lacs américains (Grannemann et al., 2000; Reeves, 2010). Malgré cette faible contribution hydrique, les flux directs d'eaux souterraines peuvent jouer un rôle majeur dans les flux de nutriments lorsque les eaux de la nappe sont enrichies en azote et/ou en phosphore.

Cette importance des flux d'eau souterraine sur les apports en nutriments est bien documentée pour les eaux marines côtières, les estuaires souterrains entre eau douce et eau salée étant un champ de recherche actif, contrairement à l'étude des flux d'eau souterraine dans les lacs. En milieu marin, les apports en nutriments (en particulier le nitrate) par les eaux souterraines peuvent conduire à une dégradation de la qualité des eaux et favoriser l'eutrophisation (e.g., Johannes, 1980; Miller et Ullman, 2004). Dans le cas des lacs médocains, la contribution des flux directs d'eau souterraine aux flux d'azote, de phosphore et de silice est présentée dans le chapitre 5.

III. Bilan des flux d'eau et gestion des niveaux des lacs

1. Débits des canaux

A partir de l'ensemble des flux que nous venons de décrire, les flux sortant de Carcans-Hourtin et les flux entrant et sortant de Lacanau par le canal des étangs restent les seules inconnues de notre bilan. Les valeurs de flux souterrains peuvent être considérées comme négligeables. Les flux sortant du lac de Carcans-Hourtin sont calculés selon le bilan de masse suivant :

$$Q_{OUT} = Q_{CRASTE} + Q_{PLUIE} - \Delta_{STOCK} - Q_{EVAP}$$

Q_{OUT} est le débit sortant par le canal, Q_{CRASTE} le débit entrant par les crastes, Q_{PLUIE} le débit entrant par les précipitations, Δ_{STOCK} la variation du stock d'eau du lac et Q_{EVAP} la perte d'eau par évaporation. Les résultats de ce calcul montrent des débits sortant par le canal des étangs qui varient entre 0 et 30 Mm³ par mois (Figure 4.16). Ces débits varient de la même manière que les débits entrant par les crastes, avec des valeurs maximales en hiver et quasi nulles en été. La fermeture de l'écluse de Montaut en été limite ainsi grandement les écoulements, qui tendent vers 0 durant cette période. Sur l'ensemble de la période d'étude (janvier 2014 à

juillet 2015), le cumul des débits est de 120 Mm^3 , soit la même quantité que le cumul des flux d'eau provenant des crastes.

Pour le lac de Lacanau, le bilan prend en compte les flux entrant provenant du lac de Carcans-Hourtin (Figure 88) et les flux sortant par le canal du Porge. Pour cela, nous avons considéré que les flux qui arrivent dans le lac de Lacanau sont ceux qui sortent du lac de Carcans-Hourtin (Q_{OUT}). Le passage du canal par la zone naturelle de l'étang de Cousseau est considéré comme négligeable car cela ne représente qu'une très faible part du volume d'eau qui transite durant la saison d'ouverture des écluses. L'équation pour le lac de Lacanau devient :

$$Q_{Canal} = Q_{OUT} + Q_{CRASTE} + Q_{PLUIE} - \Delta_{STOCK} - Q_{EVAP}$$

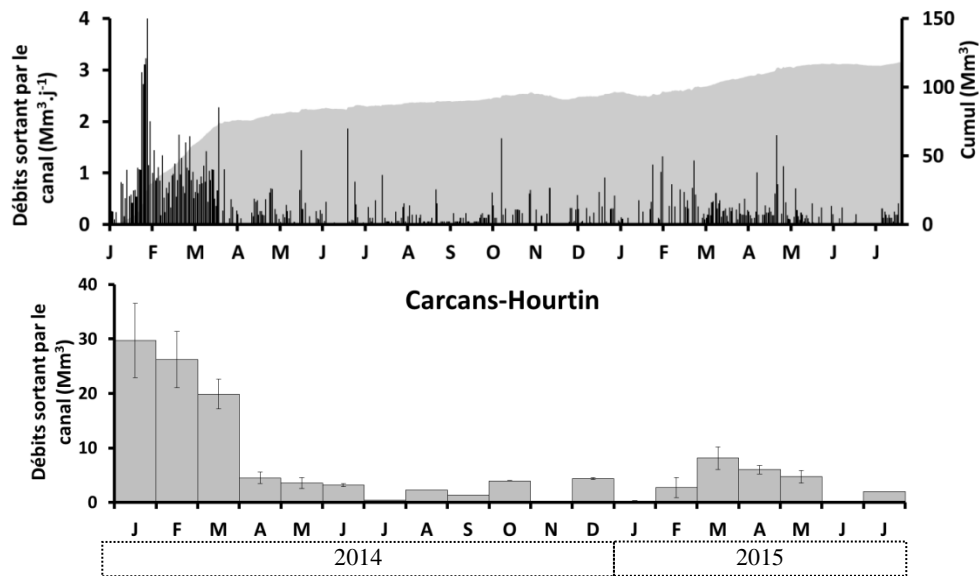


Figure 4. 16 : Chroniques journalières et mensuelles des flux d'eau sortant par le canal des étangs du lac de Carcans-Hourtin.

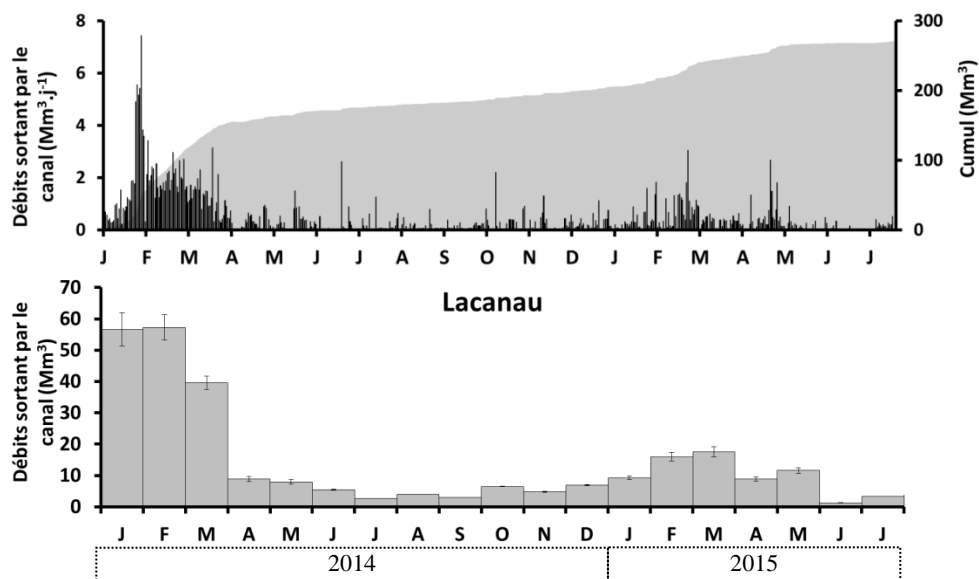


Figure 4. 17 : Chroniques journalières et mensuelles des flux d'eau sortant par le canal du Porge du lac de Lacanau.

Les flux sortant du lac de Lacanau ont donc été calculés pour chaque journée et pour chaque mois de janvier 2014 à juillet 2015. Les débits sortant par le canal du Porge varient entre 0 et 60 Mm³ par mois (Figure 4.17). Cette gamme de valeur représente deux fois la gamme de débit sortant du lac de Carcans-Hourtin (Figure 4.16) : en effet, les flux sortant du lac de Carcans-Hourtin sont pratiquement égaux aux flux entrant par les crastes dans le lac de Lacanau, tandis que les flux d'eau provenant directement des pluies sont compensés par l'évaporation (Chapitre 4, I, 3, a et b).

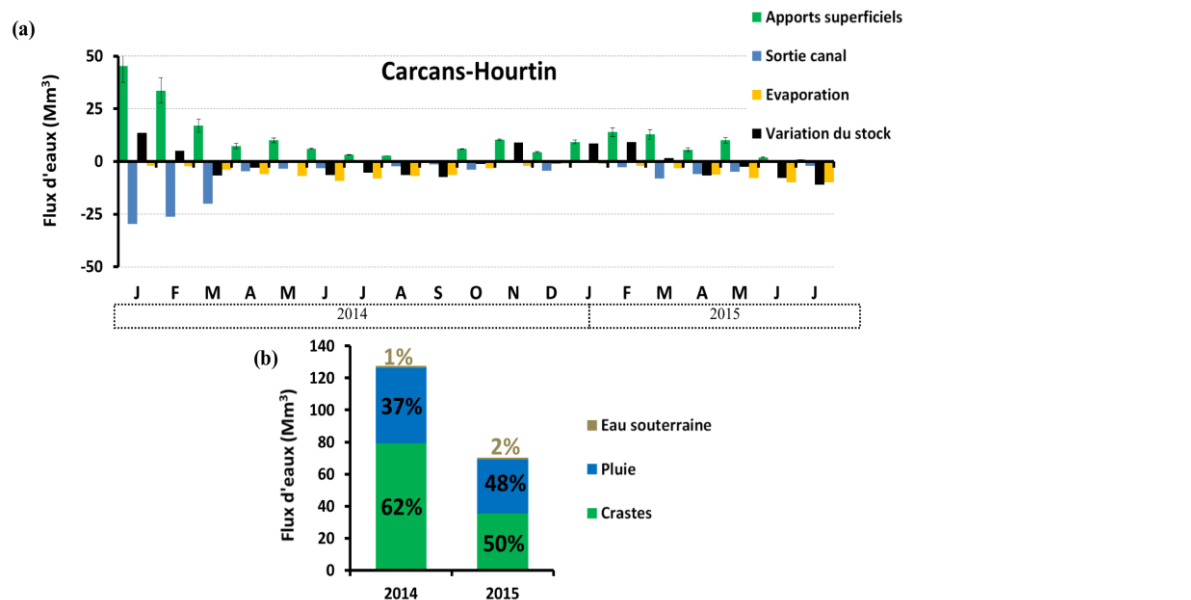


Figure 4. 18 : (a) Bilan des flux d'eau transitant par le lac de Carcans-Hourtin de janvier 2014 à juillet 2015 et (b) Proportions des apports pour les années 2014 et 2015.

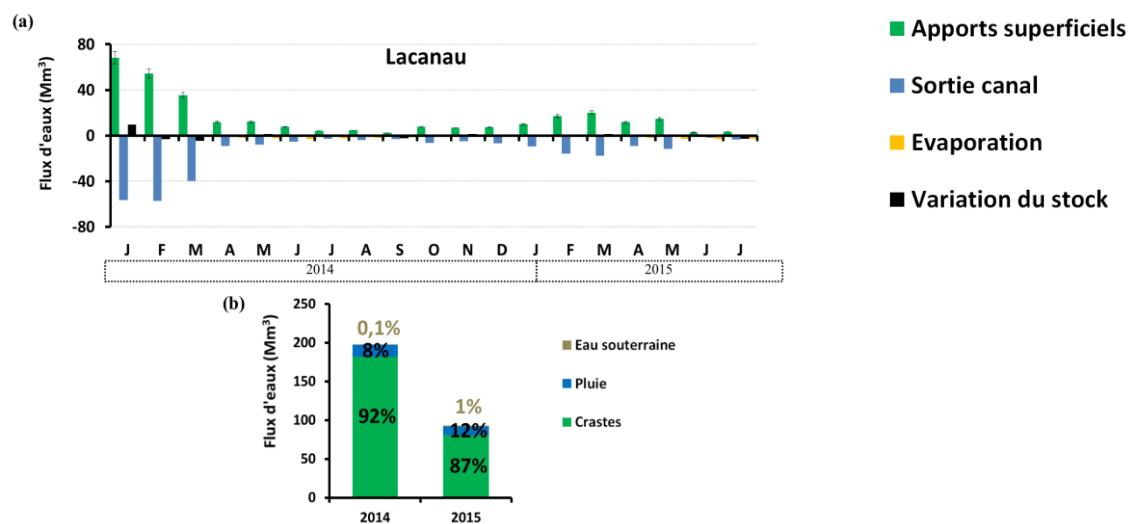


Figure 4. 19 : (a) Bilan des flux d'eau transitant par le lac de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015 et (b) Proportions des apports pour les années 2014 et 2015.

2. Bilan de masse des eaux des lacs

Les valeurs et la proportion des différents flux décrits dans ce chapitre permettent d'établir un bilan de masse pour chaque lac (Figures 4.18 et 4.19). Pour les deux lacs, les flux majeurs

sont les flux superficiels, particulièrement ceux provenant des crastes et, pour Lacanau, ceux du canal des étangs. La proportion d'eau provenant directement des pluies est plus élevée en 2015 qu'en 2014, pourtant plus humide. Cela est dû à la diminution de la part relative des eaux de crastes, liée à une perte en eau se déroulant dans la partie amont du bassin versant par évapotranspiration. Les flux provenant des pluies sont proportionnellement plus faibles pour le lac de Lacanau car ce dernier reçoit un volume d'eau de surface deux fois plus important que Carcans-Hourtin. De plus, le lac de Lacanau a un volume trois fois plus faible que celui de Carcans-Hourtin. Pour les deux lacs, les flux d'eaux souterraines sont négligeables, représentant entre 0,1% à 2% des sources totales d'eau.

3. Taux de renouvellement des eaux

L'un des intérêts de réaliser un bilan complet des flux d'eau transitant dans les deux lacs est de pouvoir clairement définir le bilan complet de chaque nutriment qui y transite.

Les taux de renouvellement des eaux des lacs correspondent au rapport entre le volume des lacs et la somme de tous les flux entrant ou sortant. Ils sont différents pour les deux lacs durant notre période d'étude (Figure 4.20). Ainsi, le lac de Lacanau se renouvelle très rapidement, en particulier en hiver : le volume du lac est remplacé trois fois durant l'hiver 2014 et 1,5 fois durant l'hiver 2015 (Figure 4.20). Dans le même temps d'étude (18 mois), le lac de Carcans-Hourtin ne renouvelle son volume d'eau qu'une seule fois (Figure 4.20).

En raison de ce faible taux de renouvellement au cours de l'année, il est possible d'estimer une valeur moyenne du temps de résidence de l'eau pour le lac de Carcans-Hourtin, ici définie à 1,5 an. Ce calcul n'est pas pertinent pour le lac de Lacanau, qui présente un taux de renouvellement très variable en fonction de la période de l'année. Le temps de résidence des eaux du lac de Lacanau est par exemple d'un mois durant l'hiver 2014 mais de plusieurs mois pendant l'été (Figure 4.20).

Le temps de résidence de l'eau dans le système est le principal paramètre qui définit l'impact d'un flux de nutriment sur un lac (Dillon et Rigler, 1974; Vollenweider, 1976). En effet, sur un temps assez court, le doublement du temps de résidence a le même impact que le doublement du flux de nutriment.

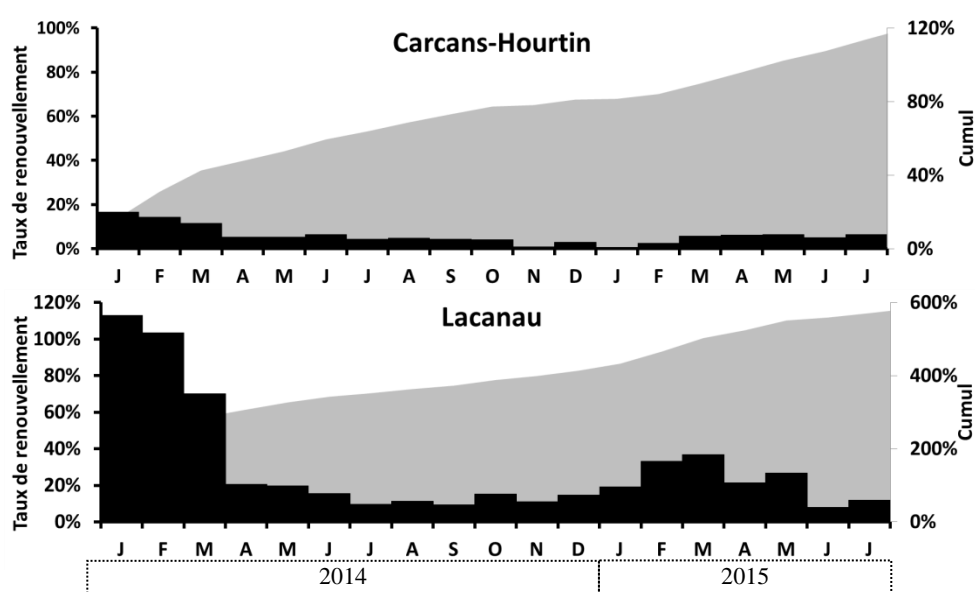


Figure 4. 20 : Chronique des taux de renouvellement des eaux pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015.

Chapitre 5. Cycle des éléments biogènes dans les lacs médocains

Suite à la présentation de l'ensemble des résultats des analyses chimiques des eaux et des sédiments (chapitre 3) et du bilan hydrologique (chapitre 4) des lacs médocains, ce chapitre (5) décrit les processus biogéochimiques à l'œuvre dans ces écosystèmes. Le suivi des différents composés réactifs de l'oxygène, de l'azote, du phosphore, du carbone, du silicium, du soufre, du fer et du manganèse, réalisé sur 18 mois (janvier 2014 à juillet 2015), permet de proposer un schéma documenté des processus biogéochimiques dans les lacs médocains. Le bilan hydrologique établi dans le chapitre 4 permet aussi d'estimer les flux de matière transitant dans ces systèmes.

Le but de ce chapitre est de décrire l'ensemble des processus contrôlant l'état trophique des lacs médocains. La compréhension de ces processus permet de définir leur impact sur le biota, et notamment d'identifier ceux qui sont limitants et ceux qui stimulent la production primaire dans les deux lacs. La sensibilité des mécanismes biogéochimiques aux forçages naturels et anthropiques est également discutée. Enfin, ce travail permet de quantifier le rôle des lacs sur les flux de matière dans le continuum allant du bassin versant à la lagune d'Arcachon.

Le chapitre est divisé en cinq parties. Je décris dans un premier temps la dynamique de l'oxygène et du carbone afin de discuter des processus biologiques, moteurs pour l'ensemble des cycles biogéochimiques. Dans un deuxième temps, je présente le bilan de masse de l'alcalinité, effectué à partir des bilans complets des espèces intervenant dans la production et la diminution du stock d'alcalinité dans la colonne d'eau. Cette partie décrit également le cycle de l'azote grâce aux bilans de masse réalisés à partir des flux présentés dans le chapitre IV. En troisième partie, je présente la dynamique d'oxydation du fer dans les lacs médocains, dont la compréhension est nécessaire pour étudier la dynamique du phosphore, qui fait l'objet de la quatrième partie.

Enfin un bilan général est établi dans une cinquième partie, où sont présentés les cycles des éléments biogènes et associés (O, C, N, P, Fe, Si). Ce bilan général est comparé aux paramètres biotiques mesurés dans les lacs et à la dynamique des gaz dissous (O_2 et CO_2). Cette dernière partie permet également d'évaluer la capacité de rétention des nutriments dans les lacs et le rôle tampon de ces derniers dans le continuum allant vers le bassin d'Arcachon.

I. Dynamique de l'oxygène et du carbone

L'étude de la dynamique de l'oxygène et du carbone dans les lacs médocains est nouvelle et permet d'introduire les processus qui définissent l'état trophique des masses d'eau : les activités autotrophe et hétérotrophe. Cette partie permet donc de dresser le tableau des indicateurs de l'activité hétérotrophe dans les deux lacs tout en la comparant avec les données de biomasse algale disponibles qui illustrent l'activité autotrophe de ces systèmes. Cette première étape sert de point de départ à la compréhension du fonctionnement biogéochimique des lacs qui se termine par les bilans complets de chacun des nutriments.

1. Analyse de la dynamique de l'oxygène et du carbone dans la colonne d'eau

L'étude de la dynamique de l'oxygène et du carbone dans les lacs médocains est nouvelle. L'analyse fine de cette dynamique permet d'introduire les processus qui définissent l'état trophique des masses d'eau : les activités autotrophe et hétérotrophe. Cette partie permet donc de dresser le tableau des indicateurs de l'activité hétérotrophe dans les deux lacs tout en la comparant avec les données de biomasse algale disponibles, qui illustrent l'activité autotrophe de ces systèmes. Cette première étape sert de point de départ à la compréhension du fonctionnement biogéochimique des lacs, qui se termine par les bilans complets de chacun des nutriments.

a. Dynamique de l'oxygène

i. Stratification de la colonne d'eau

Durant la période d'étude, les eaux de fond des lacs ne sont jamais devenues anoxiques. Toutefois, des périodes de stratification des lacs sont visibles grâce aux optodes placées aux points les plus profonds. Un zoom de l'évolution des températures et des DO en surface et au fond sur la période estivale (10 juin au 18 septembre 2014) permet de détailler les épisodes de baisse des teneurs en DO au fond des deux lacs (Figure 5.1). Les baisses des concentrations en oxygène se déroulent exactement au même moment dans les deux lacs (par exemple, du 14 au 22 juillet, du 23 au 29 juillet, du 3 au 12 septembre, Figure 5.1). Ces phénomènes sont très transitoires : ils ne perdurent pas dans le temps.

Ces stratifications se mettent en place lorsqu'apparaît une différence de température supérieure à 0,5°C entre les eaux de fond et celles de surface. Les différences de température entre surface (2 m) et fond (8,8 m à Carcans-Hourtin et 5,5 m à Lacanau) atteignent le 17 juillet 2014 jusqu'à 4,3 °C à Carcans-Hourtin et 3,9°C à Lacanau.

Le gradient de densité lié au gradient de température stabilise la colonne d'eau et isole les niveaux profonds de la surface (Imberger et Patterson, 1989). Cette stabilisation empêche les eaux de fond de se recharger en oxygène au contact de l'atmosphère. Dans les manuels classiques de limnologie (Hutchinson, 1957; Wetzel, 1975), différentes couches sont identifiées dans la colonne d'eau :

- la couche supérieure, appelée épilimnion ;
- la zone où se situe le plus fort gradient de température, appelée métalimnion ;
- la masse d'eau la plus froide, située dans la partie profonde, appelée hypolimnion.

Nos mesures sont réalisées à deux profondeurs et ne permettent pas de définir les limites de ces couches lorsque la stratification est observée. La caractérisation de la dynamique physique des événements de stratification nécessiterait de coupler nos données à haute résolution temporelle à des profils à haute résolution spatiale (e.g. Kreling et al., 2016). Les fortes oscillations observées dans les profils de température et d'oxygène dissous durant les épisodes de stratification suggèrent cependant que l'hypolimnion n'est pas mis en place de manière stable.

Les paramètres mesurés varient avec une période de 24h. Les températures de surface sont maximales en fin d'après-midi et chutent durant la nuit. Des épisodes de forte chaleur (par exemple le 17 juillet 2014, où la température atmosphérique atteint 38°C) sont enregistrés dans les eaux de surface, avec des sauts de température allant jusqu'à 2°C (17 juillet 2014) (Figure 5.1). Les eaux de fond n'enregistrent pas ces épisodes, ce qui montre que la stratification est bien établie lors de ces périodes. De plus, la stabilité des eaux de fond est favorisée par les périodes de fortes chaleurs, comme décrit dans les lacs suisses pour la canicule de 2003 (Jankowski et al., 2006). Un autre facteur de renforcement de la stratification de la colonne d'eau est la coloration des eaux : en effet, les lacs colorés (e.g. riches en DOC) sont moins sensibles aux variations de température de l'air que les lacs d'eau claire (Snucins et Gunn, 2000). Ainsi, si les étés 2014 et 2015 ne sont pas caractérisés par de longues périodes de canicule et ne montrent pas de stratifications suffisamment pérennes de la colonne d'eau pour parvenir à l'anoxie des eaux de fond, la sensibilité des lacs médocains à de tels épisodes de fortes chaleurs est à surveiller dans le contexte du réchauffement climatique.

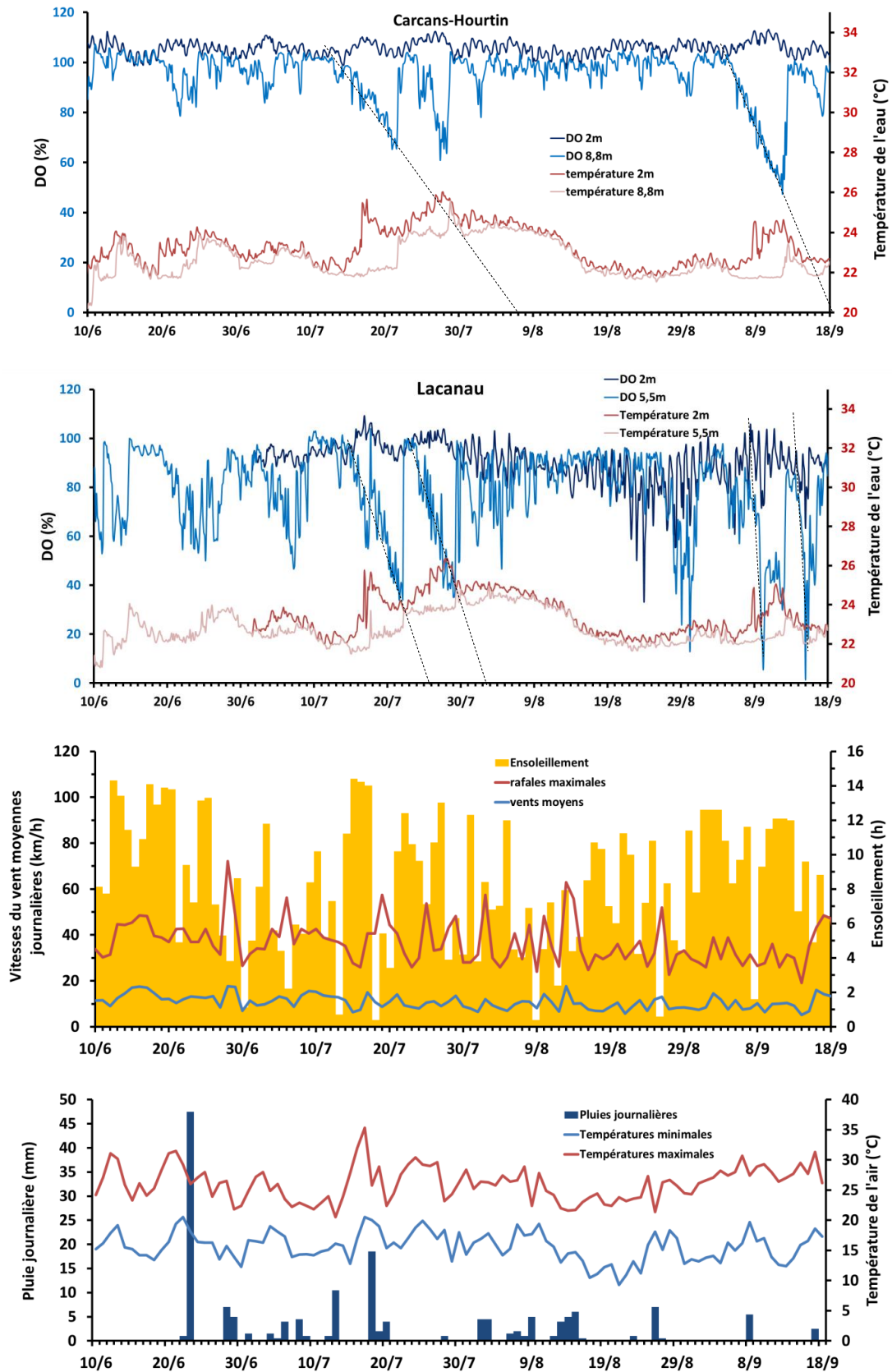


Figure 5. 1 : Dynamique de l'oxygène et de la température à la surface et au fond de la zone la plus profonde des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin et vitesse du vent journalières moyennes et maximales à la station de Mérignac du 10 juin 2014 au 18 septembre 2014. Les traits pointillés noir présentent les vitesses de décroissance de l'oxygène des eaux de fond.

Les épisodes de stratification s'interrompent brutalement (Figure 5.1). Ces arrêts correspondent à une remontée des températures des eaux de fond et à une légère baisse des températures de surface : le profil de température s'homogénéise. Simultanément, les concentrations en oxygène dissous des eaux de fond augmentent, atteignant les valeurs des eaux de surface : il y a mélange des eaux.

Les données de vent et de température de l'air de la région, mesurées en continu à la station météorologique de Mérignac ou du Cap Ferret, indiquent qu'il existe un lien entre les chroniques météorologiques et la stratification des lacs. Ainsi les colonnes d'eau des lacs se déstratifient les 22 juillet, 29 juillet et le 12 septembre 2014, lorsque les températures de l'air deviennent inférieures à celle de l'eau de surface. Le vent, de par son action physique sur les premiers mètres de la colonne d'eau, peut également impacter la stratification des lacs. Toutefois, il n'est pas pertinent dans notre cas d'exploiter les chroniques de vent disponibles en raison de l'éloignement des stations météorologiques par rapport aux lacs médocains. De plus, le mouvement des masses d'eau des lacs ne dépend pas uniquement de la force des vents mais aussi de leur direction : il est donc particulièrement important d'avoir des données de vent locales, représentatives de la situation au niveau du lac. Dans le cas des lacs médocains, les sites d'installation des sondes sont relativement à l'abri des vents d'ouest dominants dans la région. Le fetch est ainsi plus important pour des vents de sud, nord ou est et un impact sur la stratification de la colonne d'eau peut donc être attendu pour ces situations de vent. Toutefois, les lacs médocains sont des sites côtiers et sont donc également affectés par des vents thermiques. Ces derniers jouent probablement un rôle dans les oscillations rapides observées dans les chroniques d'oxygène dissous en profondeur.

ii. Variations diurnes

Les oscillations sur 24h des concentrations en oxygène mesurées dans les eaux de surface en été et automne 2014 peuvent être interprétées comme étant dues à l'alternance jour/nuit et à la variabilité associée des processus de photosynthèse et de respiration.

A Carcans-Hourtin, ces oscillations sont de quelques % de saturation, avec des amplitudes maximales de 10%. Pour Lacanau, la situation est identique à celle de Carcans-Hourtin de mai à juillet 2014. Les oscillations jour/nuit peuvent atteindre plus de 30% en fin août et septembre 2014. En journée, les valeurs sont proches de 100% tandis que les eaux deviennent sous-saturées pendant la nuit. En moyenne, la saturation en oxygène est de 94% en été-automne 2014 : ceci signifie que les eaux de surface de Lacanau sont globalement un puits d'oxygène dissous durant cette période.

Des variations non diurnes de la saturation de surface sont visibles sur les chroniques pour les deux lacs. Les valeurs obtenues sont ainsi plus élevées du 13 au 17 juillet, du 20 au 28 juillet, du 28 juillet au 5 août et du 5 au 11 août. Ces plus fortes saturations en oxygène correspondent à des durées d'ensoleillement plus importantes, permettant une activité photosynthétique plus intense et donc une plus forte production d'oxygène dans la colonne d'eau (Figure 5.1).

Les eaux de fond n'enregistrent pas systématiquement les variations en oxygène dissous de la surface, qu'il y ait stratification ou non de la colonne d'eau. Des oscillations de faible amplitude sont ainsi visibles en période bien mélangée, mais elles peuvent être en déphasage avec la surface. C'est le cas par exemple entre le 8 et le 12 juillet 2014 ou entre le 28 octobre et le 1^{er} novembre 2014 (Figures 5.2 et 5.3). Lors de ces journées, une légère différence de température existe le jour entre la surface et le fond en raison du réchauffement des eaux de surface. Ces dernières s'enrichissent en O₂ en raison de la photosynthèse, alors que les eaux

de fond perdent de l'oxygène en raison de la respiration. La nuit, le refroidissement des eaux de surface fait que la colonne d'eau se mélange. Ce mélange homogénéise les concentrations en oxygène : elles baissent en surface et augmentent au fond par effet de mélange.

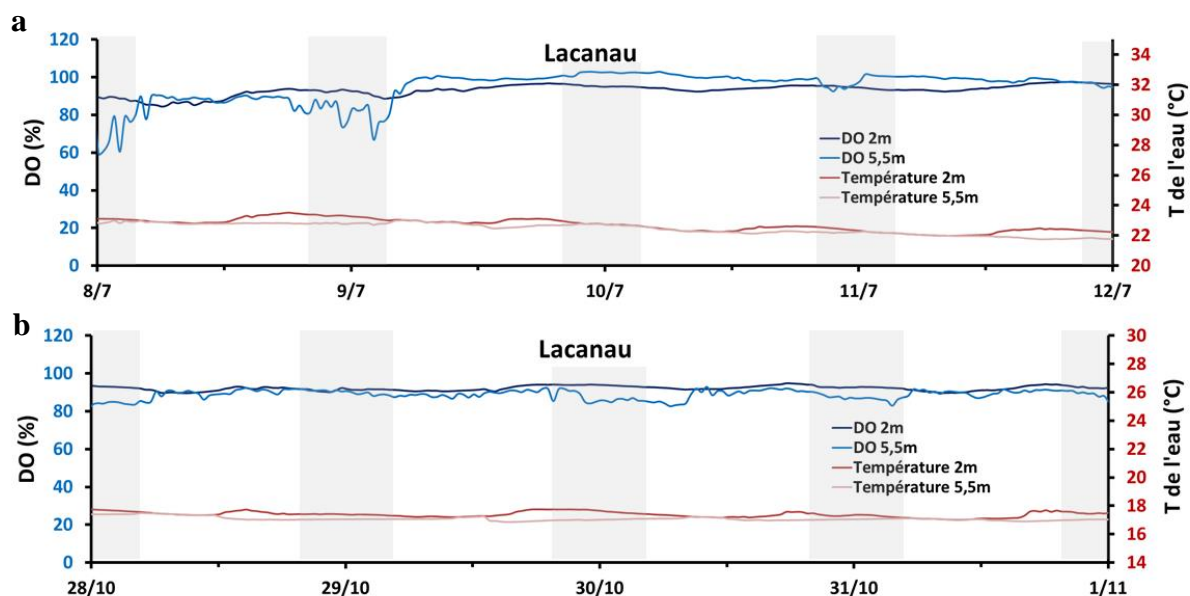


Figure 5. 2 : Dynamique de l'oxygène et de la température à la surface et au fond de la zone la plus profonde du lac de Lacanau (a) du 8 au 12 Juillet 2014 et (b) du 28 octobre au 1 novembre 2014.

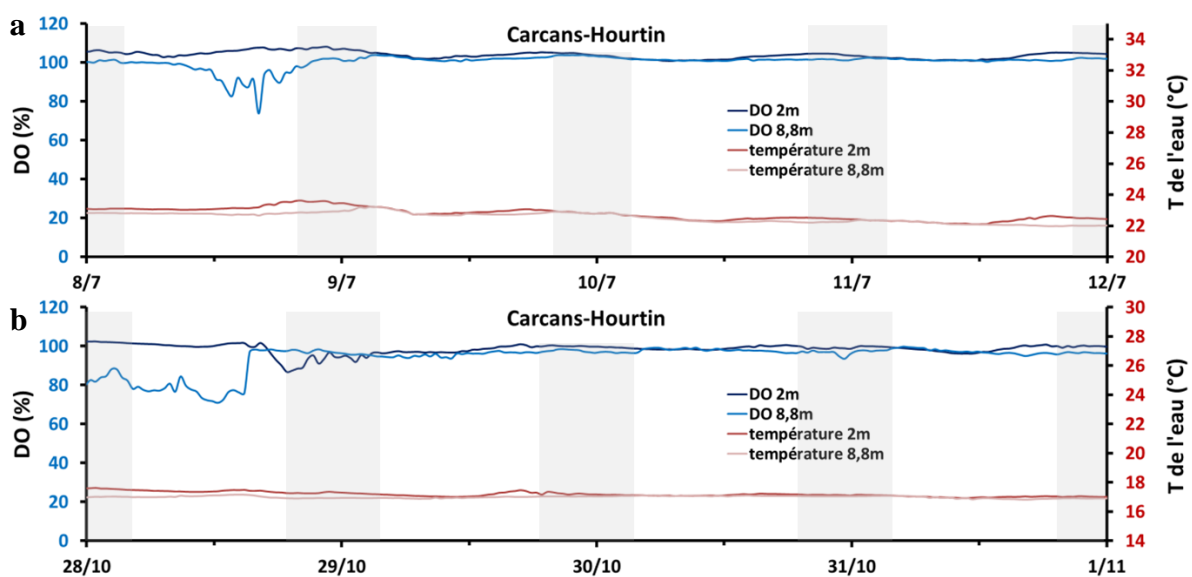


Figure 5. 3 : Dynamique de l'oxygène et de la température à la surface et au fond de la zone la plus profonde du lac de Carcans-Hourtin (a) du 8 au 12 Juillet 2014 et (b) du 28 octobre au 1 novembre 2014.

iii. Dynamique de l'oxygène dans l'hypolimnion

En période stratifiée, les eaux de fond de Carcans-Hourtin s'appauvrissent lentement en oxygène dissous. La stratification n'est toutefois pas assez prolongée pour atteindre l'anoxie. Le gradient de diminution d'oxygène montre qu'il aurait fallu pour cela 22 jours de

stratification stable en juillet 2014 et 15 en septembre 2014 (Figure 5.1). En avril 2015, 10 jours de stratification stable permettent d'atteindre une saturation de 40%.

Pour Lacanau, les gradients sont plus forts. Ainsi, si les eaux de surface perdent de l'oxygène la nuit en raison de l'arrêt de la photosynthèse et de la prédominance de la respiration, la perte en oxygène est plus marquée en profondeur. Le 8 septembre 2014 par exemple, l'écart de saturation entre le jour et la nuit est de 20% en surface, alors qu'il est de 40% au fond (Figure 5.1).

Les eaux de fond de Lacanau enregistrent les oscillations jour-nuit visibles en surface, ce qui suggère l'existence d'une activité photosynthétique à la profondeur de l'optode (5,5 m).

Les chroniques d'oxygène montrent aussi des variations sur une période plus courte que 24 h. A Lacanau par exemple, des variations rapides d'oxygène dissous des eaux de fond sont visibles du 15 au 30 juillet 2014, avec une fréquence de 5 à 12h (Figure 5.4). Des phénomènes de mélange liés à la température et au vent sont probablement responsables de ces variations. Du fait de ces mélanges ponctuels, il est difficile d'estimer un gradient de consommation d'oxygène pour le lac de Lacanau. En lissant les chroniques, il est possible d'estimer la durée théorique nécessaire à la mise en place d'eaux de fond anoxiques : il aurait ainsi fallu 14 jours en juillet 2014 et seulement 2 jours en septembre et octobre 2014 (Figure 5.1). Pour ces dernières dates, il est toutefois peu probable qu'une anoxie pérenne s'installe car les phénomènes physiques et la photosynthèse font varier très rapidement les concentrations en oxygène (variation de 80% en quelques heures).

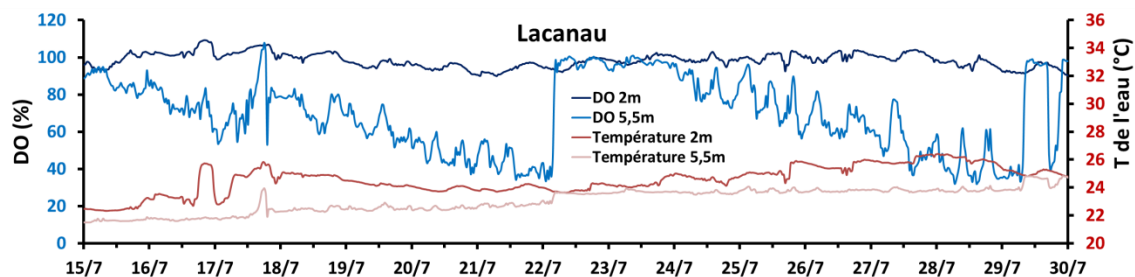


Figure 5. 4 : Dynamique de l'oxygène et de la température à la surface et au fond de la zone la plus profonde du lac de Lacanau du 15 au 30 juillet 2014.

Durant les périodes de stratification de l'été 2014, les eaux de fond sont à 22°C. A une telle température, une saturation en oxygène de 100% correspond à une concentration en DO de 272 μM (Ramsing et Gundersen, 2011). Les gradients de décroissance de l'oxygène dissous observés sur les enregistrements de saturation en oxygène fournis par les optodes correspondent à une consommation d' O_2 de 12 et 19 $\text{mmol m}^{-3} \text{j}^{-1}$ lors des épisodes de stratification de juillet 2014 et de 18 et 136 $\text{mmol m}^{-3} \text{j}^{-1}$ d'août à octobre pour Carcans-Hourtin et Lacanau respectivement.

iv. Respiration benthique : impact du sédiment

Les eaux profondes sont affectées par des baisses de la teneur en oxygène dissous lorsqu'elles deviennent isolées. Or, ces eaux sont au contact direct des vases organiques. Siège d'une intense minéralisation de la matière organique, ces vases peuvent contribuer à la consommation de l'oxygène dans les eaux de fond.

La consommation benthique d'oxygène a été mesurée directement dans ces sédiments au début de novembre 2015. Elle est en moyenne de 9,9 $\text{mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ pour les vases de Carcans-Hourtin. Ce chiffre est très similaire à la consommation d'oxygène dans les eaux de fond,

estimée à partir des mesures d'optodes. Ceci suggère que la respiration benthique, i.e. dans les sédiments, contribue pour une large part à la baisse de l'oxygène dans les eaux de fond.

A Lacanau, la consommation benthique d'oxygène mesurée en novembre est en moyenne de $24,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour les vases en contact avec les eaux profondes, soit une valeur plus de deux fois supérieure à celle des vases de Carcans-Hourtin. Les processus de respiration semblent en effet plus intenses à Lacanau, comme le suggèrent les variations journalières très rapides de l'oxygène des eaux de surface, en particulier en août et septembre. Ces baisses rapides de la concentration en oxygène dans la colonne d'eau se traduisent par des taux de respiration allant de 72 à $163 \text{ mmol m}^{-3} \text{ j}^{-1}$. Ces fortes valeurs traduisent une forte intensité des processus de respiration dans la colonne d'eau, processus pouvant entraîner des épisodes d'hypoxie dans les eaux de fond, comme observé en septembre 2014. Toutefois, la faible profondeur de ce lac empêche l'installation de conditions stratifiées stables à long terme.

Dans les deux lacs, la consommation benthique d'oxygène représente une part importante de la baisse des saturations en oxygène des eaux de fond. Toutefois, les contributions exactes de la respiration benthique et de la respiration pélagique sont difficiles à estimer.

En effet, la mesure directe de la consommation benthique d'oxygène n'ayant été réalisée qu'une seule fois, il est délicat d'établir un lien direct entre le sédiment et les eaux de fond. La valeur de respiration benthique obtenue correspond cependant à une période où les eaux de fond montrent une température proche de la température moyenne annuelle : la valeur obtenue indique donc probablement un ordre de grandeur représentatif des processus à l'œuvre dans les sédiments des lacs médocains, même si des variations saisonnières existent assurément.

Ainsi, les eaux de fond étant plus chaudes en été, la respiration benthique est alors probablement plus intense. Selon la loi classique de l'augmentation du métabolisme biologique avec la température (dans une gamme située entre 10 et 25°C ; Brown et al., 2004), avec un Q_{10} de 2 (i.e., un doublement du métabolisme pour une augmentation de 10°C), la respiration benthique devrait être deux fois supérieure en juillet-août par rapport à la mesure de novembre.

D'autre part, une erreur existe sur la quantité totale d'oxygène consommée dans la colonne d'eau : les données d'optode correspondent à une mesure locale, à une profondeur donnée sur une station, et ne permettent pas de connaître l'étendue et l'épaisseur de la tranche d'eau de fond affectée par la baisse en oxygène. Pour des lacs peu profonds dont la stratification est très instable, des profils de température et d'oxygène de haute résolution sont nécessaire au calcul des flux d'oxygène et de carbone (Staehr et al., 2010). Le volume total d'eau soumis à la stratification thermique et redox n'est donc pas connu. Ainsi, à Carcans-Hourtin, pour une épaisseur moyenne de la masse d'eau isolée de 1 ou 2 mètres, la consommation benthique explique la totalité de la diminution de l'oxygène des eaux de fond.

Malgré ces incertitudes, la contribution du sédiment à la consommation d'oxygène dans les eaux de fond est donc importante. Ce n'est toutefois pas le seul processus existant : la respiration pélagique peut également représenter une part significative de la consommation d'oxygène dans la colonne d'eau. L'intensité de ce processus peut être quantifiée à partir des variations observées dans les eaux de surface, en particulier la diminution nocturne de la concentration en O_2 .

Durant la période estivale, les nuits durent entre 8 et 9 h et les baisses sont de 3 à 10 % de la saturation en oxygène à Carcans-Hourtin. A partir des données précises acquises par les optodes, le taux de respiration pélagique est estimé entre 22 et $73 \text{ mmol m}^{-3} \text{ j}^{-1}$. Tout comme la respiration benthique, la respiration pélagique peut donc également expliquer 100% de la consommation d'oxygène des eaux de fond.

Les eaux profondes des deux lacs étudiés présentent donc des consommations d'oxygène résultant d'une combinaison complexe entre l'hydrodynamisme et les processus de respiration pélagique et benthique. Le lac de Lacanau peut connaître au cours d'un été de nombreuses périodes courtes d'anoxie, alors que le lac de Carcans-Hourtin peut connaître une stratification plus stable, avec une anoxie possible des eaux de fond au-delà de 2 à 3 semaines de conditions météorologiques favorables (fortes chaleurs, faible vent).

Les échantillonnages mensuels des lacs ont permis de visiter régulièrement les sites d'installation des optodes. Cependant, les périodes de forte stratification de l'été 2014 n'ont pas été échantillonnées, les dates de prélèvements (définies *a priori*) ne correspondant à ces périodes clés. Toutefois, pour Carcans-Hourtin, les prélèvements des 24 juin 2014, 9 mars 2015 et 16 avril 2016 sont effectués lors de périodes de stratification, cette dernière étant visible via les mesures discrètes de température et d'oxygène dissous. Les composés chimiques redox montrent alors peu de variations entre la surface et le fond, excepté un écart significatif dans les valeurs de concentration d'ammonium. Elles sont en effet systématiquement plus fortes en profondeur, dans la zone appauvrie en O₂.

b. Détermination de la pCO₂ des eaux lacustres et analyse de sa dynamique

i. Validation de la méthode de calcul de la pCO₂

En absence de mesure directe de la pCO₂ des eaux lacustres, des méthodes de calcul permettent d'estimer ce paramètre à partir de données plus faciles à mesurer. La plus répandue consiste à utiliser le couple pH-Talk. Toutefois, des travaux récents (Abril et al., 2015) montrent que ce calcul est potentiellement faussé pour des pH inférieurs à 7 et de faibles alcalinités (inférieures à 1 meq/L), en raison de la part importante que peut représenter l'alcalinité organique. L'alcalinité organique est issue de la présence d'anions organiques dans le milieu. Dans ce cas, le calcul basé sur le couple pH-DIC, plus robuste, est utilisé afin de déterminer la pCO₂ (Aberg et Wallin, 2014; Raymond et al., 1997). Toutefois, en raison d'une plus grande simplicité logistique des mesures, l'utilisation du couple pH et d'alcalinité a été privilégiée afin de déterminer la pCO₂ des eaux dans notre étude. Des mesures de DIC ont cependant été réalisées ponctuellement afin de valider cette approche pour notre système (annexe 1 et 2). Les calculs de pCO₂ ont été réalisés à partir d'une macro développée sous Excel (CO2sys©).

La comparaison entre les deux méthodes de calcul montre que le couple pH-Talk surestime largement la pCO₂ pour les valeurs élevées mesurées dans les crastes (Figure 5.5). En effet, les conditions de pH et d'alcalinité sont alors dans la gamme de valeurs identifiée « à risque » dans la littérature (Abril et al., 2015). Dans cette situation, la définition d'une alcalinité strictement inorganique ne s'applique pas.

En revanche, la comparaison des deux méthodes de calcul montre que l'utilisation du couple pH-Talk est valable pour les eaux des lacs, les points correspondants suivant la droite 1:1 (Figure 5.5). Pour ces eaux, il est donc possible de considérer comme strictement inorganique l'alcalinité, utilisée alors pour calculer la pCO₂ de la colonne d'eau. En raison de l'homogénéité de la colonne d'eau durant les périodes échantillonnées (différentes des périodes de stratification), les valeurs moyennes de la colonne d'eau peuvent être utilisées.

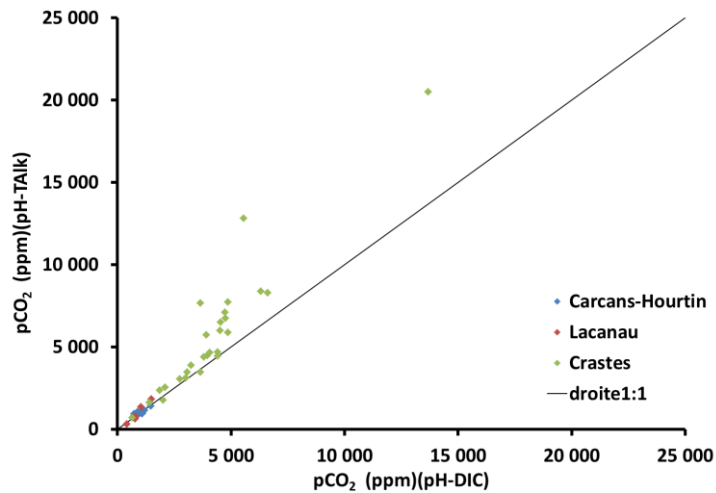


Figure 5. 5 : Comparaison entre la pCO_2 calculée à partir du couple pH-DIC et la pCO_2 calculée à partir du couple pH-Talk dans les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin et les crastes.

ii. Dynamique de la pCO_2 dans les lacs médocains

Les valeurs de pCO_2 sont déterminées à partir des valeurs moyennes de pH et de Talk du suivi mensuel des lacs. Elles ne tiennent donc pas compte d'évènements ponctuels tels que vus sur les mesures en continu des teneurs en oxygène dissous obtenues avec les optodes. Les valeurs de pCO_2 présentées ici représentent donc la dynamique moyenne de la colonne d'eau.

Comme décrit dans le chapitre 3, les valeurs d'alcalinité et de pH du lac de Lacanau sont plus faibles que celles du lac de Carcans-Hourtin. Les pCO_2 du lac de Carcans-Hourtin ne dépassent pas les 1000 ppm alors que celles du lac de Lacanau peuvent atteindre 1500 ppm (Figure 5.6). Les pCO_2 sont donc plus élevées dans le lac de Lacanau, sauf à la fin de l'année 2014 et entre avril et juillet 2015, où elles sont identiques à celles de Carcans-Hourtin.

La pCO_2 à l'équilibre avec l'atmosphère est d'environ 400 ppmv : les eaux des lacs sont sursaturées, excepté en été où les valeurs sont proches de l'équilibre (Figure 5.6). Les valeurs maximales de pCO_2 sont observées durant les périodes hivernales (Figure 5.6). Ces fortes valeurs peuvent être mises en relation avec les apports par les crastes, qui possèdent des valeurs de pCO_2 très élevées, pouvant dépasser 5000 ppm (Figure 5.5).

En hiver 2014, l'augmentation des pCO_2 dans les eaux lacustres est synchrone avec la survenue de la crue massive de février 2014, soulignant le rôle des apports du bassin versant. En revanche, la ré-augmentation des teneurs à la fin de l'été 2014 a lieu au cœur de la période d'étiage, et les pCO_2 sont maximales durant le mois décembre à Carcans-Hourtin et mars à Lacanau. A l'amorce de cette période, les flux superficiels provenant des crastes sont négligeables et ne reprennent vraiment qu'en janvier 2015 (Figure 4.2, page 202). L'occurrence de fortes valeurs de pCO_2 en hiver 2015 est donc liée à la reprise des apports par les rivières mais pas uniquement, l'augmentation de la pCO_2 en fin d'été et automne 2015 étant probablement gouvernée par les processus métaboliques.

En effet, la respiration de la matière organique produit du CO_2 tandis que la production primaire en pompe : l'équilibre (ou le déséquilibre) entre ces deux processus impacte donc directement la pCO_2 des eaux. Ainsi, la diminution de la pCO_2 au printemps (période d'apports par les rivières) traduit un pompage du CO_2 par une production primaire intense. En fin d'été, alors que les crastes coulent pas ou peu, la pCO_2 lacustre augmente, traduisant une respiration efficace de la matière organique, probablement amplifiée par l'augmentation des températures et l'arrivée de matière organique labile issue de la production primaire. La prédominance de la respiration vis-à-vis de la production primaire en fin d'été est un phénomène souvent décrit dans les lacs (e.g. Staehr et al., 2010).

Enfin, l'amplitude de variation annuelle de la $p\text{CO}_2$ est plus forte à Lacanau, traduisant des processus métaboliques plus intenses, comme suggéré par l'analyse des chroniques de l'oxygène dissous.

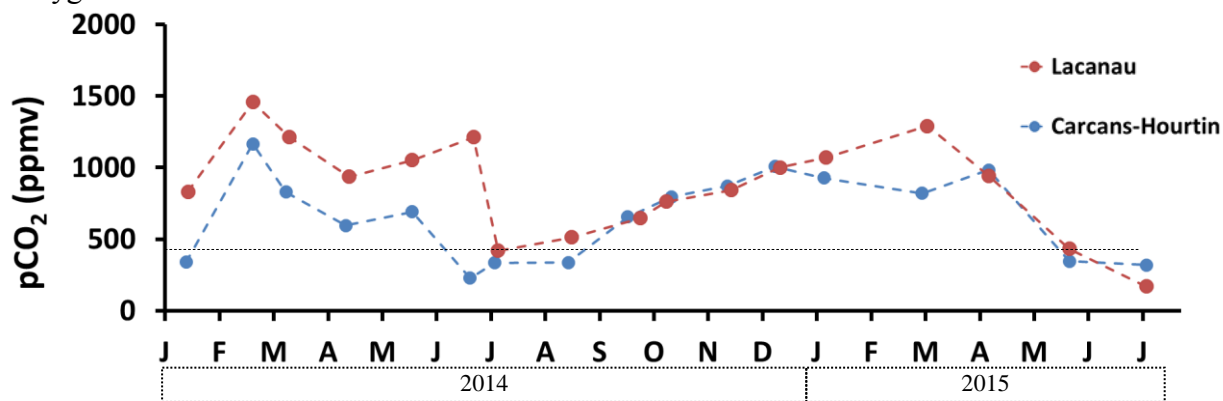


Figure 5. 6 : Chroniques des moyennes mensuelles de la $p\text{CO}_2$ calculée à partir du couple pH-Talk pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin de janvier 2014 à juillet 2015. Le trait en pointillé noir représente la concentration atmosphérique (400 ppmv).

c. Signature isotopique du carbone inorganique dissous dans les lacs

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC sont comprises entre -9 et -2‰ à Lacanau et -5 et -1‰ à Carcans-Hourtin (Figure 5.7). Bien que similaires, les valeurs sont toutefois toujours plus faibles à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin (Figure 5.7). Les valeurs sont minimales à la fin de l'hiver et maximales à la fin de l'été.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC sont influencées par plusieurs paramètres :

- Le contact avec l'atmosphère : le CO_2 atmosphérique possède une signature isotopique de -7,5 ‰ (Mook et al., 1974). Le CO_2 dissous à l'équilibre avec l'atmosphère possède une valeur proche de la valeur atmosphérique, à environ -9 ‰ (Zhang et al., 1995), alors que le bicarbonate dissous à l'équilibre a une valeur proche de 0‰ (Mook et al., 1974). Le dégazage du CO_2 de la colonne d'eau vers l'atmosphère se traduit par un alourdissement du $\delta^{13}\text{C}$ du DIC : en effet, le $^{12}\text{CO}_2$, plus léger, dégaze plus rapidement.
- La fixation du carbone par la biosphère aquatique : elle se traduit par une augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ du DIC car les organismes photosynthétiques assimilent préférentiellement l'isotope léger du carbone (Clark et Fritz, 1997 ; Finlay, 2003 ; Parker et al., 2005). Les eaux environnantes s'enrichissent alors en ^{13}C .
- La respiration de la matière organique : elle se traduit par une diminution du rapport isotopique, les organismes respirant préférentiellement du carbone léger, ce qui produit du DIC riche en ^{12}C .
- Le mélange avec d'autres masses d'eaux : dans le cas des lacs médocains, les apports par les rivières ont une signature négative et similaire pour les bassins versants des deux lacs, avec des signatures moyennes pondérées des crastes de -19.9‰ à Carcans-Hourtin et -20.3‰ à Lacanau (Figure 73). Le lac de Lacanau reçoit aussi les eaux du lac de Carcans-Hourtin, ce qui correspond approximativement à la moitié de ses entrées (Chapitre 4). Les eaux provenant du canal ont un $\delta^{13}\text{C}$ plus faible que celui des crastes (entre -6 et -7,35 ‰) (chapitre 3).

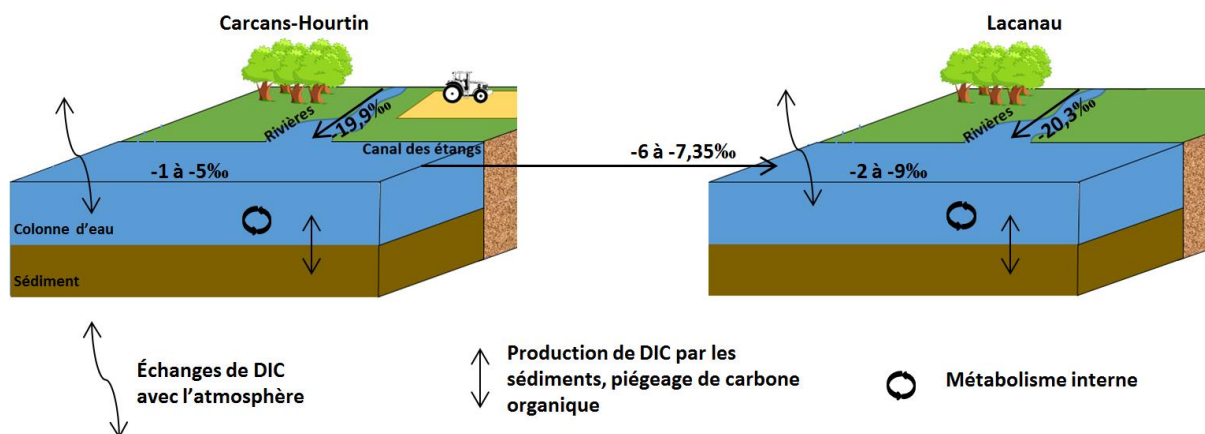


Figure 5. 7 : Représentation schématique des signatures isotopiques du carbone inorganique dissous sur le bassin versant des lacs médocains et des processus affectant sa signature dans la colonne d'eau.

L'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ du DIC suit la même tendance générale que l'alcalinité, et donc indirectement des concentrations en DIC (Figure 5.8). Toutefois, l'origine du DIC impacte également les valeurs isotopiques obtenues.

Ainsi, les faibles valeurs de février 2014 peuvent être liées soit à des processus de respiration soit à un apport de DIC par les crastes. Les données d'oxygène dissous (chapitre 3) montrent que les processus de respiration sont peu intenses à cette période de l'année. En revanche, les eaux du lac de Lacanau sont alors renouvelées rapidement (environ un mois) en raison du fort débit du canal et des crastes (chapitre 4). Cet apport d'eaux contenant du DIC isotopiquement différent (négatif) explique le minimum de valeurs observé à Lacanau. De même, les forts apports par les crastes à Carcans-Hourtin correspondent à des valeurs faibles de $\delta^{13}\text{C}$ du DIC. Cette baisse hivernale du rapport isotopique est toutefois plus marquée à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin, alors que les deux lacs enregistrent la même baisse des concentrations en DIC (-100 μM entre janvier et avril ; Figure 5.8). Le grand volume du lac de Carcans-Hourtin peut alors atténuer l'effet du mélange entre les eaux lacustres et les eaux des crastes, résultant en un héritage plus fort des processus internes au lac sur le rapport isotopique du DIC. De plus, la nature du DIC présent dans les eaux lacustres peut également jouer un rôle dans la variation du rapport isotopique : en effet, le DIC produit par respiration dans les eaux lacustres lors des périodes estivales est majoritairement sous forme de carbonates et bicarbonates. Ainsi, les pCO_2 de 500 ppm observées durant ces périodes ne correspondent qu'à 20 μM de CO_2 parmi les 400 et 500 μM de DIC. Le restant du DIC correspond à l'alcalinité, qui est présente à long terme dans les eaux (pas de dégazage rapide comme pour le CO_2) et dont un bilan est présenté dans la deuxième partie de ce chapitre.

En février 2014, la signature du DIC est ainsi majoritairement influencée par les apports du bassin versant, mais les valeurs des lacs sont toutefois beaucoup moins négatives que celles des crastes. Outre l'effet de dilution dû aux grands volumes des lacs, ceci est probablement également lié au dégazage du CO_2 lorsque les eaux chargées des crastes arrivent dans le lac (Polsenaere et Abril, 2012). Les différences de pCO_2 entre les lacs (<1500 ppm) et les crastes (>3000 ppm en hiver) suggèrent en effet que ce dégazage est efficace. Les travaux récents de la thèse de Loris Deirmendjian (2016) montrent ainsi pour le bassin versant de la Leyre que les affluents de la taille des crastes des lacs médocains perdent en quelques heures une part importante de leur CO_2 dissous au niveau de la confluence avec le cours d'eau principal.

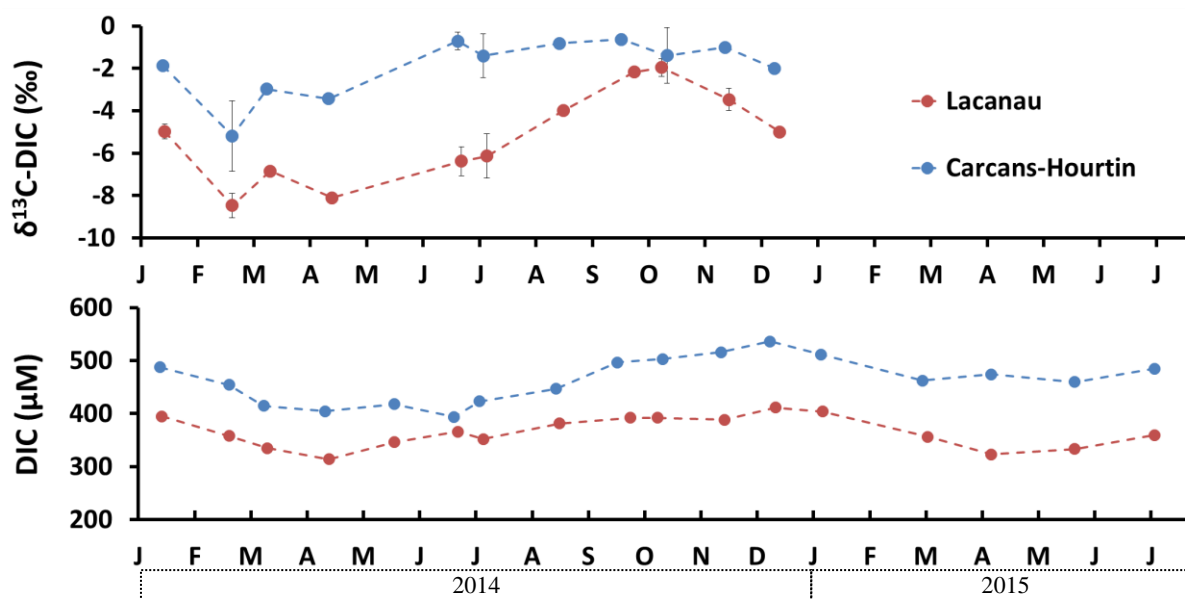


Figure 5. 8 : Chroniques des moyennes mensuelles des valeurs de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ et de DIC pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin de janvier 2014 à juillet 2015. Le DIC est calculé à partir du couple pH-Talk.

Au printemps et en été est observé un alourdissement du $\delta^{13}\text{C}$ du DIC, qui s'accompagne d'une diminution de la pCO_2 : cela correspond au pompage du carbone ($^{12}\text{CO}_2$) par la production primaire (Bade et al., 2004; Carignan et al., 2000; Hanson et al., 2003; Herczeg et Fairbanks, 1987; Hollander et McKenzie, 1991; Prairie et al., 2002a; Wang et Veizer, 2000). A partir de la fin de l'été, les concentrations en pCO_2 augmentent (Figure 5.8), traduisant une activité hétérotrophe plus importante. Cette production de CO_2 métabolique devrait en théorie se traduire par une baisse du $\delta^{13}\text{C}$ du DIC. Or, les valeurs continuent à s'alourdir pour tendre vers 0‰, i.e. la valeur isotopique du bicarbonate à l'équilibre avec l'atmosphère. En effet, pour les valeurs de pH mesurées dans les lacs médocains, le bicarbonate est l'espèce majeure du DIC (Stumm et Morgan, 1996) : le rééquilibrage isotopique avec l'atmosphère impacterait donc plus fortement la signature isotopique du DIC des lacs que les processus métaboliques. La diminution du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ lié à la respiration est surtout observée dans les hypolimnions des lacs stratifiés (Jonsson et al., 2001; Miyajima et al., 1997; Quay et al., 1986). Là, les eaux sont isolées des échanges avec l'atmosphère et le fractionnement du carbone par le dégazage est absent. Les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin ne connaissent pas d'épisodes de stratification suffisamment marqués, si bien que les échanges avec l'atmosphère sont importants et modifient la signature isotopique du DIC.

d. Carbone organique particulaire et dissous

i. Dynamique du POC et du DOC dans les lacs médocains

Le DOC représente 90% des flux de carbone organique provenant du bassin versant des lacs étudiés, alors que le POC ne représente que 10 % de ces flux.

Ainsi, la concentration en POC mesurée dans les canaux à la sortie des lacs varie entre 0,5 et 2,6 mg/L (19,3 à 54% des MES) à Lacanau et entre 0,4 et 2,4 mg/L (24 à 60% des MES) à Carcans-Hourtin (Figure 5.9). Les plus fortes teneurs correspondent à la période estivale et non aux périodes de forts apports par les crastes et canaux : la majeure partie du POC est donc endogène, probablement issu du phytoplancton présent dans les lacs.

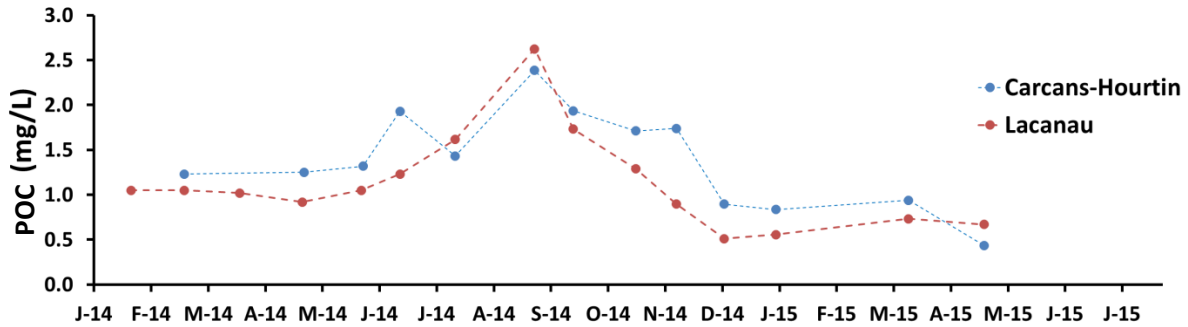


Figure 5. 9 : Concentrations en POC mesurées à la sortie des deux lacs médocains de janvier 2014 à juillet 2015.

Les concentrations moyennes en DOC des lacs sont en revanche plus élevées, avec des valeurs comprises entre 15 et 20 mg/l à Carcans-Hourtin (soit 1250 à 1670 μM) et 11 à 18 mg/l à Lacanau (soit 920 à 1500 μM) (Chapitre 3, Figure 3.27, page 117). Les concentrations en DOC ne montrent pas de dynamique saisonnière mais plutôt une diminution régulière des concentrations tout au long de la période de suivi.

Concernant les apports externes, les crastes présentent des moyennes pondérées légèrement supérieures sur le bassin versant de Carcans-Hourtin (11,1 mg/l) par rapport à celui de Lacanau (9 mg/l). Toutefois, le lac de Lacanau reçoit des eaux enrichies en DOC (entre 15 et 20 mg/l) provenant de Carcans-Hourtin par le canal. Les eaux souterraines ne sont pas suffisamment riches en DOC et les flux ne sont pas assez forts pour avoir un impact significatif sur les eaux lacustres.

Le calcul du bilan de masse du DOC à partir des flux arrivant du bassin versant et sortant par les écluses correspond plutôt bien aux stocks calculés à partir des mesures directes du DOC dans la colonne d'eau des lacs (Figure 5.10).

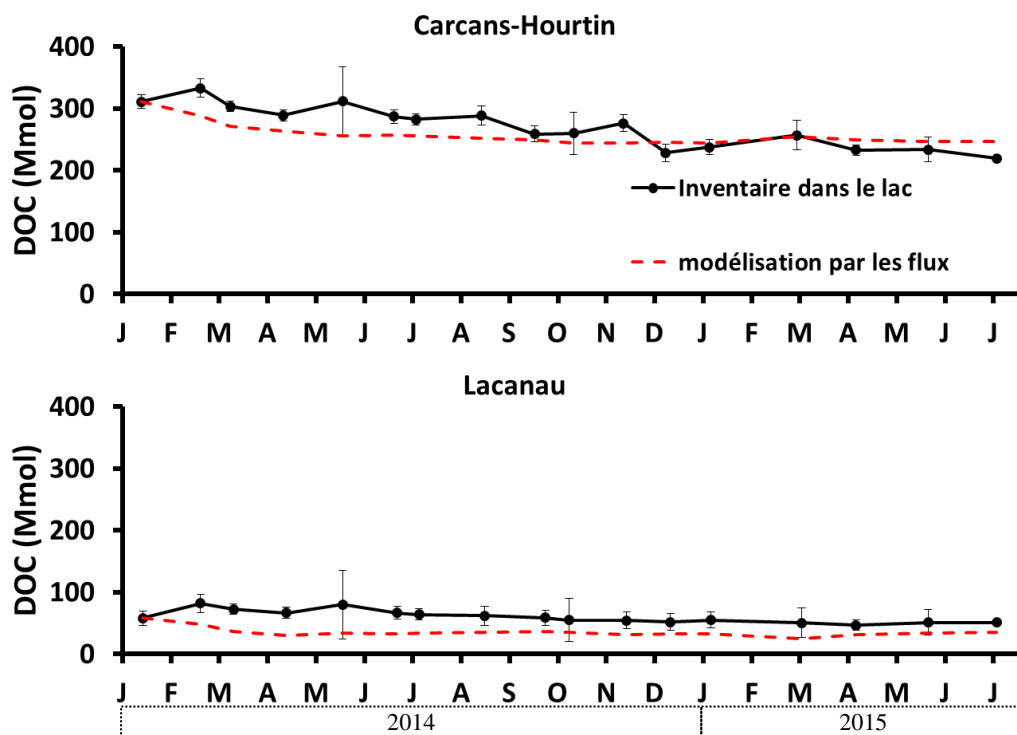


Figure 5. 10 : Inventaire du DOC dans les deux lacs et simulations des inventaires de DOC dans les deux lacs à partir des flux superficiels.

Les stocks mesurés dans les deux lacs sont toutefois légèrement plus élevés que les stocks modélisés à partir des flux. Ceci suggère qu'une source endogène de DOC existe dans les lacs. Les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles des sédiments ne montrent pas de gradient de DOC (chapitre 3, Figure 3.65, page 181 à 186) : le sédiment ne semble donc pas être une source de DOC. La production de DOC endogène a donc lieu dans la colonne d'eau, probablement en lien avec l'activité des micro-organismes (exsudation, diffusion des métabolites phytoplanctoniques, dissolution des pelotes fécales zooplanctoniques, lyse virale, etc.) (Baines et Pace, 1991; Cole et al., 1982).

ii. Nature du DOC - Impact sur les processus hétérotrophes

La présence de carbone organique dans la colonne d'eau peut stimuler de manière significative le développement de la biomasse bactérienne et donc l'activité hétérotrophe des lacs (Cole et al., 2001; Del Giorgio et al., 1999; Hanson et al., 2004, 2003; Jansson et al., 2000; Jonsson et al., 2003, 2001; Prairie et al., 2002a; Sobek et al., 2003; Pace et al., 2004). Ce phénomène est particulièrement intense dans les lacs humiques boréaux, où de fortes teneurs en DOC sont mesurées (Algesten et al., 2004; Ask et al., 2012; Hessen, 1992; Jones et al., 1988; Jonsson et al., 2001; Pinho et al., 2016; Sobek et al., 2005; Tranvik, 1988).

La faible variation temporelle des stocks de DOC dans les lacs médocains suggère que le DOC a un temps de résidence important dans les lacs, et donc qu'il est majoritairement réfractaire. Le DOC interviendrait ainsi peu dans les processus de respiration observés dans les eaux des lacs médocains. Ce phénomène existe dans d'autres systèmes lacustres, marqués par l'absence de corrélation entre les teneurs en DOC (2 à 6 mg/L) et les taux de respiration (Carignan et al., 2000 ; Prairie et al., 2002).

Afin de tester la labilité du DOC présent dans notre système d'étude, des incubations sont réalisées sur des eaux de rivière, de nappe et des lacs. Les échantillons filtrés, contenus dans des flacons en verre de 250 mL préalablement nettoyés, sont placés en extérieur afin de subir les mêmes variations thermiques journalières qu'*in situ* (6,2 à 14,5°C). Pour chaque échantillon, un aliquot est exposé à la lumière du jour, tandis qu'un deuxième flacon est protégé de la lumière. Des prélèvements journaliers sont réalisés durant toute la période d'incubation, du 7 au 27 mars 2015. Quelles que soient les conditions (obscurité/lumière) et la provenance des échantillons (rivières, nappe, lac), les concentrations en DOC restent stables durant les 20 jours d'expérimentations, confirmant la faible labilité de ce réservoir de matière organique. Si on considère une minéralisation annuelle de 10% de la quantité de DOC dans les lacs, ceci représenterait une production de CO₂ de moins de 1 µM par jour, soit une part insignifiante de ce qui a été estimé de la minéralisation à partir des chroniques de l'oxygène dissous.

iii. Dynamique du POC - impact des processus autotrophes

Les concentrations en POC des eaux lacustres, présentées précédemment, montrent un maximum en période estivale, suggérant une origine autochtone et non un apport par les crastes. Afin de tester cette hypothèse, nos données sont confrontées aux données de chlorophylle-a, phéopigments et biomasse algale obtenues par l'IRSTEA pour l'Agence de l'eau Adour-Garonne et présentées dans le rapport Laplace-Treytoure et Moreira (2016) (Figure 5.11).

Les teneurs en chl-a sont directement associées au développement du phytoplancton dans la colonne d'eau des lacs. Les valeurs sont maximales durant les périodes printanières et estivales (de mai à novembre ; jusqu'à 15 µg/l à Carcans-Hourtin et Lacanau) et minimales durant les périodes hivernales (de décembre à avril) (Figure 5.11). Les eaux des deux lacs suivent la même évolution, avec toutefois des teneurs hivernales légèrement plus élevées à

Lacanau. En été 2014, les eaux de Carcans-Hourtin sont plus riches en chl-a que celles de Lacanau, contrairement à l'été 2015 (Figure 5.11).

Ces concentrations en chl-a correspondent à la gamme de valeurs observées dans un grand nombre de lacs peu profonds et humiques européens (moyenne de 10 $\mu\text{g/l}$; Phillips et al., 2008).

La biomasse algale, calculée à partir des comptages réalisés sur le phytoplancton, montre une tendance annuelle similaire à l'évolution des teneurs en chl-a, confirmant l'occurrence de blooms phytoplanctoniques de mai à octobre. Cette période correspond aux plus fortes valeurs des concentrations en POC dans les eaux du lac (juin à octobre), renforçant l'hypothèse d'une production de POC d'origine phytoplanctonique.

Toutefois, quelques différences sont observées entre les deux lacs : ainsi, durant l'été 2014, la biomasse algale est plus forte à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin, alors que les concentrations en chl-a sont plus élevées à Carcans-Hourtin (Figure 5.11).

Les teneurs en phéopigments sont comprises entre 0 et 2 $\mu\text{g/L}$, avec une évolution temporelle similaire à celle des teneurs en chl-a pour le lac de Lacanau. Les valeurs sont plus bruitées pour Carcans-Hourtin (Figure 5.11). Les phéopigments sont des composés issus de la dégradation de la chl-a (de Junet et al., 2009; Lemaire et al., 2002) : leur présence montre donc qu'une partie de la matière organique en suspension dans l'eau est du matériel dégradé. Toutefois, durant la période productive, les phéopigments représentent moins de 20% des chloropigments : une grande partie du matériel organique, i.e. du POC, est frais.

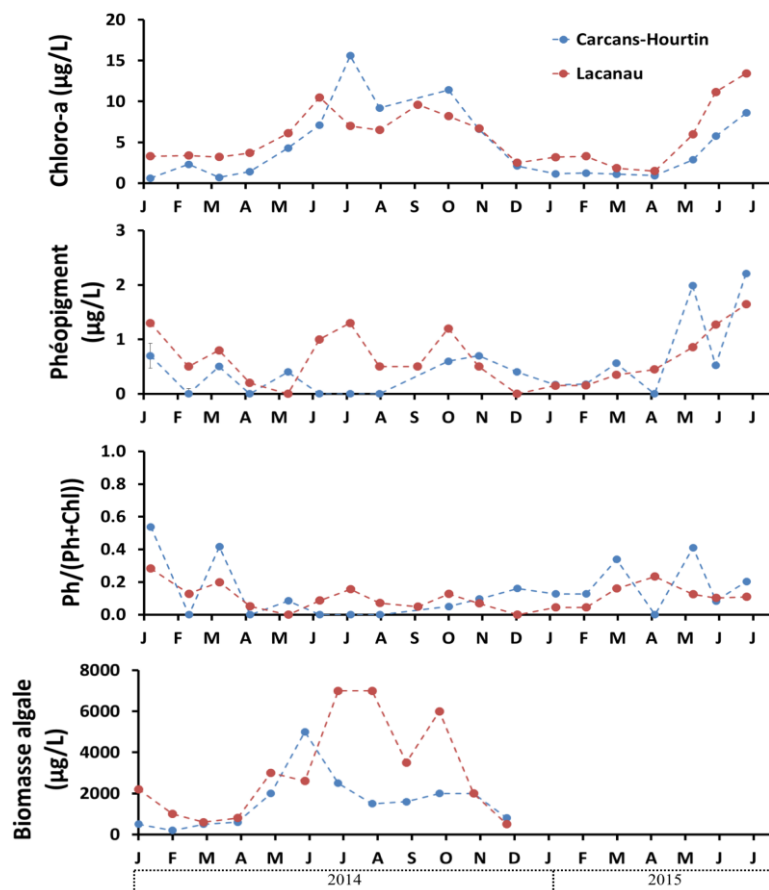


Figure 5. 11 : Chroniques des concentrations en chlorophylle-a, phéopigments, proportion de phéopigments par rapport à la somme des pigments et biomasse algale calculée pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015 (Laplace-Treyture et Moreira, 2016).

2. Dynamique de l'oxygène et du carbone dans les sédiments

Contrairement aux flux d'oxygène, mesurés ex situ par microélectrodes, les flux benthiques de CO₂ n'ont pas été mesurés directement. Ils peuvent toutefois être déduits des autres paramètres mesurés dans les sédiments, qui permettent de quantifier les processus diagénétiques de minéralisation de la matière organique.

Nous avons vu que la profondeur de pénétration de l'oxygène est très faible dans les sédiments vaseux et sableux. Elle est inférieure à 1 cm dans les vases et 2 cm dans les sables. Les processus de respiration anaérobie sont donc importants dans ces sédiments. La diminution des concentrations en composés oxydés (nitrate ou sulfate par exemple) et l'augmentation en profondeur des composés réduits issus de la dégradation de la matière organique (ammonium, DIP, fer et manganèse dissous entre autres) sont autant de témoignages des processus anaérobies.

a. Consommation benthique d'oxygène

L'oxygène présent dans les premiers millimètres ou centimètres des sédiments est consommé par (1) les processus de respiration aérobie et (2) les processus d'oxydation des composés réduits issus des processus anaérobies et qui diffusent vers l'interface eau-sédiment (Canfield et al., 1993).

Dans le cas des lacs médocains, les mesures de flux benthiques réalisées en automne 2015 révèlent que la somme des flux des composés réduits est très inférieure aux flux d'oxygène (Chapitre 3, Tableau 3.10, page 196) ; cela suggère que la majeure partie de la consommation benthique d'oxygène correspond à la respiration aérobie et non à l'oxydation des composés réduits.

Par exemple, dans les vases organiques du lac de Lacanau, le flux entrant d'oxygène dissous est de 24500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$, tandis que l'ammonium, qui représente le flux réduit le plus important, présente un flux de 583 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$. Deux oxygènes étant nécessaires pour nitrifier totalement l'ammonium, ce processus correspond à une consommation d'oxygène de 1166 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$, soit une faible part de la respiration benthique totale.

De plus, la tranche superficielle oxique des sédiments étant très fine, certains composés réduits ne sont pas complètement oxydés avant leur diffusion dans la colonne d'eau : la consommation d'oxygène utilisée pour leur oxydation est donc d'autant plus faible. Ainsi, l'absence de pic de nitrate dans la zone oxique des sédiments montre que l'ammonium n'est pas totalement nitrifié dans le sédiment superficiel.

Au final, la consommation benthique d'oxygène est essentiellement due à la respiration aérobie de la matière organique et se traduit par une production de CO₂ dans le sédiment.

Les trois sites étudiés en novembre 2015 dans le lac de Lacanau montrent des consommations d'oxygène comprises entre 13,3 et 40 $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{j}$, alors que les valeurs sont de 1,2 à 9,9 $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{j}$ pour les sites de Carcans-Hourtin. La respiration benthique aérobie est donc beaucoup plus forte à Lacanau. Les moyennes pondérées, obtenues en prenant en compte les surfaces de chaque formation sédimentaire (sable, vase, mélange), sont de 2850 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ à Carcans-Hourtin et de 16255 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{j}$ à Lacanau. La respiration benthique aérobie du lac de Lacanau est ainsi 5 à 6 fois supérieure à celle du lac de Carcans-Hourtin, ce qui est probablement lié à la plus grande quantité de matière organique dégradable dans les sédiments de Lacanau. Les teneurs en POC ne sont toutefois pas supérieures dans le lac de Lacanau (20%) par rapport au lac de Carcans-Hourtin (30%). La labilité de la matière organique n'a pas été étudiée.

b. Production benthique de CO₂

La production de CO₂ par la minéralisation aérobie de la matière organique s'effectue avec un rapport stœchiométrique proche de 1 entre l'oxygène consommé et le CO₂ produit. Les flux benthiques d'oxygène, essentiellement liés à la respiration aérobie, correspondent donc à un flux de CO₂ vers la colonne d'eau. En admettant une surestimation liée à la consommation d'oxygène par la réduction des produits réduits, le flux benthique de CO₂ lié à la respiration aérobie est donc d'environ 2500 μmol/m²/j à Carcans-Hourtin et 15000 μmol/m²/j à Lacanau. A ce flux de CO₂ issu de la respiration aérobie s'ajoute le CO₂ produit par les autres processus benthiques de respiration de la matière organique.

Ainsi, l'intensité de la dénitrification peut être estimée à partir des flux de nitrate de la colonne d'eau vers le sédiment. La production moyenne de CO₂ par cette voie est de 1,25 CO₂ pour 1 nitrate consommé. Les flux sont maximaux au printemps et en hiver, quand les concentrations en nitrate sont maximales dans la colonne d'eau (Figure 5.12). En été, la dénitrification est limitée par les très faibles concentrations en nitrate dans la colonne d'eau (Figure 5.12). La moyenne annuelle pondérée par la surface de chaque type de sédiment donne une valeur proche de 70 μmol/m²/j pour les deux lacs, ce qui représente un flux de CO₂ de 87,5 μmol/m²/j. Cette valeur est très faible par rapport au flux associé à la respiration aérobie.

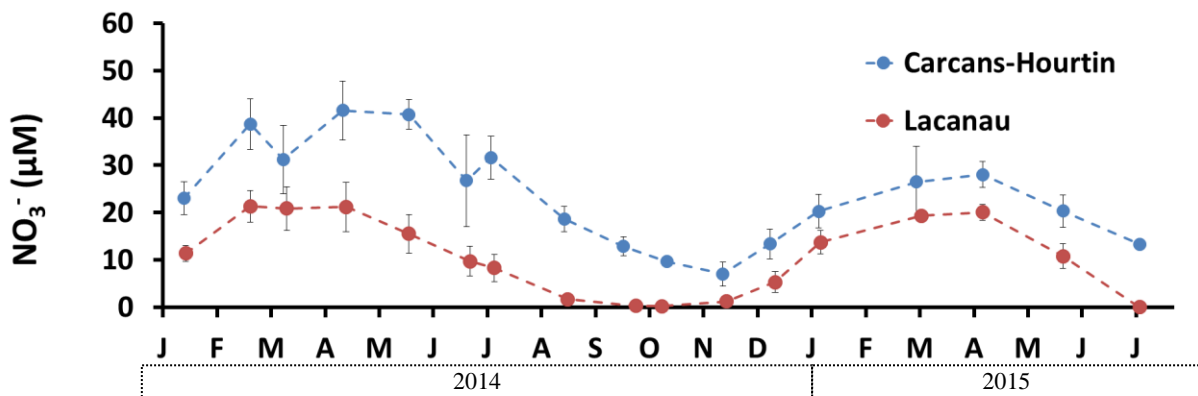


Figure 5. 12 : Chroniques mensuelles d'évolution des teneurs en nitrate dans les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015.

Le carbone organique minéralisé par les voies métaboliques anaérobies peut être quantifié à partir des profils des espèces redox que nous avons mesurées dans les sédiments en utilisant un modèle diagénétique complet.

Parmi les modèles diagénétiques existants, certains, tel le modèle de Berg et al. (2003), permettent de quantifier de manière très détaillée la contribution des différents métabolismes. Basés sur une connaissance très fine des paramètres physiques, chimiques et biologiques des sédiments, ces modèles permettent l'étude de systèmes sédimentaires complexes, affectés par différents processus que la seule diffusion moléculaire (bioturbation, bio-irrigation, colonisation par des herbiers, etc.). L'utilisation d'un tel modèle n'est pas pertinente dans le cas des lacs médocains, dont les sédiments ne sont pas affectés par de tels processus.

En effet, dans de tels sédiments régis par les flux diffusifs, des modèles moins complexes permettent la quantification robuste des processus anaérobies de minéralisation de la matière organique à partir des gradients de concentrations des espèces redox. Parmi ces modèles, Soetaert et al. (1996) quantifient les processus anaérobies à partir d'une unique équation basée sur la détermination des flux d'ammonium.

En effet, l'azote libéré lors de la dégradation anaérobie de la matière organique est l'ammonium. La forme de carbone émise est alors le CO₂. Une estimation des flux benthiques de CO₂ peut donc être réalisée à partir des flux d'ammonium si le rapport C:N de la matière organique minéralisée est connu. De telles mesures (C:N) étaient prévues dans le cadre de cette thèse et n'ont malheureusement pas pu être réalisées du fait de problèmes techniques (panne majeure sur l'analyseur élémentaire).

Toutefois, des mesures ponctuelles ont été effectuées antérieurement par l'Agence de l'eau Adour-Garonne sur les sédiments des lacs médocains : les rapports C:N sont compris entre 13,6 et 17,6 (moyenne = 15,1) pour L, et entre 14,1 et 16,5 (moyenne : 15,2) pour CH (<http://adour-garonne.eaufrance.fr/upload/DOC/FICHES/LACS/DIAG/>). Ces données correspondent aux valeurs classiquement observées dans la littérature pour la matière organique des sédiments lacustres, qui sont entre 8 et 20 (Chmiel et al., 2016; Duc et al., 2010; Wolfe et al., 2003).

En se basant sur ces données fournies par l'Agence de l'eau, il est donc possible d'utiliser l'approche décrite dans Soetaert et al. (1996) pour déterminer les flux benthiques de CO₂ issus des processus anaérobies à partir des profils d'ammonium mesurés dans les carottes des lacs médocains.

Dans les deux lacs, les flux d'ammonium sont minimaux en hiver et maximaux en été (Figure 5.13). En effet, les processus métaboliques sont dépendants de la température : une augmentation thermique de 10°C entraîne ainsi un doublement de l'activité métabolique (Brown et al., 2004). Dans notre étude, la différence de température entre les prélèvements hivernaux et estivaux est de 13 degrés. Selon les sites, les flux sont 2 à 7 fois plus forts en été. Les flux moyens pondérés à l'année d'ammonium sont de 562 μmol/m²/j pour Lacanau et de 152 μmol/m²/j pour Carcans-Hourtin. En été, les moyennes pondérées sont de 1119 μmol/m²/j pour Lacanau et 270 μmol/m²/j pour Carcans-Hourtin (Figure 5.13).

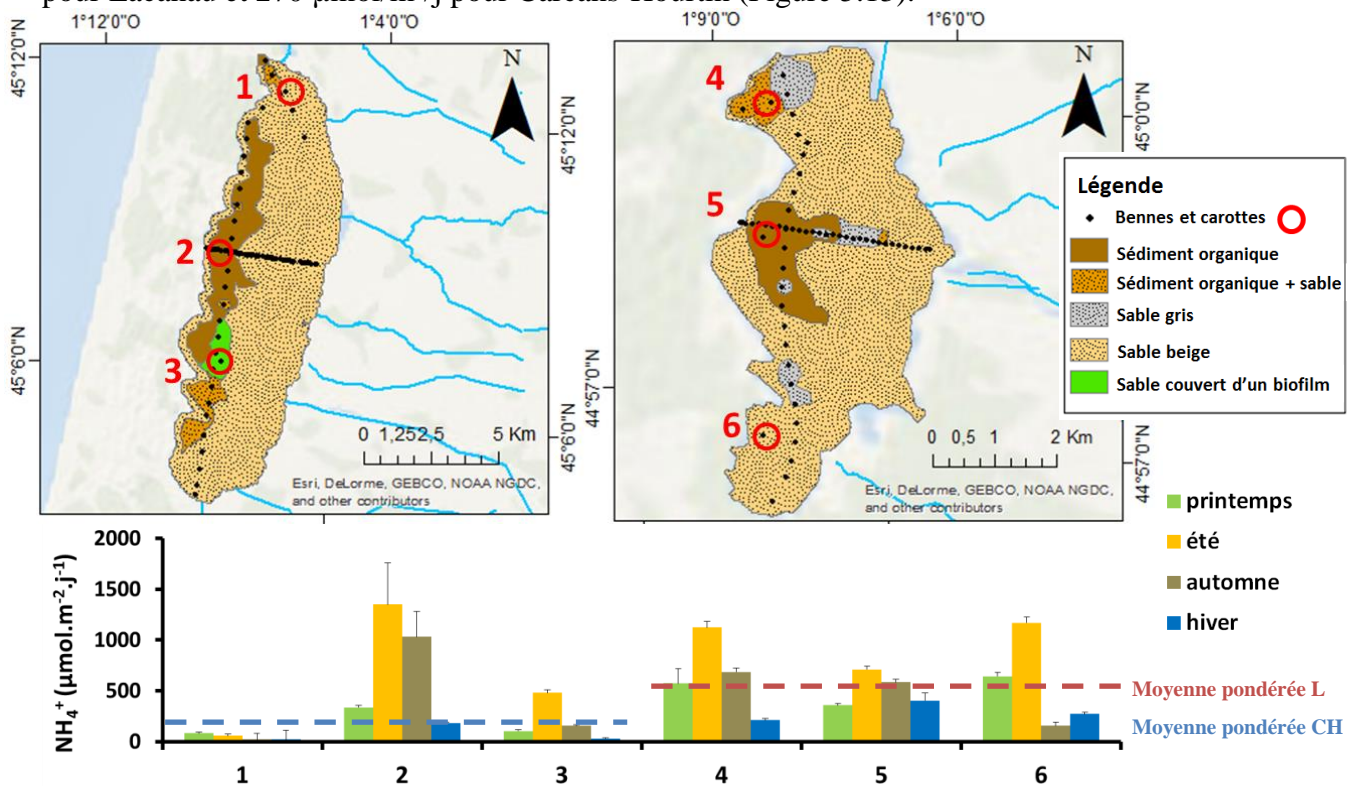


Figure 5.13 : Emplacement des carottes sédimentaires et flux d'ammonium calculés à partir des profils d'ammonium (figure 47) pour chaque saison.

Ramenés à un rapport C:N moyen de 15, les flux annuels d'ammonium correspondent à des flux annuels moyens de CO₂ de 8430 μmol/m²/j pour Lacanau et de 2280 μmol/m²/j pour Carcans-Hourtin. Pour la période estivale, les flux benthiques de CO₂ sont respectivement de 16785 μmol/m²/j et de 4050 μmol/m²/j.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles estimées pour les flux liés à la respiration aérobie. Toutefois, les valeurs de flux de CO₂ liés aux processus anaérobies sont des estimations minimales : en effet, le modèle utilisé considère que l'ammonium produit lors de la minéralisation de la matière organique diffuse passivement vers l'interface eau-sédiment. Or, l'ammonium peut être nitrifié dans les sédiments anoxiques en présence d'oxydes de manganèse (Bartlett et al., 2007; Fernandes et al., 2015; Mortimer et al., 2004). Ce phénomène est possible dans les sédiments des lacs médocains, comme le suggèrent les valeurs non nulles de nitrate (jusqu'à 10 μM) observées dans les zones anoxiques des carottes (Figure 3.64). Cette oxydation de l'ammonium par les oxydes de manganèse masque une partie de la production d'ammonium par les processus anaérobies : les flux de CO₂ calculés à partir des flux d'ammonium sont ainsi sous-estimés.

Les flux d'ammonium (et donc de CO₂) sont différents en fonction de la nature sédimentaire (Figure 5.13), essentiellement en raison de la variabilité des teneurs en carbone organique particulaire. Ces dernières sont par exemple plus fortes dans les sédiments sableux du lac de Lacanau que dans les sédiments sableux de Carcans-Hourtin (Tableau 3.10). De ce fait, les flux d'ammonium et de CO₂ provenant des sables sont plus intenses à Lacanau.

Comme les flux issus des vases organiques sont similaires entre Carcans-Hourtin et Lacanau, la différence observée dans les sédiments sableux (surface majoritaire à l'échelle des lacs) se traduit par une production benthique de CO₂ plus forte à Lacanau.

3. Conclusion

Les données issues du suivi de la colonne d'eau et des prélèvements sédimentaires montrent une forte dynamique de l'oxygène et du carbone dans les lacs médocains. Malgré la complexité liée à la grande dynamique physique et biologique de tels systèmes lacustres peu profonds, les flux d'oxygène et de CO₂ peuvent être estimés grâce à la réalisation de mesures régulières dans la colonne d'eau et le sédiment.

Outre le suivi de ces deux compartiments, la prise en compte des apports par les crastes permet de mieux contraindre l'origine de la matière organique présente dans les lacs et recyclée par les processus de respiration. La dégradation de cette matière organique essentiellement autochtone s'effectue aussi bien par des processus pélagiques que benthiques.

Des consommations importantes d'oxygène sont ainsi observées non seulement dans les sédiments, rapidement anoxiques sous l'interface, mais également dans la colonne d'eau des lacs, avec des périodes de quasi-anoxie durant l'été 2014.

Ces hypoxies sont observées dans les zones profondes des lacs, où une stratification de la colonne d'eau se met en place en été. Les eaux de fond sont alors isolées de la surface et l'oxygène majoritairement consommé par les processus benthiques de respiration de la matière organique.

Outre la consommation d'oxygène, les processus benthiques de minéralisation de la matière organique sont également producteurs de CO₂, tout comme la respiration pélagique et la photo-oxydation du DOC présent dans la colonne d'eau. Ces différentes voies de production de CO₂ sont quantifiées à l'échelle des lacs médocains et indiquent (1) une activité hétérotrophe plus intense à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin et (2) une production de CO₂ essentiellement lié à la respiration pélagique.

En effet, dans les lacs médocains, le DOC est essentiellement constitué de matière organique réfractaire et ne semble donc pas entrer de manière significative dans la production de CO₂ malgré les fortes teneurs observées. Toutefois, la richesse en DOC des eaux limite la

transparence de la colonne d'eau et donc l'activité phytoplanctonique. Les lacs humiques montrent en effet une dominance des activités hétérotrophes vis-à-vis des activités autotrophes (Cole et al., 2000). Dans ces systèmes, l'hétérotrophie nette est même mise en évidence lors d'expérience d'addition de nutriments (Cole et al., 2000).

En considérant comme négligeable la production de CO₂ à partir du DOC, la part des processus benthiques dans la production totale de CO₂ varie de 10 à 25% à Lacanau et de 3 à 10% à Carcans-Hourtin (Tableau 5.1). Plus précisément, la production benthique de CO₂ liée aux processus aérobies, estimée à partir des profils d'oxygène, représente 7 à 17% à Lacanau et 3 à 8% à Carcans-Hourtin. Les processus anaérobies, estimés à partir des flux d'ammonium, représentent 4 à 9% de la production benthique de CO₂ à Lacanau et 2 à 6% à Carcans-Hourtin.

Tableau 5.1 : Récapitulatif des productions journalières de CO₂ à partir des suivis de la dynamique de l'oxygène dissous, des teneurs en DOC et des processus benthique pour la période estivales de juin à octobre 2014.

Production journalières de CO₂ estimées pour la période estivale (juin à octobre 2014)				
	Paramètres utilisés	unité	Lacanau	Carcans-Hourtin
Observation pélagique	Suivi de la stratification	mmol m ⁻³ j ⁻¹	19 - 136	12 - 18
	Dynamique diurne de l'O ₂		72 - 163	22 - 73
	Minéralisation du DOC		< 1	< 1
Observation benthique	Demande benthique d'O ₂	mmol m ⁻² j ⁻¹	32,5	5,7
	[Flux _{Automne} *Q ₁₀ (2)]	mmol m ⁻³ j ⁻¹	12,26	1,86
	Flux benthique de NH ₄ ⁺	mmol m ⁻² j ⁻¹	16,78	4,05
		mmol m ⁻³ j ⁻¹	6,33	1,33

Une étude récente de Chmiel et al. (2016) présente les contributions relatives de la colonne d'eau, des sédiments et des flux provenant du bassin versant sur l'émission de CO₂ vers l'atmosphère pour un lac humique boréal peu profond (profondeur moyenne de 3,4 m et teneur en DOC de 17 mg/l). Ces travaux montrent que les sédiments sont émetteurs de CO₂, avec une contribution d'environ 16% de l'émission annuelle totale de CO₂. La part liée à la respiration pélagique est de 31%, celle de la photo-oxydation du DOC de 6% et celle des flux provenant du bassin versant 22%. Selon les auteurs de cette étude, les 25% restant proviendraient des incertitudes sur les flux du bassin versant et particulièrement les flux souterrains.

Ces valeurs sont différentes de celles obtenues pour les lacs médocains mais une dominance des processus pélagiques est observée dans les deux cas. Les mécanismes de recyclages internes aux lacs ont déjà été décrit comme prépondérant dans le cycle du carbone et le recyclage de la matière organique dans les lacs humiques (Bogard et del Giorgio, 2016)

Les parties suivantes de ce chapitre présentent le rôle du recyclage de la matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments sur le cycle des nutriments et donc sur le développement du biota dans les lacs. L'analyse des quantités de nutriments (N, P, Si) stockées dans les deux lacs permettra également d'argumenter sur la plus forte productivité du lac de Lacanau.

II. Bilan de masse de l'alcalinité

Nos données ont montré que les rivières et la pluie ont des alcalinités moins élevées que l'eau des lacs qu'elles alimentent (Chapitre 3), ce qui implique que des processus internes aux lacs apportent de l'alcalinité. Ces processus concernant les cycles du carbone, de l'azote, du soufre, du fer et du manganèse, un bilan de masse de l'alcalinité nous permet d'apporter des éléments quantitatifs sur les réactions biogéochimiques (Abril et Frankignoulle, 2001; Anderson et Schiff, 1987; Baker et al., 1986; Baker et Brezonik, 1988; Brewer et Goldman, 1976; Cook et al., 1986; Dillon et al., 1997; Giblin et al., 1990; Jézéquel et al., 2016; Kling et al., 1991; Norton et al., 1988; Psenner, 1988; Schindler et al., 1985; Schindler, 1986). Il permet de valider le bilan de masse des espèces biogéochimiques, particulièrement celui de l'azote, à partir de la modélisation du stock d'alcalinité dans la colonne d'eau. Cette approche permet également de confronter les calculs de flux diffusifs à l'interface eau-sédiment des carottes à des valeurs extrapolées qui intègrent l'ensemble des lacs.

1. Processus affectant le système du carbone inorganique et l'alcalinité

La définition de l'alcalinité est présentée dans le chapitre I. La réserve alcaline est la différence entre la somme des charges positives liées aux bases fortes ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Sr}^{2+}$) et la somme des charges négatives liées aux acides forts ($\text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{F}^- + \text{NO}_3^-$). Aux pH et concentrations mesurés dans les lacs, NH_4^+ , Fe^{2+} et Mn^{2+} peuvent aussi être assimilés aux cations associés aux bases fortes (Stumm et Morgan, 1996). Pour des eaux au pH supérieur à 5, la réserve alcaline est une valeur positive. L'électroneutralité des solutions naturelles est assurée par la somme des charges portées par les anions liés aux acides faibles. Il s'agit pour l'essentiel de la somme $\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$. Ainsi, l'augmentation de l'alcalinité se traduit par une augmentation des espèces carbonatées.

Dans cette partie, nous décrivons l'ensemble des réactions qui ont un lien avec l'alcalinité mesurée dans la colonne d'eau afin de modéliser ses variations. Ces réactions concernent les composés de l'azote, du fer, du manganèse et du soufre (réactions 2 à 10 ci-dessous). Les autres composés majeurs cités ci-dessus interviennent peu dans les réactions internes des lacs. L'absence de carbone inorganique particulière dans les sédiments des deux lacs suggère que la précipitation et la dissolution des carbonates de calcium n'impactent pas le cycle du carbone de ces lacs. Tout comme l'assimilation et la minéralisation de nutriments minéraux (le potassium, le sodium, le calcium, le phosphore, et le magnésium), ces réactions sont d'une amplitude suffisamment faible pour les négliger dans le bilan de l'alcalinité.

L'assimilation de l'azote et de l'ammonium par les producteurs primaires se traduit par la soustraction de la colonne d'eau d'espèces liées à un acide fort (NO_3^-) ou une base forte (NH_4^+). Ce processus modifie donc l'alcalinité de l'eau, à raison d'une augmentation d'une mole d'alcalinité par mole de nitrate consommé et une diminution d'une mole d'alcalinité par mole d'ammonium consommé (Tableau 5.2). Parmi les réactions d'oxydo-réduction liées à l'oxydation de la matière organique et des produits réduits (réactions 1 à 11), certaines font intervenir des protons parce qu'elles sont associées à la consommation ou la production d'un acide/base fort. Il s'agit des principales réactions biogéochimiques, hormis la respiration aérobie et la méthanogénèse (réactions 1 et 11). Les transferts d'électron impliqués dans les réactions d'oxydo-réduction sont couplés à des transferts de protons (Stumm et Morgan, 1996). Une consommation de protons a pour effet d'augmenter l'alcalinité (ammonification, dénitrification, réduction du manganèse et du fer, sulfatoréduction) alors que la production de protons a l'effet inverse (nitrification, oxydation du manganèse, du fer ou des sulfures).

1. Respiration aérobie	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. Ammonification	$\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-OH} + \text{NH}_4^+$
3. Nitrification	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
4. Dénitrification	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$
5. Réduction des oxydes de Mn	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mn}^{2+}$
6. Oxydation du Mn (II) (par l'oxygène)	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
7. Réduction des oxydes de Fe	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe(OH)}_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{2+}$
8. Oxydation du Fe(II) (par l'oxygène)	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3 + 8\text{H}^+$
9. Sulfatoréduction	$\text{pH} < 7$ $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$
	$\text{pH} > 7$ $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$
10. Oxydation des sulfures (par l'oxygène)	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
11. Méthanogénèse	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$
12.	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

La modification de l'activité des protons entraîne le rééquilibrage des espèces acido-basiques actives, donc essentiellement le système carbonate, selon la réaction (12). De ce fait, le bicarbonate n'est pas une espèce conservative dans les milieux naturels (Kempe, 1990) et les équations entraînant un transfert de protons peuvent être réécrites en les combinant à l'équation (12) (Abril et Frankignoulle, 2001; Stumm et Morgan, 1996) :

Ammonification	$\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-OH} + \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$
Nitrification	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Dénitrification	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^-$
Réduction des oxydes de Mn	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+}$
Oxydation du Mn(II)	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Réduction des oxydes de Fe	$\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{2+}$
Oxydation du Fe(II)	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 8\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3 + 8\text{CO}_2$
Sulfatoréduction (pH < 7)	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$
Oxydation des sulfures	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Précipitation de FeS à partir des oxydes de fer	$8\text{Fe(OH)}_3 + 9\text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8\text{FeS} + 22\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
Précipitation de FeS à partir de Fe(II)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeS} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

L'oxydation complète des composés réduits de N, Mn, Fe et S conduit à une diminution de 2 moles d'alcalinité par mole de NH_4^+ , Mn(II), Fe(II) et H_2S oxydée en NO_3^- , MnO_2 , Fe(OH)_3 et SO_4^{2-} (réactions 2 à 10). La réduction des oxydes de Mn et Fe et du sulfate ont l'effet inverse. L'ammonification et la dénitrification produisent une mole d'alcalinité par mole de N impliquée (Tableau 5.2).

Tableau 5. 2 : Impact sur la production ou la consommation d'alcalinité des principales réactions d'oxydoréduction se produisant en milieu lacustre. Δ TAlk est la différence en mole d'alcalinité par mole de N, S, Fe ou Mn transformée

Réaction	Δ TAlk
Assimilation nitrate	+1
Assimilation ammonium	-1
Ammonification	+ 1
Nitrification	- 2
Dénitrification	+ 1
Réduction des oxydes de Mn	+ 2
Oxydation du Mn(II)	- 2
Réduction des oxydes de Fe	+ 2
Oxydation du Fe(II)	- 2
Sulfatoréduction (pH < 7)	+ 2
Oxydation des sulfures	- 2
Précipitation FeS à partir de Fe(III)	- 0,22
Précipitation FeS à partir de Fe(II)	-2

2. Application des processus dans les lacs sans stratification permanente

a. Colonne d'eau

Les lacs médocains ne présentent pas de stratification permanente. Nous avons noté avec les sondes in situ que la colonne d'eau pouvait être temporairement stratifiée entre le printemps et l'automne. Cependant, cette stratification n'entraîne pas la formation d'un hypolimnion anoxique.

Les processus qui peuvent affecter la variation de l'alcalinité dans une colonne d'eau oxygénée sont multiples. Les processus biologiques entraînant une consommation d'ammonium baissent l'alcalinité alors que la consommation de nitrate augmente l'alcalinité (Brewer et Goldman, 1976) (Tableau 5.2). Outre la consommation directe de l'ammonium et des nitrates par le biota, les réactions d'ammonification (réaction 2) et de nitrification (réaction 3) peuvent avoir un rôle significatif sur le bilan d'alcalinité (Figure 5.14).

Deux types de réaction affectant le fer ont un impact sur la production et la consommation d'alcalinité : la réduction des oxydes de fer (réaction 7) et l'oxydation du fer réduit (réaction 8). La réduction des oxydes de fer peut être un processus de production d'alcalinité dominant dans des hypolimnions anoxiques (Dillon et al., 1997), mais ce processus est absent des lacs médocains. En effet, même si quelques anoxies se mettent en place de manière très transitoire, la réoxygénation rapide des eaux entraîne automatiquement la réoxydation du fer éventuellement réduit (Cook et al., 1986; Giblin et al., 1990; Schindler, 1986; Schindler et al., 1986). Dans ce cas, le bilan de l'alcalinité est nul. Pour une colonne d'eau bien oxygénée, seule l'oxydation du Fe(II) dissous (réaction 8) est significative et entraîne une diminution de l'alcalinité. De la même manière, l'oxydation du Mn(II) dissous diminue l'alcalinité (figure 5.14).

b. Sédiment

Les sédiments vaseux et sableux des lacs médocains sont essentiellement anoxiques. Ils sont au contact d'une eau de fond oxygénée. La profondeur de pénétration de l'oxygène dans les sédiments est de quelques millimètres. Les sédiments sont donc le lieu de réactions d'oxydo-réduction multiples se traduisant par des flux directs d'alcalinité vers la colonne d'eau ou des flux d'espèces dissoutes qui peuvent affecter le bilan de l'alcalinité.

Les processus liés aux espèces azotées sont l'ammonification (réaction 2), la dénitrification (réaction 4) et la nitrification (réaction 3) (Figure 5.14). L'impact de ces processus sur la production ou la consommation d'alcalinité est déterminé à partir des variations du stock de ces espèces dans la colonne d'eau. La consommation d'une mole de nitrate par les sédiments ou la diffusion d'une mole d'ammonium vers la colonne d'eau permettent chacune la production d'une mole d'alcalinité vers la colonne d'eau. Les flux sortant d'ammonium du sédiment vers la colonne d'eau sont issus de l'ammonification de l'azote organique et les flux entrant de nitrate de la colonne d'eau vers le sédiment sont associés à la dénitrification (Figure 5.14). Les taux de dénitrification augmentent avec les concentrations en nitrate dans la colonne d'eau (Baker et Brezonik, 1988). Les processus de nitrification aérobie qui peuvent avoir lieu dans la fine tranche oxydée des sédiments peuvent impacter les flux d'ammonium et diminuer le flux d'alcalinité vers la colonne d'eau.

Le processus de sulfatoréduction (réaction 9) est un processus qui permet la production d'alcalinité dans les milieux anoxiques (Morse et Mackenzie, 1990; Wollast, 1994). Comme pour le nitrate, les taux de sulfatoréduction augmentent avec les concentrations en sulfate dans la colonne d'eau (Baker et Brezonik, 1988). La réduction dissimulatrice des sulfates est réalisée par des micro-organismes sulfato-réducteurs présents principalement dans les sédiments. Ce processus peut avoir lieu dans l'hypolimnion des lacs stratifiés (Rudd et al., 1986; Urban, 1994). Pour chaque mole de sulfate consommé, deux moles d'alcalinité sont produites (Tableau 5.2) quand le pH est inférieur à 7 (Stumm et Morgan, 1996). Cette réaction représente un gain d'alcalinité si le sulfure produit n'est pas ré-oxydé en sulfate (réaction 10), en particulier quand les sulfures sont piégés de manière permanente dans les sédiments sous formes de sulfures métalliques peu solubles. Les sulfures de fer, sous la forme de FeS, sont les formes authigéniques qui piègent le plus de sulfure (Berner, 1970; Canfield et al., 1992; Kostka et Luther, 1994; Rickard, 1997, 1975; Rickard et al., 1995). La précipitation de cette phase à partir des oxydes de fer n'a qu'un effet mineur sur le bilan d'alcalinité (perte de 0,22 mole d'alcalinité pour une mole de sulfure piégé) par rapport à la sulfatoréduction. De ce fait, la précipitation de FeS par cette voie représente un flux net d'alcalinité. La précipitation de FeS à partir de Fe(II) a le même effet que l'oxydation des sulfures, avec une consommation de 2 moles d'alcalinité pour une mole de sulfure. Cependant, comme la production d'une mole de Fe(II) produit aussi 2 moles d'alcalinité et la production d'une mole de H₂S produit 2 autres moles d'alcalinité, la précipitation d'une mole de FeS, qui consomme 2 moles d'alcalinité, entraîne bien la formation de 2 moles d'alcalinité (Figure 5.14).

Dans les lacs médocains, les fortes concentrations en fer dissous et en fer particulaire réactif extrait par l'ascorbate suggèrent que les sulfures produits sont entièrement piégés sous forme de sulfure de fer (Figure 3.65, page 181 à 186). Ce piégeage est probablement durable, en particulier dans les sédiments organiques où l'accumulation des sédiments permet un enfouissement et une séquestration des composés sulfurés produits. Cette accumulation se traduit par des concentrations en soufre particulaire supérieures à 500 µmol/g dans les sédiments vaseux et entre 30 et 100 µmol/g dans les sables (Figure 3.65, page 181 à 186). L'activité hétérotrophe anaérobie benthique produit du Mn(II) (réaction 5) et du Fe(II) (réaction 7) dissous à partir des oxydes présents dans les sédiments (Figure 5.14). Un flux de Fe(II) et Mn(II) dissous se traduit par un gain d'alcalinité. Cependant, l'oxydation de ces produits réduits (réactions 6 et 8) lorsqu'ils diffusent vers la surface oxygénée des sédiments produit des protons qui titrent l'alcalinité initialement produite. La production nette d'alcalinité peut donc être réalisée si la réoxydation de ces composés est incomplète. Compte tenu de la nature oxydante de la colonne d'eau, nous pouvons considérer que l'oxydation est complète et que les flux diffusifs de fer et de manganèse ne sont pas une source d'alcalinité.

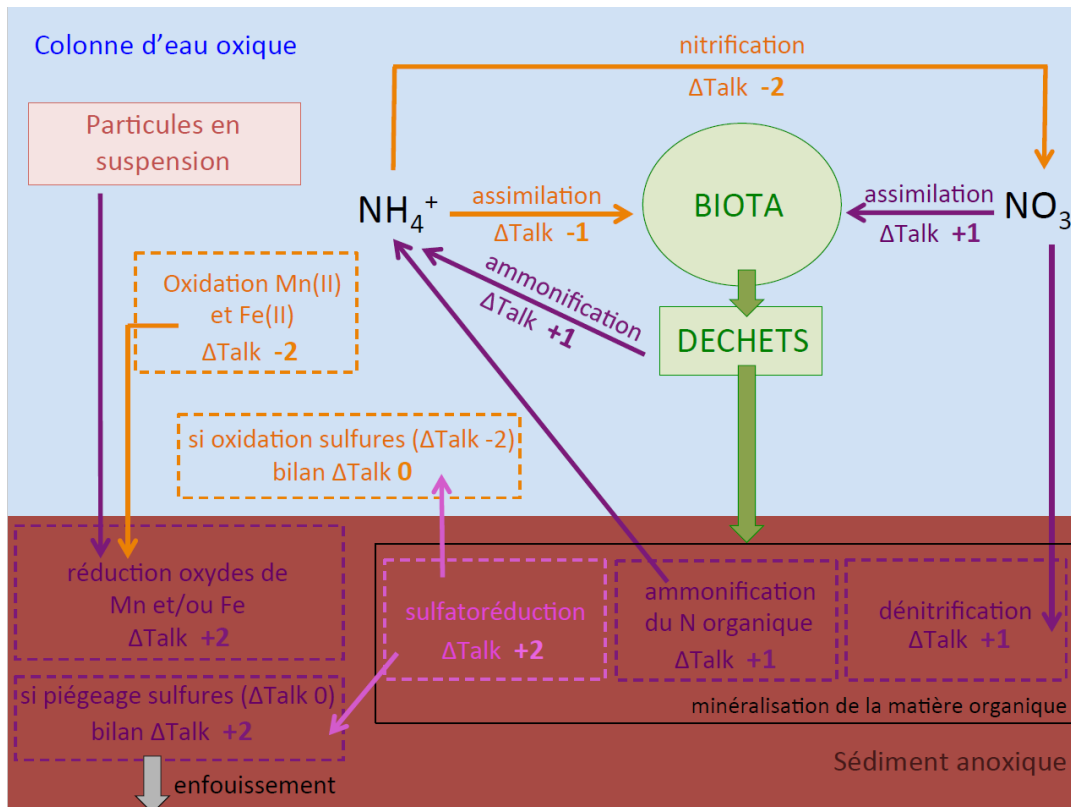


Figure 5. 14 : Scéma récapitulatif des processus chimiques et biogéochimiques qui affectent l'alcalinité dans la colonne d'eau et les sédiments des lacs médocains.

3. Modèle d'évolution de l'alcalinité.

a. Processus influençant le bilan de l'alcalinité

Le bilan de l'alcalinité peut être séparé en quatre types de processus qui peuvent être regardés indépendamment et que l'on peut additionner :

- Le bilan d'entrée et de sortie de l'alcalinité qui accompagne les flux d'eau.

Les variations du stock d'alcalinité dépendent en premier lieu des flux entrant et sortant par les rivières et les canaux (Figure 5.14):

$$\Delta\text{Talk}_{\text{flux}} = \text{Talk}_{\text{entrée}} - \text{Talk}_{\text{sortie}}$$

- La variation d'alcalinité liée au cycle benthique et pélagique de l'azote.

Les variations d'alcalinité liées au cycle de l'azote sont dues aux réactions d'ammonification (ΔNH_4^+ ammonification), de nitrification (ΔNH_4^+ nitrification ou ΔNO_3^- nitrification) et de dénitrification (ΔNO_3^- dénitrification). En milieu aérobie, ces réactions se traduisent par la production ou la consommation d'ammonium (ΔNH_4^+ oxic) et de nitrate (ΔNO_3^- oxic) selon les proportions suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta\text{TALK}_{\text{ammonification}} &= +1.\Delta\text{NH}_4^+ \text{ ammonification} \\ \Delta\text{TALK}_{\text{nitrification}} &= +2.\Delta\text{NH}_4^+ \text{ nitrification} = -2.\Delta\text{NO}_3^- \text{ nitrification} \\ \Delta\text{TALK}_{\text{dénitrification}} &= -1.\Delta\text{NO}_3^- \text{ dénitrification} \end{aligned}$$

En milieu aérobie, le processus de dénitrification est exclu : les variations de NO_3^- sont induites par la nitrification (exception faite des apports par le bassin versant) :

$$\Delta\text{NH}_4^+ \text{ oxic} = \Delta\text{NH}_4^+ \text{ ammonification} - \Delta\text{NH}_4^+ \text{ nitrification}$$

$$\text{Et } \Delta\text{NH}_4^+_{\text{nitrification}} = -\Delta\text{NO}_3^-_{\text{nitrification}} = -\Delta\text{NO}_3^-_{\text{oxic}}$$

La résultante de ces équations est :

$$\begin{aligned} \Delta\text{NH}_4^+_{\text{ammonification}} &= \Delta\text{NH}_4^+_{\text{oxic}} + \Delta\text{NO}_3^-_{\text{oxic}} \\ \Delta\text{Alk}_{\text{ammonification}} + \Delta\text{Alk}_{\text{nitrification}} \\ &= (\Delta\text{NH}_4^+_{\text{oxic}} + \Delta\text{NO}_3^-_{\text{oxic}}) - (2\Delta\text{NO}_3^-) = \Delta\text{NH}_4^+ - \Delta\text{NO}_3^- \end{aligned}$$

La production d'alcalinité à partir des processus benthiques affectant l'azote est intégrée dans les variations des concentrations en nitrate et ammonium de la colonne d'eau. En effet, l'ammonification dans les sédiments et le flux induit vers la colonne d'eau entraînent une élévation de l'alcalinité assimilable à l'ammonification se déroulant dans la colonne d'eau. La dénitrification entraîne une production d'alcalinité dans les sédiments. Le flux de nitrate vers le sédiment entraîne la même production d'alcalinité que l'assimilation du nitrate par le biota de la colonne d'eau. L'assimilation de l'ammonium entraîne une perte d'alcalinité inverse à l'ammonification.

Les apports extérieurs sont soustraits aux variations de concentration dans la colonne d'eau alors que les exports par les canaux sont ajoutés.

$$\Delta\text{Talk}_N = [\Delta\text{NH}_4^+ - (\Delta\text{NH}_4^+_{\text{entrée}} - \Delta\text{NH}_4^+_{\text{sortie}})] - [\Delta\text{NO}_3^- - (\Delta\text{NO}_3^-_{\text{entrée}} + \Delta\text{NO}_3^-_{\text{sortie}})]$$

La résultante, correspondant aux variations des stocks en ammonium et en nitrate dans la colonne d'eau, intègre donc bien tous les processus qui ont un impact sur le bilan d'alcalinité.

- **La variation d'alcalinité liée au cycle du fer et du manganèse dans la colonne d'eau.**

Les variations d'alcalinité liée à la réduction ou à l'oxydation du fer et du manganèse dans la colonne d'eau sont prises en compte en corrigeant les variations des stocks de la colonne d'eau par les apports et exports de Fe(II) et de Mn(II) (Figure 5.14).

$$\begin{aligned} \Delta\text{Talk}_{\text{Fe}} &= 2 \cdot [\Delta\text{Fe}^{2+} - (\text{Fe}^{2+}_{\text{entrée}} - \text{Fe}^{2+}_{\text{sortie}})] \\ \Delta\text{Talk}_{\text{Mn}} &= 2 \cdot [\Delta\text{Mn}^{2+} - (\Delta\text{Mn}^{2+}_{\text{entrée}} - \Delta\text{Mn}^{2+}_{\text{sortie}})] \end{aligned}$$

- **Le flux benthique d'alcalinité dû à la formation et au piégeage du soufre réduit.**

Les quantités de sulfate de la colonne d'eau sont trop élevées pour estimer les pertes en sulfate à partir d'un bilan de masse. Ces pertes se situent dans la même gamme que les incertitudes liées à la mesure du sulfate. La production d'alcalinité liée au piégeage du soufre réduit dans les sédiments est donc estimée à partir des flux benthiques de sulfate vers les sédiments (Figure 5.14):

$$\Delta\text{Talk}_{\text{sulfatoréduction}} = -2 \cdot \Delta\text{SO}_4^{2-}_{\text{sulfatoréduction}}$$

Les flux benthiques de sulfate sont déterminés à partir des trois stations de carottage échantillonnées saisonnièrement dans chaque lac. Les flux pour l'ensemble des deux lacs ont été déterminés par des extrapolations spatiales et temporelles. L'extrapolation spatiale a été réalisée à partir de la cartographie sédimentaire. L'extrapolation temporelle a été réalisée en attribuant les gradients de concentration observés à une période saisonnière de trois mois. Cette extrapolation est certainement critiquable car elle ne tient pas compte du caractère précoce ou tardif que peut avoir une saison.

Le bilan des 4 composantes s'écrit donc :

$$\Delta TAlk = \Delta TAlk_{\text{flux}} + \Delta TAlk_N + \Delta Alk_{Fe} + \Delta Alk_{Mn} + \Delta Alk_{\text{sulfatoréduction}}$$

$$\Delta TAlk = \Delta TAlk_{\text{entrée}} - \Delta TAlk_{\text{sortie}} + [\Delta NH_4^+ - (\Delta NH_4^+_{\text{entrée}} - \Delta NH_4^+_{\text{sortie}})] - [\Delta NO_3^- - (\Delta NO_3^-_{\text{entrée}} + \Delta NO_3^-_{\text{sortie}})] + 2.[\Delta Fe^{2+} - (\Delta Fe^{2+}_{\text{entrée}} - \Delta Fe^{2+}_{\text{sortie}})] + 2.[\Delta Mn^{2+} - (\Delta Mn^{2+}_{\text{entrée}} - \Delta Mn^{2+}_{\text{sortie}})] - 2.\Delta SO_4^{2-} \text{ sulfatoréduction}$$

A partir de cette équation, les stocks d'alcalinité des deux lacs sont simulés pour chaque date d'échantillonnage et comparés aux stocks d'alcalinité mesurés pour ces mêmes dates. Le bilan retrace donc l'évolution mois par mois des stocks d'alcalinité mesuré et simulé. Afin de réaliser les différents bilans, les données utilisées sont exprimées en inventaire total dans les lacs et non en concentration. Cela permet de s'affranchir de la correction liée à l'évaporation qui s'impose lorsque l'on ne tient pas compte du volume d'eau.

b. Bilan d'entrée et de sortie d'alcalinité.

Le stock moyen d'alcalinité de Carcans-Hourtin est de 82 Mmol. Ce stock fluctue au cours de l'année (Figure 5.16 b). Le stock évolue de 89 Mmol à 75 Mmol de janvier à juin 2014 et augmente par la suite jusqu'à 88 Mmol en décembre 2014. Le stock diminue ensuite plus légèrement en 2015 jusqu'à 85 Mmol en avril 2015. Les apports par les rivières sont faibles par rapport au stock du lac. Le cumul sur la période de recharge est de 15 ± 3 Mmol en 2014 et de 6 ± 1 Mmol en 2015 dont 9 Mmol entre janvier et février 2014 et 3 Mmol en mars 2015. Le cumul des sorties par le canal est de 37 ± 1 Mmol en 2014 et de 10 ± 1 Mmol en 2015. La différence entre les sorties par le canal et les entrées par les rivières représente une perte d'alcalinité de 22 Mmol en 2014 et de 5 Mmol en 2015 (Figure 5.15).

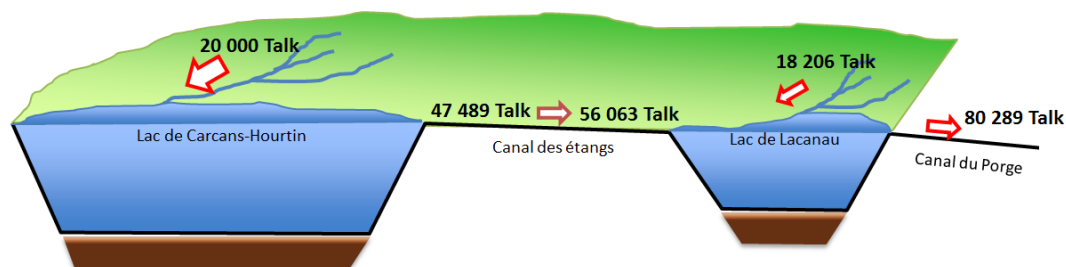


Figure 5. 15 : Synthèse des flux d'alcalinité en kmol dans le bassin versant des lacs médocains de janvier 2014 à juillet 2015.

La baisse du stock d'alcalinité observée en période d'ouverture des canaux (période de recharge des lacs) est de 14 Mmol en 2014 et de 3 Mmol en 2015. La différence est donc de 8 Mmol en 2014 et de 2 Mmol en 2015. Cette différence hivernale, ainsi que l'évolution estivale qui se fait en l'absence de flux extérieurs, suggèrent que le stock d'alcalinité du lac de Carcans-Hourtin ne dépend pas que des flux superficiels mais aussi des processus internes à la colonne d'eau.

Pour le lac de Lacanau, le stock moyen d'alcalinité est de 17 ± 1 Mmol (Figure 5.16 a) et montre également des fluctuations au cours de l'année. Le stock varie de 18 Mmol à 14 Mmol de janvier à avril 2014 et augmente jusqu'à 19 Mmol en août 2014. Le stock diminue ensuite jusqu'à 15 Mmol en avril 2015. Les apports par les rivières sont plus importants que le stock du lac. Le cumul sur la période de recharge est de 50 ± 2 Mmol en 2014 et de 24 ± 1 Mmol en 2015, dont 24 Mmol entre janvier et février 2014 et 7 Mmol en mars 2015 (Figure 5.15). Le

cumul des sorties par le canal du Porge est de 55 ± 2 Mmol en 2014 et de 25 ± 1 Mmol en 2015 (Figure 5.15). La différence entre les sorties par le canal du Porge et les entrées par les rivières et le canal des étangs représente donc une perte d'alcalinité de 5 Mmol en 2014 et de 1 Mmol en 2015. La diminution observée du stock d'alcalinité est proche de ces valeurs, avec 4 Mmol en 2014 et 1 Mmol en 2015. Ceci suggère que pour le lac de Lacanau, les flux superficiels sont les plus déterminants sur le bilan de l'alcalinité en période hivernale et printanière de recharge. Toutefois, comme pour le lac de Carcans-Hourtin, des augmentations significatives du stock d'alcalinité sont visibles en été, quand les rivières et les canaux ne coulent pratiquement pas, indiquant que d'autres processus se mettent en place.

Au final, la simulation des inventaires d'alcalinité des deux lacs à partir du bilan hydrologique n'explique pas l'évolution observée (Figure 5.16 b). A la fin de la période d'étude de 18 mois, la différence de stock entre cette simulation et les mesures est de 23 Mmol à Carcans-Hourtin et de 6 Mmol à Lacanau. L'écart entre la simulation et les mesures est particulièrement important durant la période d'étiage de juin à décembre 2014, au moment où les flux superficiels sont très faibles.

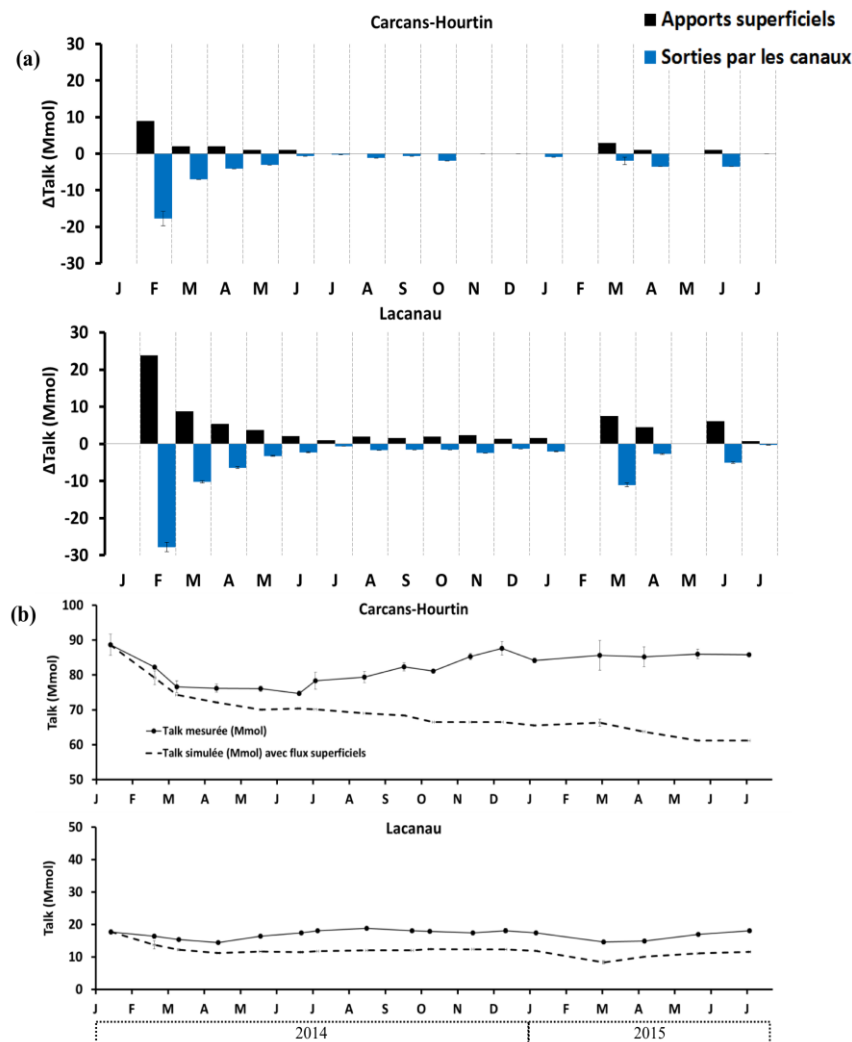


Figure 5. 16 : (a) Variations mensuelles d'alcalinité à partir du bilan hydrologique. Chaque barre intègre le temps depuis la dernière mesure du mois qui la précède. Les lacunes de février et mai 2015 sont comprises dans les valeurs de mars et juin 2015 respectivement; (b) Inventaire et résultats de la simulation partielle de l'évolution de l'alcalinité dans les deux lacs à partir des flux superficiels.

c. Bilan de l'azote sur l'alcalinité

i. Bilan de l'ammonium

Les stocks d'ammonium dans le lac de Carcans-Hourtin varient entre 500 et 7000 kmol durant la période d'observation (Figure 5.17 a). Dans le lac de Lacanau, les stocks varient de 20 à 550 kmol (Figure 5.17 b). Les valeurs annuelles maximales sont atteintes en avril. Les concentrations diminuent durant les périodes printanières et estivales. Le minimum de 500 kmol pour Carcans-Hourtin est atteint au mois d'août 2014 et le minimum de 20 kmol est atteint en septembre 2014 dans le lac de Lacanau.

Pour le lac de Carcans-Hourtin, les apports superficiels d'ammonium (pluie et rivière) sont faibles par rapport au stock du lac. Ils représentent un cumul de 1610 ± 160 kmol sur l'ensemble de la période (Figure 5.17 a et 5.18). Les pertes par le canal représentent également 1586 ± 222 kmol (Figure 5.18). Cela souligne l'importance des processus internes pour ce paramètre (colonne d'eau et sédiment). Pour Lacanau, les apports superficiels sont de 2190 ± 48 kmol sur l'ensemble de la période (Figure 5.17 b). Les sorties par le canal du Porge représentent 1750 ± 334 kmol (figure 5.18). Les flux superficiels sont donc à prendre en compte dans le budget en ammonium du lac de Lacanau, bien qu'ils n'expliquent pas toute l'évolution observée.

Les flux benthiques d'ammonium représentent la majeure partie des apports en ammonium pour la colonne d'eau dans les deux lacs. Ils représentent 4670 ± 1860 kmol à Carcans-Hourtin (Figure 5.17 a et 5.18) et 5440 ± 660 kmol à Lacanau (Figure 5.17 b et 5.18). La majeure partie de ces apports se fait durant les périodes estivales. Ces apports peuvent largement expliquer les pics d'ammonium observés en avril 2014 et 2015 dans le lac de Lacanau. Toutefois, ils sont insuffisants pour boucler le bilan du lac de Carcans-Hourtin. En effet, l'ammonification dans la colonne d'eau est une source additionnelle d'ammonium ; toutefois, en présence d'oxygène, cet ammonium devrait être nitrifié en nitrate.

ii. Bilan du nitrate

Les stocks de nitrate dans le lac de Carcans-Hourtin varient entre 1265 et 8360 kmol sur l'ensemble de la période d'observation (Figure 5.17 a). Dans le lac de Lacanau, les stocks varient de 10 à 1240 kmol (Figure 5.17 b). Les stocks les plus importants sont au début du printemps. Les concentrations diminuent durant les périodes printanières et estivales. Le minimum de 1265 kmol pour Carcans-Hourtin est atteint au mois de novembre 2014 et le minimum de 10 kmol est atteint en octobre dans le lac de Lacanau.

Les apports superficiels de nitrate pour le lac de Carcans-Hourtin sont importants. Ils représentent un cumul de 23110 ± 4300 kmol sur l'ensemble de la période (Figure 5.17 a et 5.18). Les pertes par le canal sont beaucoup plus faibles et représentent seulement 3460 ± 550 kmol. Une grande partie du nitrate apporté au lac y est donc piégée ou transformée. Pour Lacanau, les apports superficiels sont de 6145 ± 322 kmol sur l'ensemble de la période (Figure 5.17 b et 5.18). Les sorties par le canal du Porge représentent 4140 ± 700 kmol.

Les flux benthiques de nitrate sont négatifs pour les deux lacs. Ils représentent un flux de la colonne d'eau vers le sédiment de 2490 ± 217 kmol à Carcans-Hourtin (Figure 5.17 a et 5.18) et 1033 ± 49 kmol à Lacanau (Figure 5.17 b et 5.18) sur l'ensemble de la période d'étude. La majeure partie de cet export de nitrate a lieu durant le printemps, lorsque les concentrations

dans la colonne d'eau entretiennent un gradient élevé entre la colonne d'eau et le sédiment (Chapitre 3, Figure 3.65, page 181 à 186).

Dans la colonne d'eau oxygénée, la nitrification de l'ammonium constitue une source supplémentaire de nitrate. Durant l'hiver 2014-2015, avant la mise en place des flux superficiels entre février et mars 2015, une augmentation du stock de nitrate apparaît dans les deux lacs (entre novembre et janvier). Elles vont de 1000 kmol à 4000 kmol à Carcans-Hourtin et de 100 kmol à 800 kmol à Lacanau. Durant cette période, les différences entre les apports et les sorties en nitrate sont de 250 kmol à Lacanau et de 755 kmol à Carcans-Hourtin. Les apports sont essentiellement assurés par les eaux pluviales. On en déduit par différence une source de nitrate par nitrification de 2245 kmol à Carcans-Hourtin et de 450 kmol à Lacanau. La présence de nitrite dans la colonne d'eau, avec des concentrations jusqu'à 0,2 μM à Carcans-Hourtin et 0,1 μM à Lacanau entre octobre, novembre et décembre 2014, confirme le phénomène de nitrification.

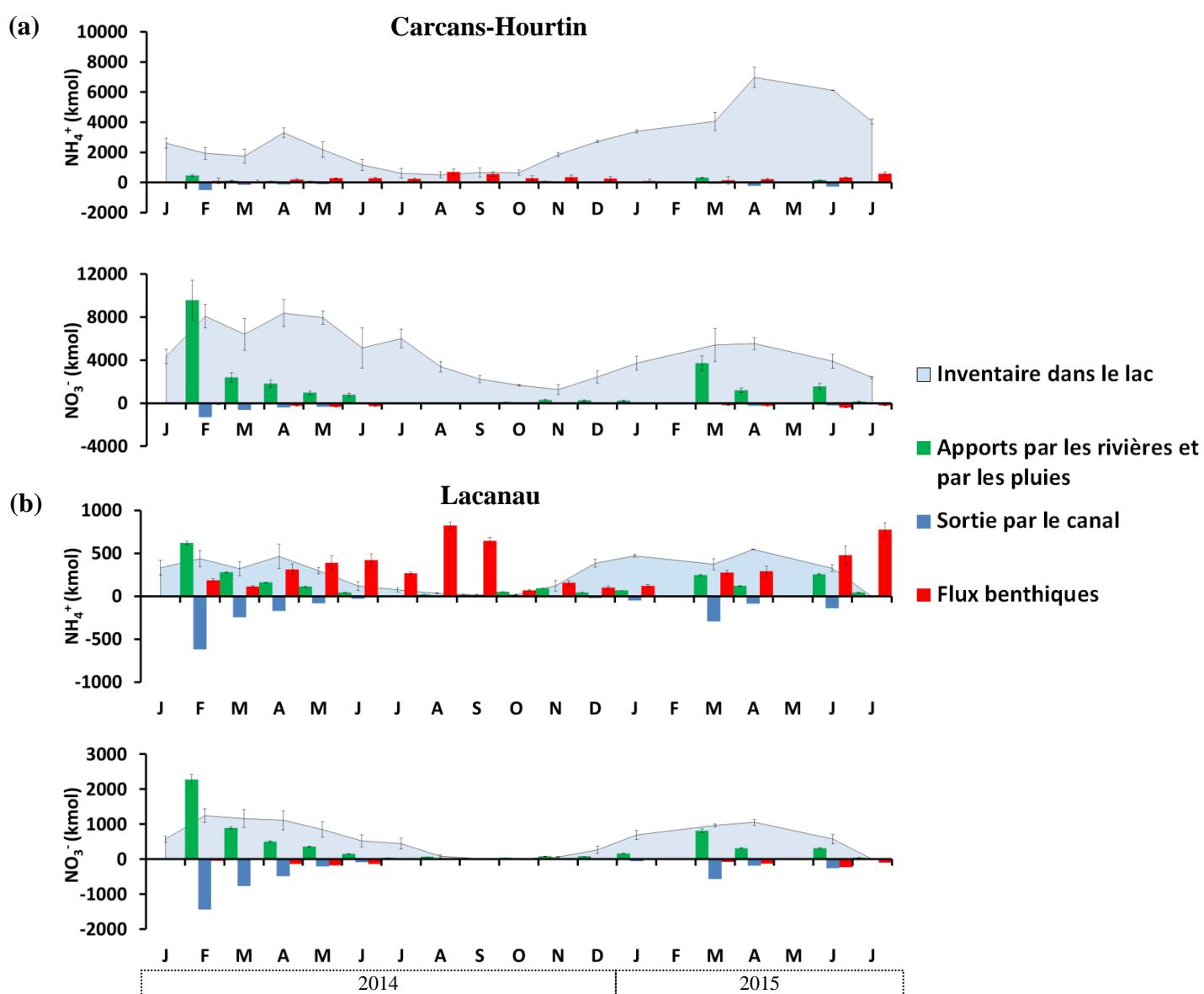


Figure 5. 17 : Bilan des entrées et des sorties superficielles, des flux benthiques et inventaires d'ammonium et de nitrate dans les lacs de Carcans-Hourtin (a) et de Lacanau (b) de janvier 2014 à juillet 2015.

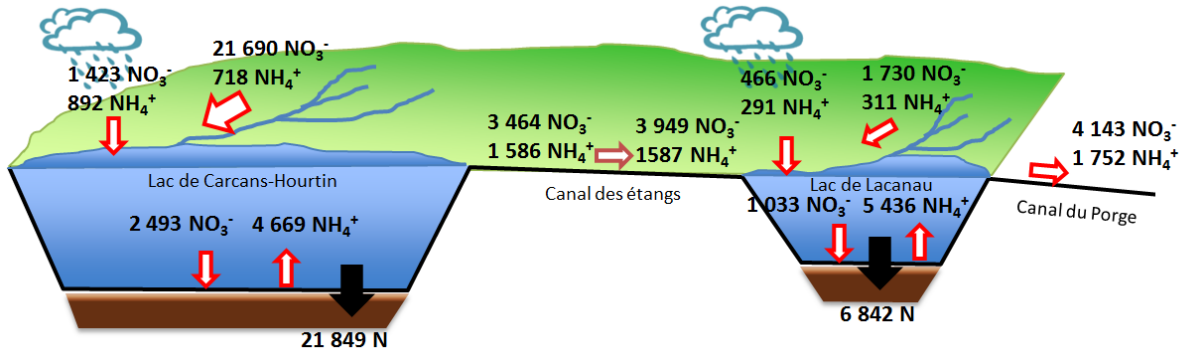


Figure 5. 18 : Synthèse des flux d'ammonium et de nitrate en kmol dans le bassin versant des lacs médocains de janvier 2014 à juillet 2015.

iii. Impact des variations des stocks de nitrate et d'ammonium sur l'alcalinité

A l'échelle annuelle, les processus biogéochimiques liés au cycle de l'azote produisent de l'alcalinité dans les deux lacs (Figure 5.19). La production d'alcalinité est due aux processus consommateurs de nitrate (dénitrification et assimilation, symbolisées par le terme $\Delta\text{Talk Nitrate}$) et producteurs d'ammonium (ammonification, représentée par $\Delta\text{Talk Ammonium}$) (Figure 5.19). La production d'alcalinité liée à la consommation du nitrate est maximale en période hivernale et printanière, lorsque les stocks de nitrate sont importants. En revanche, l'augmentation du stock d'alcalinité liée à l'ammonification est variable temporellement (Figure 5.19).

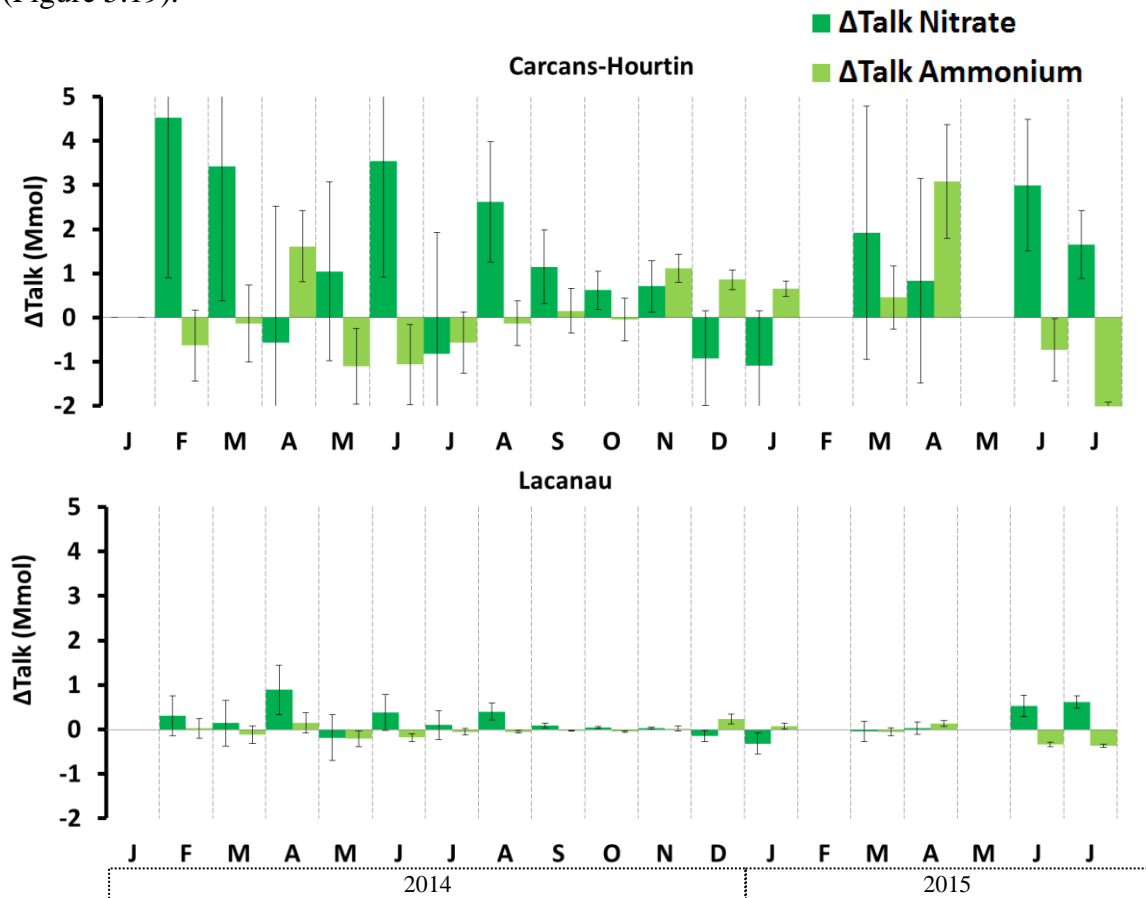


Figure 5. 19 : Variations mensuelles d'alcalinité à partir des bilans de nitrate et d'ammonium. Chaque barre intègre le temps depuis la dernière mesure du mois qui la précède, les lacunes de février et mai 2015 sont comprises dans les valeurs de mars et juin 2015 respectivement.

Ces variations d'alcalinité liées au cycle de l'azote peuvent être intégrées dans le modèle de simulation du stock d'alcalinité basé sur le bilan hydrologique. Les inventaires sont alors mieux estimés, les processus liés à l'azote comblant partiellement le déficit d'alcalinité entre les mesures et la simulation (Figure 5.20).

En effet, les flux d'alcalinité calculés sur 18 mois avec le bilan hydrologique seul correspondent à un manque de 23 et 6 Mmol pour Carcans-Hourtin et Lacanau. Les processus biogéochimiques liés à l'azote ajoutent respectivement 21 ± 14 Mmol et 2 ± 3 Mmol pour ces deux lacs (Figure 5.20).

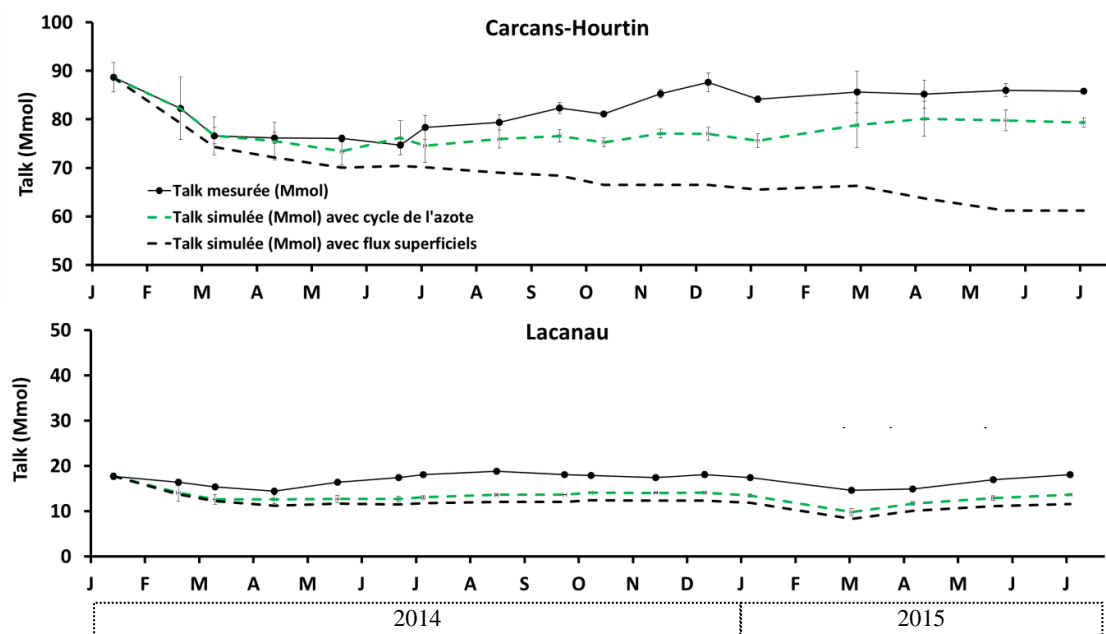


Figure 5. 20 : Inventaire d'alcalinité et résultats de la simulation partielle de l'évolution de l'alcalinité dans les deux lacs à partir des processus biogéochimiques de l'azote additionnés aux flux superficiels.

L'écart entre mesure et simulation est ainsi restreint, en particulier pour le lac de Carcans-Hourtin, probablement en raison des forts apports en nitrate issus des zones agricoles du bassin versant. La génération d'alcalinité par l'azote est donc stimulée par l'activité anthropique qui augmente les quantités d'azote du milieu récepteur (Abril and Frankignoulle, 2001). Outre la présence abondante de nitrate pouvant être consommé, l'augmentation des flux de nitrate stimule également la production de matière organique. La minéralisation de cette matière organique stimule à son tour l'ammonification et in fine la production d'alcalinité.

Concernant la production d'alcalinité liée à la consommation des nitrates (Δ Talk Nitrate), il n'est pas possible de distinguer directement la part liée à l'assimilation et celle liée à la dénitrification : en effet, les calculs effectués ici sont basés sur les variations de stock de nitrate dans la colonne d'eau. Toutefois, la part liée à la dénitrification peut être indirectement estimée à partir des flux benthiques de nitrate, obtenus sur les carottes sédimentaires.

A Carcans-Hourtin, 2490 kmol de nitrate seraient ainsi potentiellement dénitrifiés dans les sédiments, soit une production d'alcalinité de 2,49 Mmol (Figure 5.18). La dénitrification représenterait ainsi environ 14% des 18 Mmol d'alcalinité produites par les processus biogéochimiques liés au cycle de l'azote.

A Lacanau, les flux benthiques de nitrate correspondent à une dénitrification potentielle de 1030 kmol de nitrate (Figure 5.18). Il y aurait donc 1,03 Mmol d'alcalinité produite selon ce processus sur les 2 Mmol de Δ Talk Nitrate (Figure 5.19).

d. Bilan du fer et du manganèse sur l'alcalinité

i. Bilan du fer(II) dissous

Les stocks de Fe_d dans le lac de Carcans-Hourtin varient entre 12 et 616 kmol sur l'ensemble de la période d'observation (Figure 5.21). Dans le lac de Lacanau, les stocks varient de 65 à 431 kmol (Figure 5.21). Les inventaires sont maximaux en avril. Les concentrations diminuent durant les périodes printanières et estivales. Le minimum de 12 kmol pour le lac de Carcans-Hourtin est atteint au mois de décembre 2014 et le minimum de 20 kmol est atteint en novembre 2014 dans le lac de Lacanau.

Les apports superficiels de Fe_d dans le lac de Carcans-Hourtin représentent un cumul de 1109 ± 303 kmol sur l'ensemble de la période (Figure 5.21 et 5.22). Les pertes par le canal représentent 169 ± 25 kmol. Pour Lacanau, les apports superficiels sont de 2124 ± 453 kmol sur l'ensemble de la période (Figure 5.21 et 5.22). Les sorties par le canal du Porge représentent 1270 ± 143 kmol. Les sorties représentent ainsi respectivement 15% et 60% des apports des lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau. Une grande part des apports des bassins versants est donc oxydée dans la colonne d'eau. Cette proportion est plus forte à Carcans-Hourtin, probablement en raison d'un temps de résidence des eaux plus long.

Les flux benthiques de Fe_d sont de 395 ± 37 kmol à Carcans-Hourtin et de 3061 ± 259 kmol à Lacanau (Figure 5.21 et 5.22). La majeure partie des apports benthiques se fait durant les périodes estivales. Par exemple, pour le lac de Lacanau, les flux en août (611 kmol) et en septembre (481 kmol) dépassent l'inventaire de Fe_d de la colonne d'eau (< 255 kmol). Ceci suggère que la majeure partie des flux benthiques est directement oxydée dans la colonne d'eau oxygène.

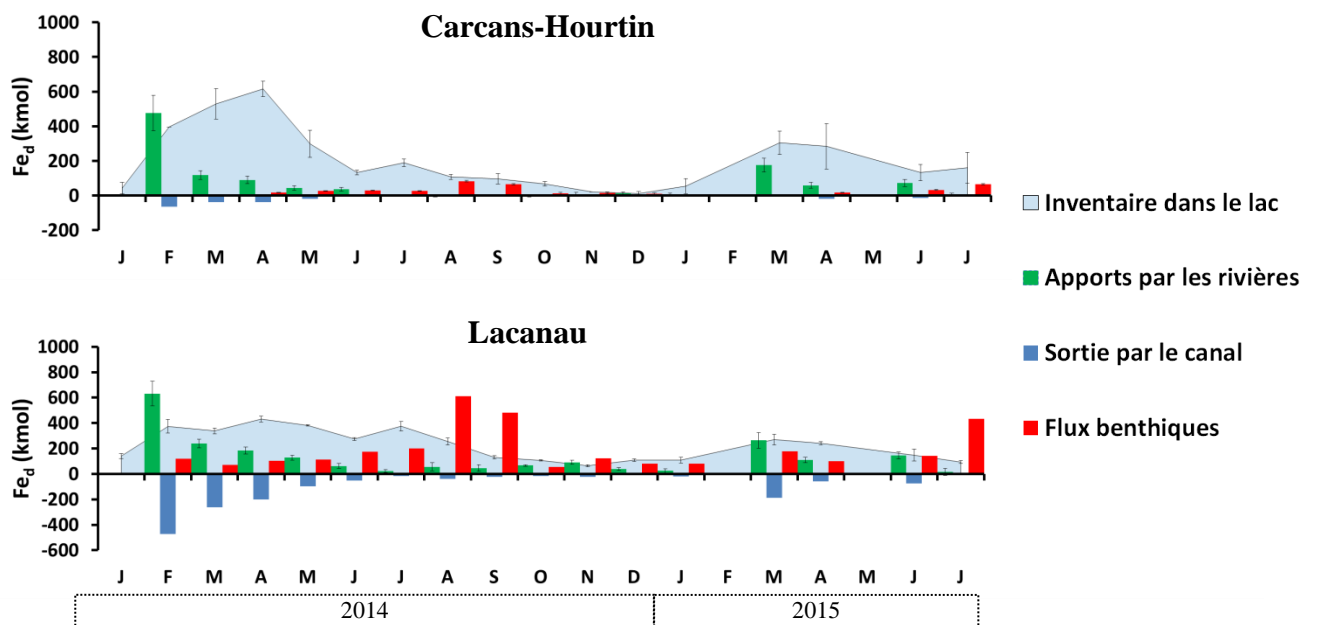


Figure 5. 21 : Bilan des sources et des puits et inventaires du fer dissous dans les lacs de Carcans-Hourtin (en haut) et de Lacanau (en bas) de janvier 2014 à juillet 2015.

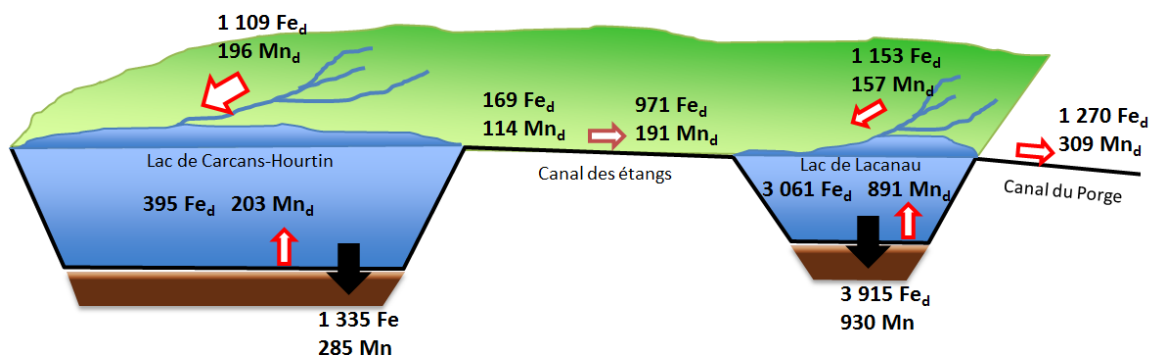


Figure 5. 22 : Synthèse des flux de fer(II) et de manganèse(II) en kmol dans le bassin versant des lacs médocains de janvier 2014 à juillet 2015.

ii. Bilan du manganèse(II) dissous

Les stocks de Mn_d dans le lac de Carcans-Hourtin varient entre 61 et 333 kmol sur la période d'observation (Figure 5.23). Dans le lac de Lacanau, les stocks varient de 0 à 126 kmol (Figure 5.23).

Les apports superficiels de Mn_d dans le lac de Carcans-Hourtin représentent un cumul de 196 ± 40 kmol en 18 mois (Figure 5.22 et 5.23). Les pertes par le canal représentent 114 ± 22 kmol. Pour Lacanau, les apports superficiels sont de 348 ± 25 kmol (Figure 5.22 et 5.23). Les sorties par le canal du Porge représentent 309 ± 47 kmol. Les flux benthiques de Mn_d sont de 203 ± 31 kmol à Carcans-Hourtin et de 891 ± 134 kmol à Lacanau (Figure 5.22 et 5.23). Ainsi, 75% des flux entrants sont retenus dans les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau.

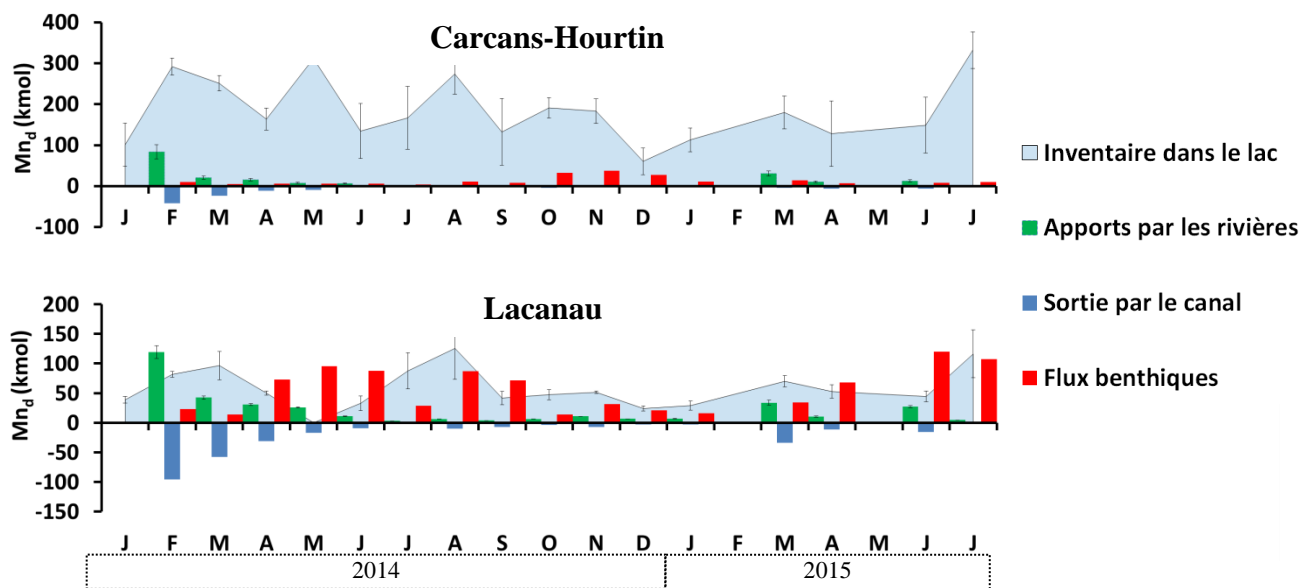


Figure 5. 23 : Bilan des sources et des puits et inventaires du manganèse dissous dans les lacs de Carcans-Hourtin (en haut) et de Lacanau (en bas) de janvier 2014 à juillet 2015.

iii. Impact des variations de stocks de fer(II) et de manganèse(II) sur l'alcalinité

La rétention du fer et du manganèse dans les lacs est due à l'oxydation de Fe(II) et Mn(II). A l'échelle annuelle, ce processus consomme de l'alcalinité dans les deux lacs (Figure 5.24a). Les variations d'alcalinité correspondant à ce processus, notées respectivement $\Delta Talk Fe_d$ pour l'oxydation du fer et $\Delta Talk Mn_d$ pour l'oxydation du manganèse, sont variables temporellement. Les valeurs les plus négatives de $\Delta Talk Fe_d$ sont ainsi atteintes durant les périodes de recharge des lacs et dans les mois qui suivent (Figure 5.24a). Des valeurs positives sont observées en mars, avril, juillet 2014 et janvier et mars 2015 à Carcans-Hourtin

et en avril, juillet 2014 et mars 2015 à Lacanau, coïncidant avec les faibles flux benthiques calculés.

Au final, le cumul sur les 18 mois d'étude des processus biogéochimiques du Fe et du Mn correspond à une consommation de 2 Mmol dans les deux lacs. Cette contribution est faible par rapport aux autres processus simulés (Figure 5.24b).

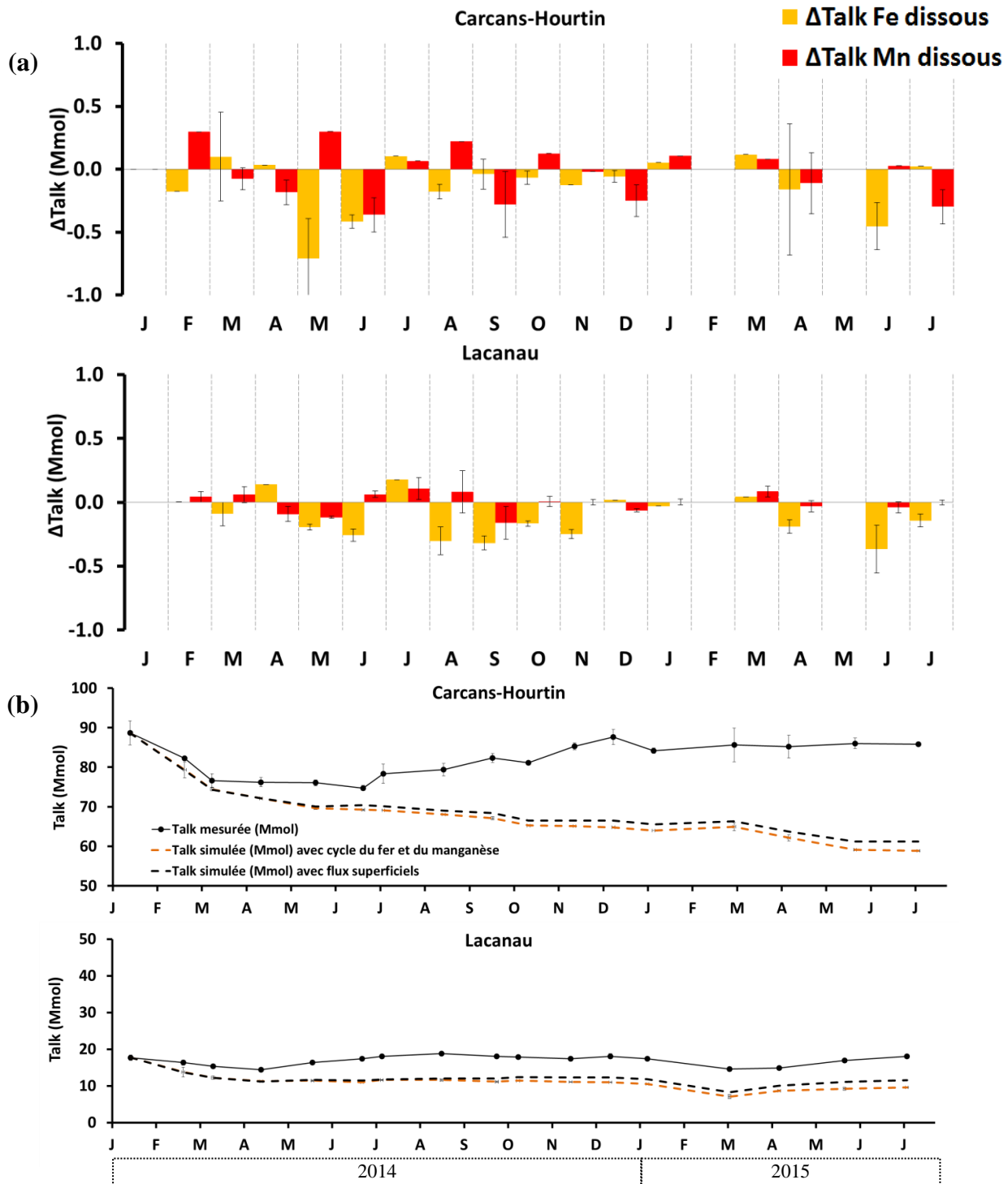


Figure 5. 24 : (a) Variations mensuelles d'alcalinité à partir des bilans de fer(II) et de manganèse(II). Chaque barre intègre le temps depuis la dernière mesure du mois qui la précède, les lacunes de février et mai 2015 sont comprises dans les valeurs de mars et juin 2015 respectivement; (b) Inventaire de l'alcalinité et résultats de la simulation partielle de l'évolution de l'alcalinité dans les deux lacs à partir des processus biogéochimiques du fer et du manganèse additionnés aux flux superficiels.

e. Bilan du soufre sur l'alcalinité

i. Flux benthiques de sulfate

Bien que les concentrations en sulfate dans la colonne d'eau soient plus élevées à Carcans-Hourtin (284 à 369 μM) qu'à Lacanau (163 à 248 μM), la consommation benthique de sulfate pondérée par unité de surface est beaucoup plus forte à Lacanau. La consommation benthique moyenne est ainsi de $520 \pm 47 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour Lacanau et de $201 \pm 16 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour Carcans-Hourtin. Les processus benthiques dans les sédiments sableux (qui représentent la plus grande partie de la surface sédimentaire) sont en effet plus intenses à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin.

Au final, les flux benthiques totaux sur la période d'étude (18 mois) représentent $6,5 \pm 0,6 \text{ Mmol}$ à Carcans-Hourtin et $4,5 \pm 0,4 \text{ Mmol}$ à Lacanau.

ii. Impact du stockage des sulfures sur la production l'alcalinité

En considérant que les sulfates consommés produisent des sulfures qui restent piégés dans les sédiments, la production d'alcalinité qui en résulte (notée $\Delta\text{Talk Sulfatoréduction}$) correspond au double de la consommation de sulfate (Figure 5.25).

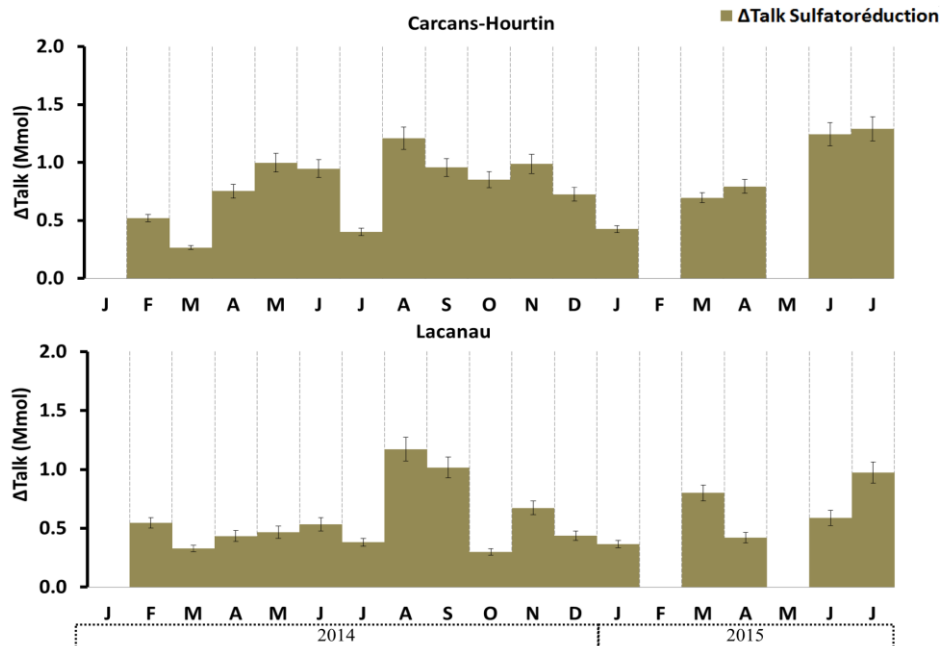


Figure 5. 25 : Variations mensuelles d'alcalinité à partir du stockage de sulfures dans les sédiments. Les flux d'alcalinité mensuels représentent le double des flux benthiques de sulfate. Chaque barre intègre le temps depuis la dernière mesure du mois qui la précède, les lacunes de février et mai 2015 sont comprises dans les valeurs de mars et juin 2015 respectivement.

Ainsi, en 18 mois, $9 \pm 1 \text{ Mmol}$ d'alcalinité sont produites pour le lac de Lacanau et $13 \pm 2 \text{ Mmol}$ pour le lac de Carcans-Hourtin (Figure 5.26). Ce processus joue donc un rôle majeur dans le bilan de l'alcalinité, comme cela a été mis en évidence pour d'autres lacs (Siver et al., 2003 ; Giblin et al., 1990).

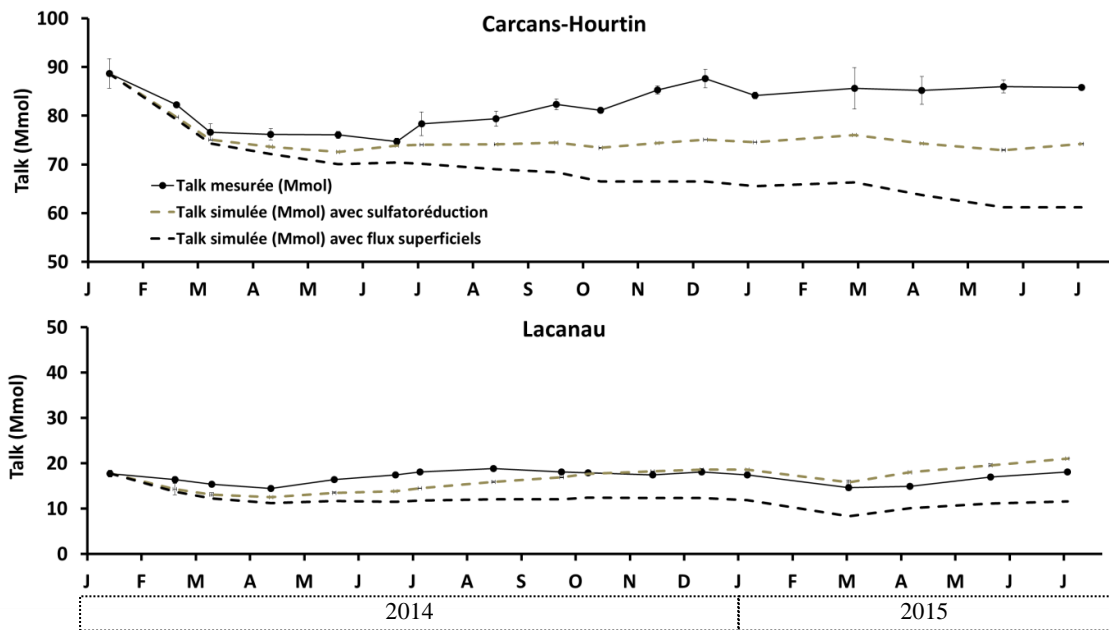


Figure 5. 26 : Inventaire d'alcalinité et résultat de la simulation de l'évolution de l'alcalinité dans les deux lacs à partir de la sulfatoréduction additionnée aux flux superficiels.

f. Synthèse sur la production d'alcalinité

i. Impact de l'ensemble des processus sur la production d'alcalinité

La simulation des stocks d'alcalinité à partir de l'ensemble des processus incluant le bilan hydrologique, les processus biogéochimiques de l'azote, du fer, du manganèse et du soufre permet de reproduire correctement les stocks mesurés dans les lacs durant l'ensemble de la période d'étude de janvier 2014 à juillet 2015 (Figure 5.27). La bonne adéquation entre les données et l'inventaire modélisé valide les mesures de flux superficiels et benthiques et les hypothèses faites sur la nature et l'intensité des processus biogéochimiques dans les deux lacs.

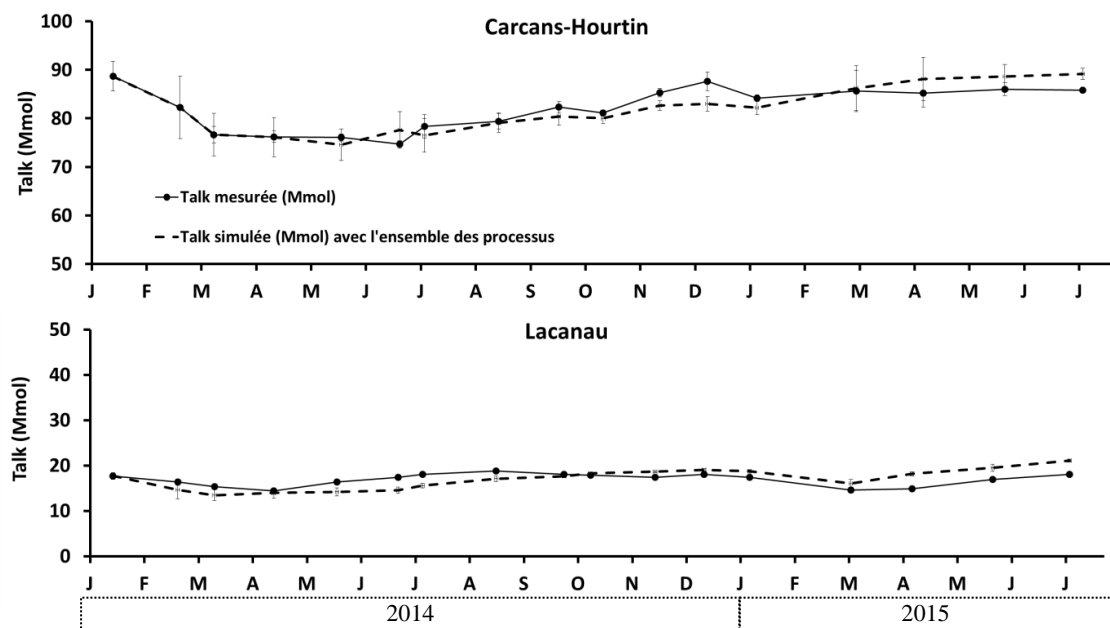


Figure 5. 27 : Inventaire d'alcalinité et résultat de la simulation complète de l'évolution de l'alcalinité dans les deux lacs.

ii. Contribution des différents processus au bilan d'alcalinité

Le bilan de l'alcalinité observée et modélisée est la somme des puits et des sources.

Pour le lac de Carcans-Hourtin, 95% du puits d'alcalinité correspondent aux sorties d'eaux par le canal des étangs (Figure 5.28). L'oxydation du Fe(II) dissous représente 4% du puits et l'oxydation du Mn(II) 1%. Les sources d'alcalinité sont réparties entre l'assimilation des nitrates (42%), les apports superficiels (39%) et la sulfatoréduction (17%). La production d'ammonium par ammonification et les flux benthiques ne représentent que 3% (Figure 5.28). En période d'été (faibles apports du bassin versant), la consommation d'alcalinité est encore dominée par les sorties par le canal des étangs (65%). L'oxydation du Fe(II) représente alors 11% et celle du Mn(II) 3%. Durant cette période, les processus affectant l'ammonium représentent 21% de l'alcalinité consommée. Les sources d'alcalinité durant la période d'été sont attribuées à la sulfatoréduction (47%), à l'assimilation des nitrates (43%) et de moindre manière aux entrées par la pluie (10%) (Figure 5.28).

Sur l'ensemble de la période d'observation, les puits d'alcalinité du lac de Lacanau sont dus à 97% aux sorties d'eaux par le canal du Porge (Figure 5.28). L'oxydation du fer(II) dissous est le processus biogéochimique majoritaire (2%) et l'oxydation du Mn(II) est négligeable (proche de 0%). L'assimilation et la nitrification de l'ammonium consomment 1% de l'alcalinité. La production d'alcalinité est répartie entre les apports superficiels (89%), la sulfatoréduction (8%) et l'assimilation des nitrates (3%) (Figure 5.28).

En période d'été, la consommation d'alcalinité à Lacanau est aussi dominée par les sorties par le canal du Porge (87%). L'oxydation du Fe(II) représente 8%, l'assimilation et la nitrification de l'ammonium 4% et l'oxydation du Mn(II) 1%. L'alimentation du stock d'alcalinité durant la période d'été est due aux apports superficiels (76%), à la sulfatoréduction (18%) et à l'assimilation des nitrates (6%) (Figure 5.28).

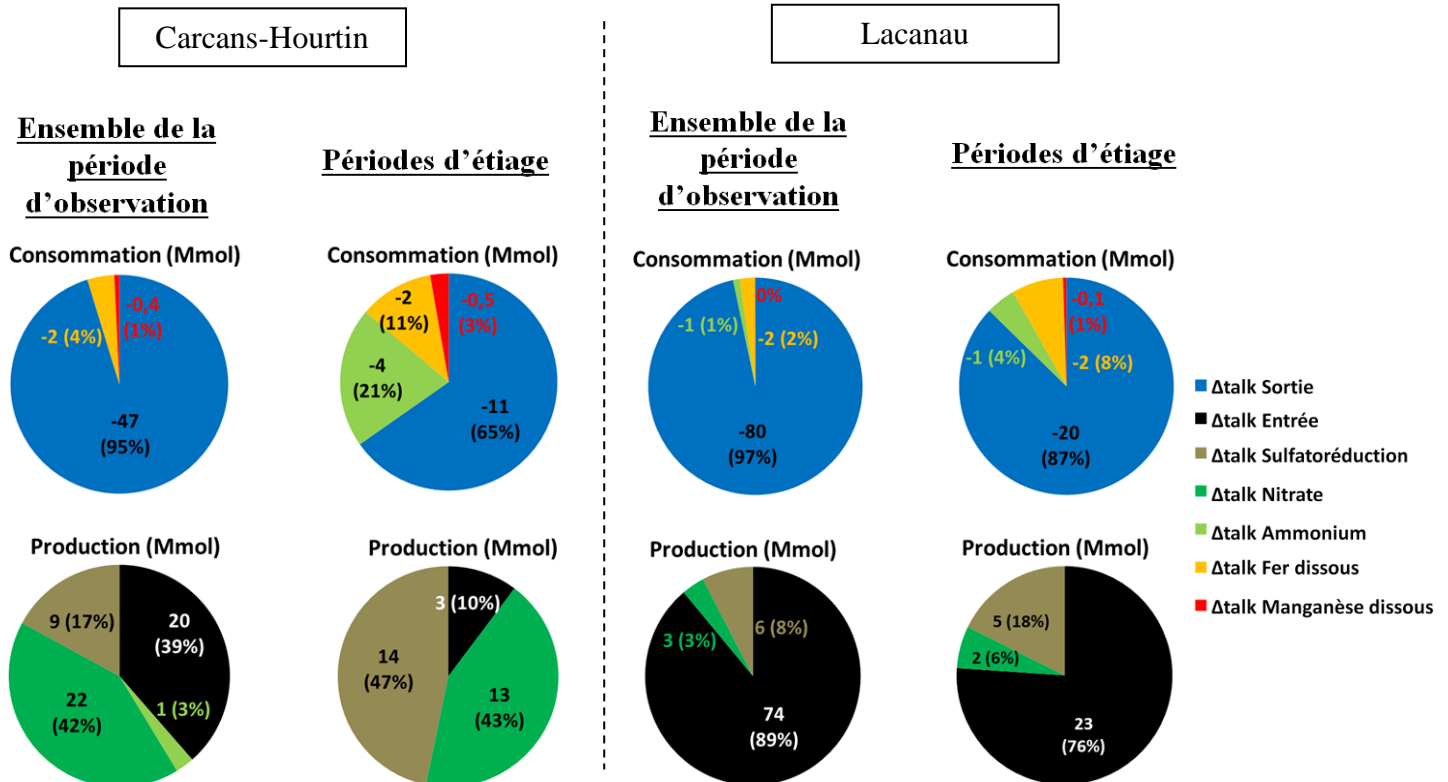


Figure 5. 28 : Bilan des flux et des processus qui déterminent les variations de l'alcalinité dans le lac de Carcans-Hourtin (a) et le lac de Lacanau (b) de janvier 2014 à juillet 2015. Les proportions de chaque processus sont indiquées sur l'ensemble de la période d'observation, sur les périodes d'été et sans considérer le bilan hydrologique.

4. Synthèse

Le bilan de masse de l'alcalinité permet de préciser la nature et l'intensité des processus biogéochimiques se déroulant dans les lacs médocains : la bonne concordance entre les données et le modèle indique que nos hypothèses sont valides. Nous montrons que l'oxydation du fer et du manganèse dans la colonne d'eau est le principal processus de rétention de ces éléments dans les lacs. Ce résultat attendu est ainsi quantifié. Nous démontrons aussi que le soufre réduit est piégé dans les sédiments à long terme. Les sulfures ne sont pas ré-oxydés, ou la fraction qui est éventuellement oxydée est minime. L'ammonification égale (voire même excède en période d'étiage) les processus d'assimilation du nitrate et de nitrification additionnés. Ce résultat suggère que l'ammonification est le processus dominant dans le cycle de l'azote, ce qui permet l'accumulation d'ammonium dans la colonne d'eau. Cette accumulation n'est pas expliquée par les flux benthiques (Figure 5.17), mais par les processus hétérotrophes pélagiques aérobies. Ceci concorde avec les chroniques d'oxygène dissous. La nitrification de l'ammonium augmente les concentrations de nitrate dans les deux lacs. Le principal puits de nitrate est l'assimilation par les producteurs primaires.

III. Comportement du fer dissous dans la colonne d'eau

Les eaux des lacs médocains sont bien oxygénées mais montrent des concentrations en Fe(II) élevées, comprises entre 0,1 et 3,1 μM à Carcans-Hourtin et entre 1 et 8 μM à Lacanau (Figure 3.26, page 116). Le Fe(II) s'oxyde en Fe(III) insoluble en présence d'oxygène (Stumm et Morgan, 1996). La présence de Fe(II) dans la colonne d'eau des lacs médocains suggère que la cinétique d'oxydation de Fe(II) est lente. Cette oxydation a plusieurs implications : elle produit de l'alcalinité (cf. chapitre 5. II), et la précipitation de Fe(III) est un piège pour le phosphore inorganique dissous. En effet, les oxyhydroxides néoformés ont une forte capacité de piégeage des phosphates dissous (e.g., Jensen et al., 1995; Krom et Berner, 1980; Lajtha et Harrison, 1995; Lijklema, 1980; Slomp et al., 1996; Slomp et al., 1996; Slomp et van Raaphorst, 1993; Sundby et al., 1992). Les oxydes de fer interviennent également dans le piégeage des métaux traces (Du Laing et al., 2009; Gambrell, 1994; Gupta et Chen, 1975; Sholkovitz, 1978). Nos données permettent de décrire les mécanismes qui interviennent dans le cycle du fer et ainsi apporter des éléments pour comprendre le comportement du phosphore et des métaux traces.

1. Dynamique du fer en milieu aérobie

Nous définissons le fer dissous comme étant le fer mesuré par colorimétrie avec la ferrozine dans l'eau filtrée à 0,20 μm . Sous cette forme, le fer peut être colloïdal (Pizarro et al., 1995) ou dissous sous la forme de fer ferreux (Fe(II) ou Fe^{2+}) ou ferrique (Fe(III) ou Fe^{3+}), plus ou moins complexé à la matière organique dissoute (Nagai et al., 2007) et notamment aux acides humiques et fulviques (Buffle, 1977; Pullin et Cabaniss, 2003).

Pour les pH mesurés dans les deux lacs (compris entre 7 et 8), la forme majoritaire du fer dissous est le fer ferreux (Pullin et Cabaniss, 2003; Stumm et Morgan, 1996). La méthode d'analyse utilisée (Stookey, 1970) ne mesure que le fer ferreux : de l'acide ascorbique a été ajouté à tous nos échantillons pour réduire les ions ferriques en ions ferreux (Viollier et al., 2000) et ainsi mesurer le fer dissous total. Nous avons comparé les résultats avec et sans ajout d'acide ascorbique sur de nombreux échantillons : les données obtenues étaient similaires, ce qui suggère que le fer total mesuré était du fer ferreux.

La cinétique d'oxydation du fer(II) en milieu aérobie est gouvernée par le pH et la concentration en oxygène dissous (Baken et al., 2015; Davison et Seed, 1983; Millero et al., 1987; van der Grift et al., 2014), selon l'équation de Stumm et Lee (1961):

$$R = \frac{[dFe(II)]}{dt} = k[Fe(II)][OH^-]^2 pO_2$$

Avec R la cinétique d'oxydation de Fe^{2+} , k la constante d'oxydation de Fe^{2+} , pO_2 la pression partielle en oxygène et $[OH^-]$ l'activité des ions hydroxydes obtenue à partir de la mesure de pH. L'oxydation du Fe^{2+} dépend principalement du pH, puisque l'activité de OH^- est au carré. La constante d'oxydation k est comprise entre $1,5$ et $3 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à 20°C . L'évolution en fonction du temps de la concentration en Fe^{2+} à partir d'une concentration initiale Fe_0^{2+} s'écrit donc (Stumm et Lee, 1961) :

$$Fe^{2+} = Fe_0^{2+} \exp(-k_1 t)$$

$$\text{avec } k_1 = k pO_2 (OH^-)^2 \text{ et la demi-vie de } Fe^{2+} = \ln 2 / k_1$$

Ces équations sont valables pour des concentrations supérieures à celles mesurées dans les lacs médocains (Baken et al., 2013). Elles ne le sont plus pour des valeurs de concentrations de l'ordre du nanomolaire, où d'autres paramètres jouent sur l'oxydation du fer de manière significative. Les paramètres impliqués sont alors : la présence de particules (ligands organiques particulière, colloïdaux) dans la colonne d'eau, qui stimulent l'oxydation de Fe^{2+} (Barry et al., 1994; Emmenegger et al., 1998; Pullin et Cabaniss, 2003) ; l'association entre le fer dissous et la DOM, qui diminue la capacité d'oxydation (Pullin et Cabaniss, 2003) ; la photoréduction, qui contrebalance l'oxydation (Collienne, 1983; Davison, 1993; Emmenegger et al., 1998) ; et l'activité biotique, qui utilise le fer (Barry et al., 1994).

2. Evolution du Fe(II) dissous dans les lacs

Dans les eaux des crastes, dont le pH est souvent compris entre 6 et 6,5 et la saturation en oxygène entre 70% et 100% (pO_2 entre 0,15 et 0,21), la demi-vie de Fe^{2+} serait de 2 à 27 heures selon l'équation de Stumm et Lee (1961). Ceci peut expliquer les concentrations de l'ordre du micromolaire de Fe^{2+} observées dans les cours d'eau qui alimentent les lacs.

Dans les lacs, les pH sont plus élevés. Ils sont proches de 7 en période de recharge et atteignent 8 en été (Figure 5.29). La demi-vie de Fe^{2+} serait alors dans des valeurs comprises entre 16 minutes en hiver et 10 secondes en été. Le fer réduit devrait donc disparaître rapidement. Nous observons cependant des concentrations entre 0,1 et 8 μM tout au long de l'année (Chapitre 3, page 116), ce qui suggère un flux continu de Fe^{2+} ou alors une cinétique d'oxydation plus lente que celle prévue pour Fe^{2+} libre.

L'hypothèse d'une cinétique d'oxydation rapide et d'une alimentation permanente de Fe^{2+} est à écarter. Un calcul rapide montre que pour maintenir des concentrations en Fe^{2+} au-dessus de 1 μM à pH 7, il faudrait fournir 2 $\mu\text{mol/l}$ toutes les 16 minutes, soit près de 350 kmol, ce que les flux du bassin versant et les flux benthiques ne permettent pas de soutenir, puisqu'il s'agit de l'ordre de grandeur des flux mensuels les plus forts (Figure 5.21, page 266).

Les taux de soustraction de Fe^{2+} des eaux des lacs, que l'on peut interpréter en cinétique d'oxydation, peuvent être déduits du bilan de masse du fer. Ce bilan a été présenté dans la partie précédente, qui décrit le bilan de l'alcalinité (Figure 5.24, page 268). Ainsi, les cinétiques d'oxydation observées (k_o) peuvent être déduites de la comparaison entre la somme des flux (flux par les rivières + flux benthiques – export par les canaux) et l'évolution de

l'inventaire en Fe^{2+} dans les eaux des lacs. La valeur de k_0 est déduite de la relation $\mathbf{Fe(II)} = \mathbf{Fe(II)}_0 \exp(-k_0 t)$ où Fe(II) est l'inventaire observé et Fe(II)_0 est l'inventaire qui aurait dû être atteint si l'oxydation n'avait pas eu lieu.

Par exemple, entre janvier et février 2014, la différence entre les flux entrant et sortant est de 428 kmol à Carcans-Hourtin. Il s'agit surtout de flux issus du bassin versant. L'inventaire de Fe(II) est de 43 kmol en janvier. Il aurait dû atteindre $\text{Fe(II)}_0 = 473$ kmol en février. Or, la valeur observée est de 397 kmol. On peut donc considérer que 76 kmol de Fe(II) ont été oxydés en un mois. On obtient une valeur de k_0 de $0,0001 \text{ jour}^{-1}$ (demi-vie de 110 jours).

Un exemple plus contrasté peut encore être décrit : entre août et septembre 2014, la différence entre les flux entrant et sortant est de 497 kmol à Lacanau. Il s'agit essentiellement de flux benthiques. L'inventaire de Fe(II) est de 255 kmol en août. Il aurait dû atteindre $\text{Fe(II)}_0 = 750$ kmol en septembre. Or, la valeur observée est de 131 kmol. On peut donc considérer que 619 kmol de Fe(II) ont été oxydés en un mois. On obtient une valeur de k_0 de $0,001 \text{ jour}^{-1}$ (demi-vie de 9 jours).

Les valeurs de k_0 (et les demi-vies) évoluent entre ces deux exemples extrêmes au cours de la période d'étude (Figure 5.29). Les valeurs de cinétique obtenues sont près de 4 ordres de grandeurs plus lentes que le modèle de Stumm et Lee (1961). Cependant, les cinétiques observées sont liées aux valeurs de pH.

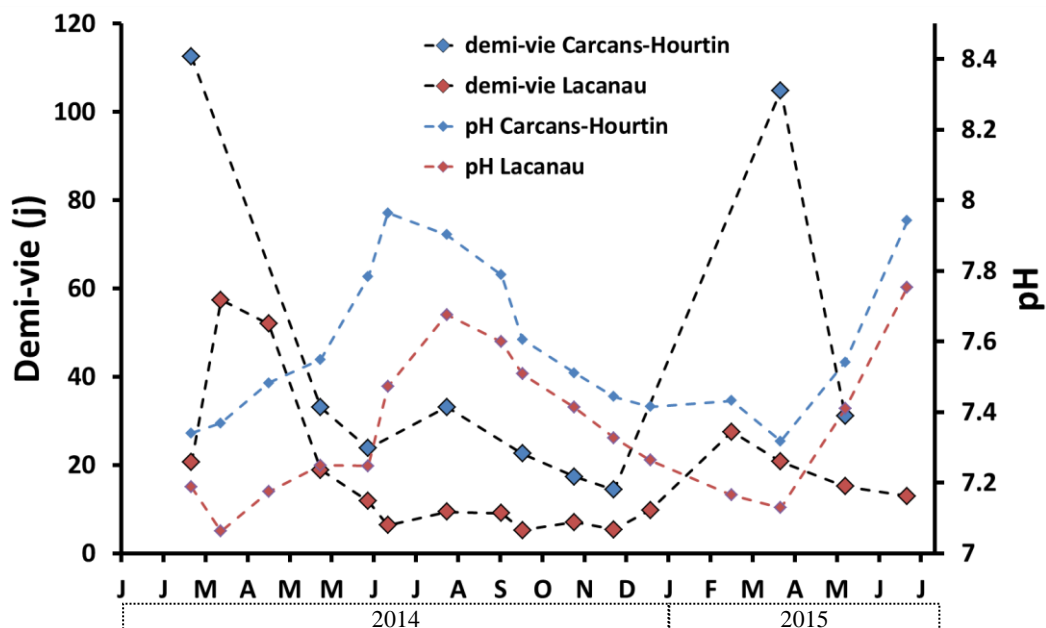


Figure 5. 29 : Chroniques de la demi-vie du fer dissous et du pH pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et juillet 2015.

Les valeurs de demi-vies sont plus fortes lorsque les pH sont faibles (inférieurs à 7,3 à Lacanau et inférieurs à 7,4 à Carcans-Hourtin). Elles atteignent alors 60 jours à Lacanau et 110 jours à Carcans-Hourtin (Figures 5.29 et 5.30). Cette relation entre pH et oxydation du fer ferreux dissous dépend du pH dans les lacs médocains, mais que la forme dissoute n'est pas l'ion Fe^{2+} libre. Pour le lac de Carcans-Hourtin, les demi-vies sont plus longues malgré des pH toujours supérieurs à ceux de Lacanau. Toutefois, les concentrations en fer(II) du lac de Carcans-Hourtin sont plus faibles et deviennent limitantes en période estivale.

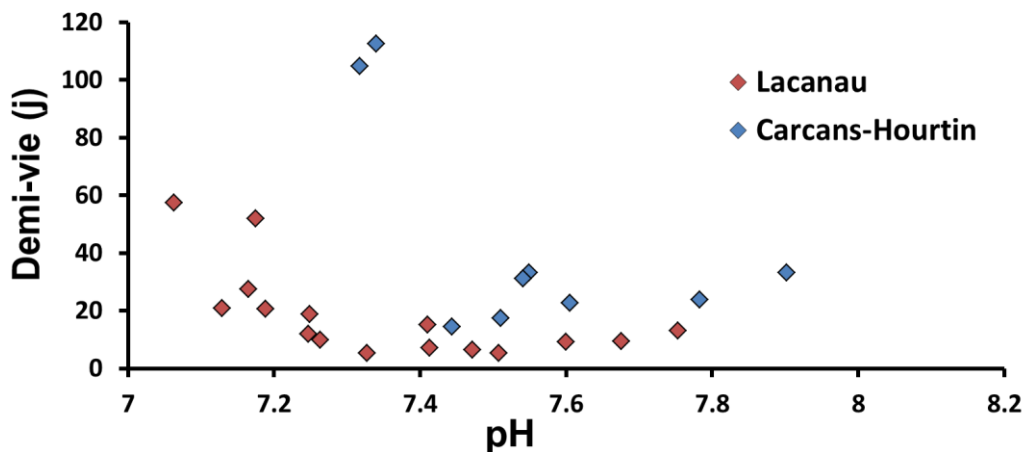


Figure 5. 30 : Relation entre la cinétique d'oxydation normalisée par la concentration du fer dissous et le pH pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin.

Les travaux de Baken et al. (2015) ont mis en évidence que l'oxydation du fer dissous ne suit pas la relation théorique de Stumm et Lee (1961) lorsque le fer est associé à des ligands organiques (Baken et al., 2015). Les lacs médocains ont des teneurs en DOC très élevées, entre 10 et 20 mg/l. Les plus fortes concentrations sont observées dans le lac de Carcans-Hourtin (entre 15 et 20 mg/l). Les cinétiques lentes d'oxydation de Fe(II) que nous avons observées peuvent donc être dues à une complexation du Fe(II) avec de la matière organique dissoute. Cette liaison ralentit l'oxydation du fer. Les plus fortes teneurs en DOC du lac de Carcans-Hourtin pourraient éventuellement expliquer les plus fortes demi-vies observées (jusqu'à 110 jours).

L'augmentation du pH se produit en été, liée d'une part au ralentissement des flux d'eaux acides des bassins versants et d'autre part à la production primaire qui pompe le CO₂. La demi-vie du Fe(II) est alors minimale et le fer(II) est efficacement oxydé.

La précipitation d'oxydes de fer participe au piégeage du phosphore dissous (Cooke et al., 1993). Ce piégeage est donc essentiellement réalisé en période estivale, où le développement du biota est également maximal. Cette compétition constitue l'un des éléments qui rend le phosphore limitant dans les écosystèmes d'eau douce (Lamontagne, 2002; Likens, 1972; Ptacek, 1998; Schindler, 1977). Cependant, nous avons montré ici que la cinétique d'oxydation du Fe(II) dissous dans les lacs médocains est très ralentie par rapport à la cinétique attendue. La compétition entre l'adsorption sur les oxydes de fer et la biodisponibilité pour le biota tend alors à favoriser le biota. Ce résultat important signifie que le processus responsable du maintien du fer sous forme réduite dissoute dans l'eau des lacs mérite d'être étudié à l'avenir.

IV. Cycle du Phosphore

Les flux de phosphore vers les lacs médocains ont fait l'objet d'études précédentes visant à déterminer les quantités de phosphore apportées aux lacs en fonction de l'occupation des sols (Gardaix, 2012a et b). Les teneurs en phosphore dans les lacs médocains ont aussi été comparées aux développements algaux (Cellamare, 2009). Nos données permettent pour la première fois d'établir un bilan de masse complet du phosphore pour comprendre les mécanismes qui contrôlent le cycle biogéochimique de cet élément dans les lacs peu profonds.

1. Bilan de masse du phosphore

Le bilan des flux transitant dans les lacs est effectué à partir des chroniques des concentrations en P dans la colonne d'eau, des flux de surface (rivière et pluie), des sorties par les canaux, des flux benthiques et des flux souterrains (Figure 5.31).

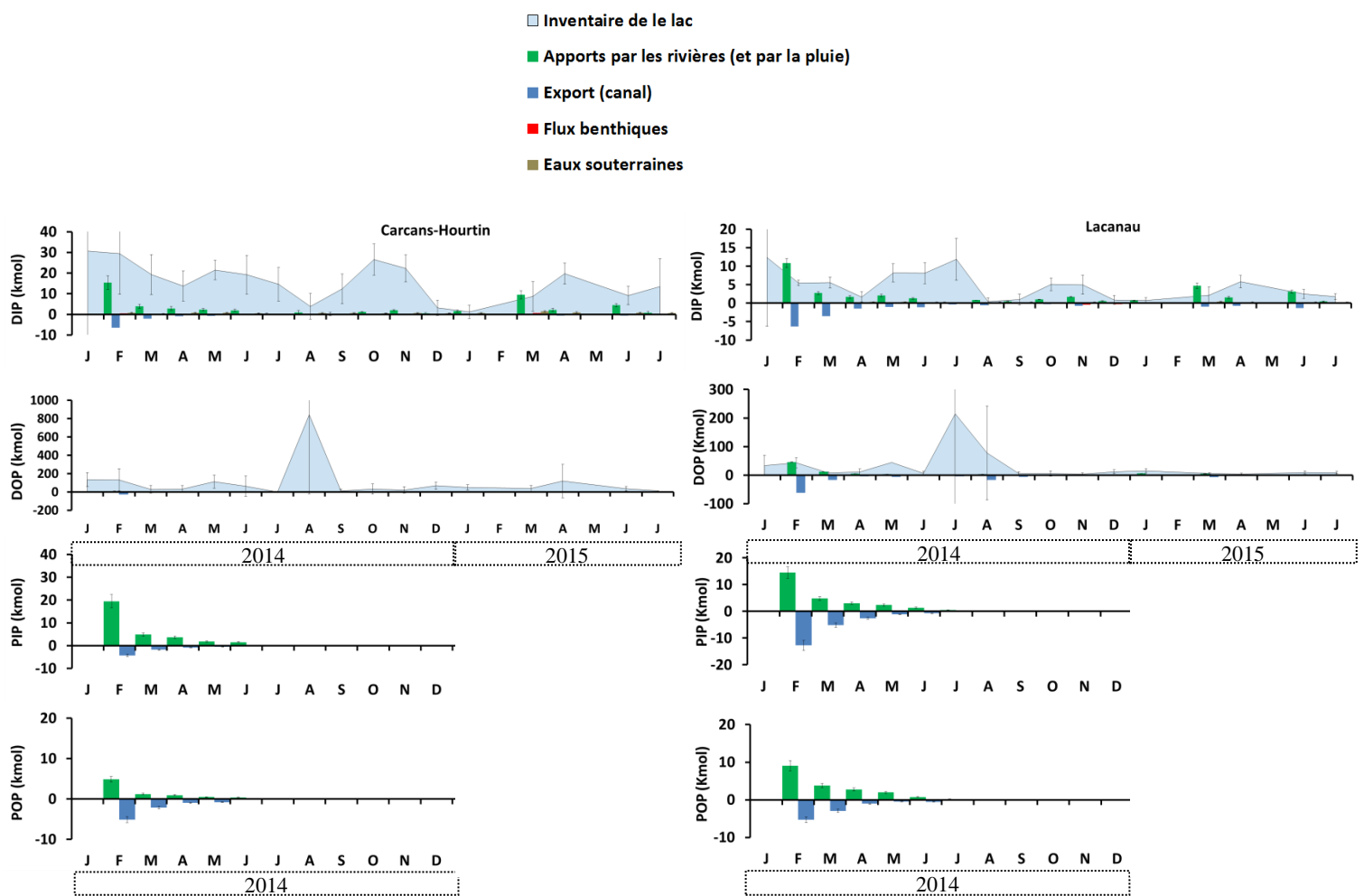


Figure 5. 31 : Bilan des sources et des puits et inventaires de DIP, de DOP, de PIP et de POP pour les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015.

L'essentiel du phosphore présent dans les lacs médocains est sous forme dissoute, inorganique (DIP) ou organique (DOP). Ces deux phases ont été quantifiées dans de nombreux compartiments des lacs au cours de la thèse, ce qui a permis d'établir leur bilan de manière détaillée, en prenant en compte les flux superficiels, benthiques et souterrains (Figure 5.32).

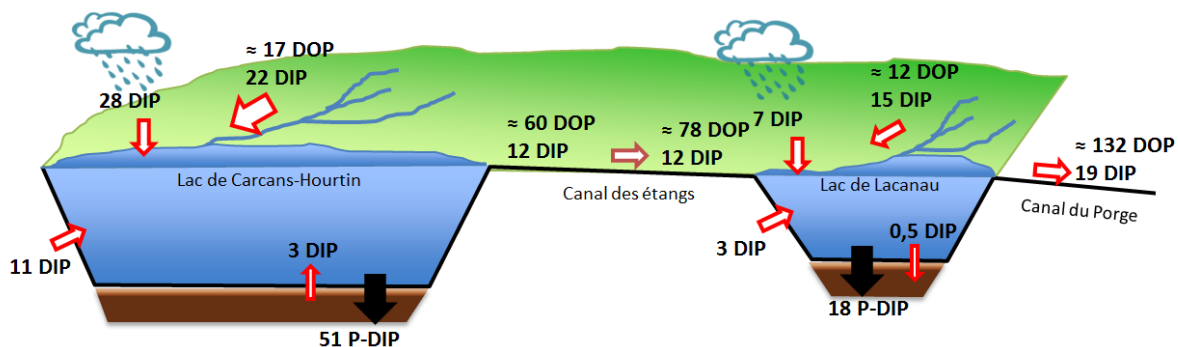


Figure 5. 32 : Synthèse des flux de DIP et de DOP en kmol dans le bassin versant des lacs médocains de janvier 2014 à juillet 2015.

a. Le DIP

i. Inventaire de la colonne d'eau

L'inventaire en DIP dans le lac de Carcans-Hourtin est en moyenne de 16 kmol durant la période d'étude, avec des valeurs comprises entre 2 et 30 kmol (Figure 5.31). Les valeurs maximales sont observées lors des périodes de recharge par les rivières (hiver 2014 et printemps 2015) et en automne 2014.

Pour le lac de Lacanau, l'inventaire moyen est de 5 kmol. Les valeurs minimales et maximales sont similaires et synchrones à celles du lac de Carcans-Hourtin (Figure 5.31).

ii. Flux superficiels

Le cumul des flux de DIP issus des rivières et des précipitations sur l'ensemble de la période étudiée est de 50 ± 15 kmol à Carcans-Hourtin et de 34 ± 4 kmol à Lacanau (Figure 5.31 et 5.32).

Ces flux ne permettent pas d'expliquer les stocks de DIP observés dans les lacs durant les périodes d'étiage (Figure 5.31). Ces flux superficiels de DIP sont tout de même importants dans le budget annuel des lacs, puisque les rivières et la pluie apportent respectivement 44% et 34% du DIP dans le lac de Carcans-Hourtin et 71% et 18% dans le lac de Lacanau (Figure 5.33).

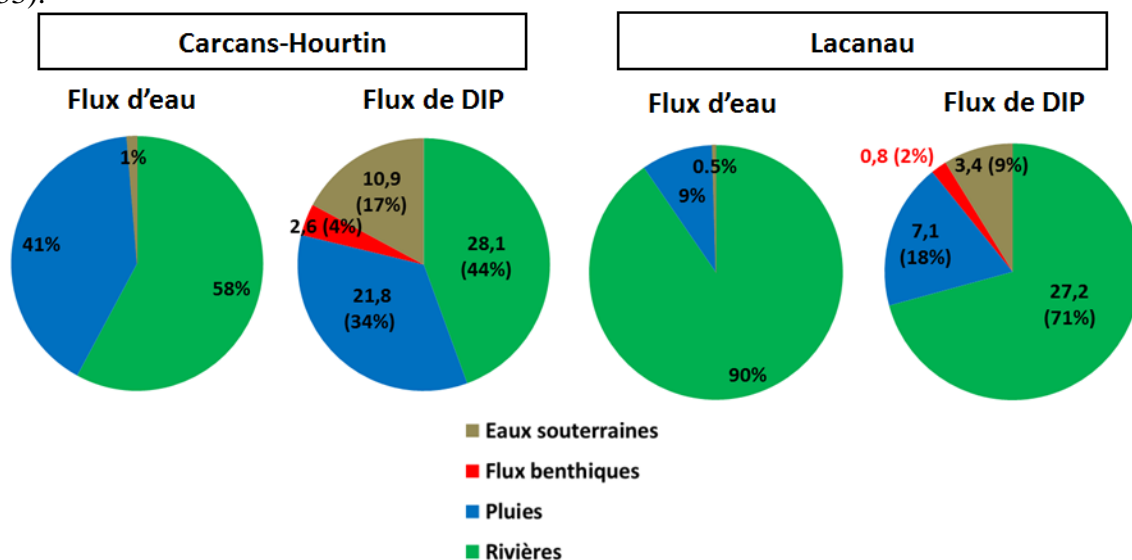


Figure 5. 33 : Flux entrant d'eau et de DIP dans les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin pour les deux cycles hydrologiques de 2014 et de 2015.

Les eaux du bassin versant prennent une place plus importante à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin : à taille de bassin versant équivalente, le lac de Lacanau est moins volumineux.

Les apports par le canal des étangs provenant du lac de Carcans-Hourtin accentuent également la différence entre les deux lacs car les flux entrant par le canal dans le lac de Lacanau sont équivalents aux flux entrant par les crastes (120 Mm³).

Le DIP apporté par les rivières représente donc une proportion importante des flux vers les lacs : toutefois, les concentrations mesurées dans les rivières sont toujours très faibles, inférieures à 1 µM. Pour des bassins versants hydrogéologiques perméables, tels que ceux des lacs médocains, l'origine du DIP des rivières est essentiellement souterraine (Holtschlag et Nicholas, 1998; Neff et al., 2005). Les cours d'eau sont alors en étroite relation avec la nappe souterraine anoxique et la zone hyporhéique, généralement anoxique (Banaszuk et al., 2005; Bowes et al., 2003). Les fortes teneurs en fer dissous dans les eaux qui s'exfiltrent favorisent la fixation du phosphore dans les rivières (Baken et al., 2015) et une part importante du phosphore est retenue sous forme particulière dans le lit de la rivière (Dorioz et al., 1989). Pour les crastes passant par des parcelles agricoles, les concentrations moyennes en DIP ne sont pas significativement plus fortes que pour celles qui circulent uniquement dans des zones forestières (Tableau 3.5, page 161). L'ajout de phosphore lié à l'activité agricole ne se répercute donc pas directement sur les flux de DIP ou de PIP dans les rivières à l'aval. Ceci est probablement lié à la faible mobilité du phosphore dissous dans les sols et au très faible taux d'érosion des sols dans la région en raison de l'absence de relief.

iii. Flux benthiques

Les flux benthiques diffusifs, calculés à partir des 3 sites de carottage sédimentaire de chaque lac, sont très faibles. Ces flux sont dirigés vers le sédiment ou vers la colonne d'eau. Cependant, comme les gradients sont presque nuls, l'erreur sur ces flux est grande. Cette erreur a peu d'impact sur le bilan total du phosphore car les flux benthiques intégrés sur la surface totale des lacs représentent au maximum 4% des flux totaux (prise en compte des valeurs maximales de flux calculés) (Figure 5.33).

L'existence de faibles flux benthiques de phosphore dans des lacs dont les eaux sont oxygénées est un fait établi depuis longtemps dans la littérature (Einsele, 1936; Mortimer, 1941). Cependant il existe de nombreuses exceptions à ce paradigme, puisque la capacité de rétention du DIP par les sédiments dépend de nombreux facteurs (Hupfer et Lewandowski, 2008). Elle dépend de la quantité et de la nature des phases capables de fixer le DIP, en particulier les oxydes de fer et les hydroxydes d'aluminium, de la quantité et de la labilité de la matière organique qui arrive au sédiment et des processus diagénétiques qui se produisent dans les sédiments.

Dans les lacs médocains, nous avons montré que les processus diagénétiques permettent la création de conditions anoxiques dans le sédiment dès les premiers centimètres. Nos données montrent également que les oxydes de fer, en particulier les oxydes réactifs extraits par l'ascorbate, sont présents dans la zone oxiqne et les premiers centimètres de la zone anoxique des sédiments (Chapitre 3). Les phases de Fe(III) extraites par l'ascorbate sont celles qui ont plus grande capacité d'adsorption du phosphore (Anschutz et al., 1998). Dans les sédiments des lacs médocains, les rapports Fe_{Asc}/P_{Asc} sont supérieurs à 20. Ces valeurs traduisent une sous-saturation des particules d'oxyde de fer par rapport au potentiel d'adsorption du P par ces oxydes (Jensen et al., 1995; Krom et Berner, 1980; Ramm et Scheps, 1997; Slomp et al., 1996, 1996; Slomp et van Raaphorst, 1993; Søndergaard et al., 2003; Sundby et al., 1992). De ce fait, les oxydes de fer sont et restent un puits pour le P dans les lacs.

On observe une diminution des teneurs en Fe_{Asc} en profondeur dans les sédiments due à la réduction des oxydes de fer et au piégeage du fer sous forme de sulfures. Dans certains cas,

cette association entre fer et soufre a un rôle positif sur le relargage de phosphore du sédiment vers la colonne d'eau (Kleeberg et al., 2013; Loh et al., 2013; Smolders et al., 2009). Dans le cas des lacs médocains, les apports en fer sont probablement suffisamment importants et la colonne d'eau est suffisamment oxygénée pour piéger à long terme le phosphore dans les sédiments.

iv. Flux souterrains

Les concentrations en DIP dans les eaux souterraines sont élevées, avec des valeurs moyennes de 5,1 μM à l'ouest des lacs et de 0,5 μM à l'est (Tableau 3.7, page 175). Ces valeurs sont très élevées par rapport aux eaux de surface. Elles sont cependant caractéristiques des eaux de la nappe des sables des Landes et de la nappe dunaire (Anschutz et al., 2016). D'une manière générale, les eaux souterraines sont souvent enrichies en nutriments par rapport aux eaux de surface, quand ces dernières ne sont pas contaminées par une pollution ponctuelle (Belanger et al., 1985; Hurley et al., 1985; Jarosiewicz et Witek, 2013; Lewandowski et al., 2015; Meinikmann et al., 2015; Robertson et al., 2005; Shaw et al., 1990, 1990). Ainsi, même si la quantité d'eau provenant des eaux souterraines est faible à l'échelle d'un lac, ce flux peut représenter une partie importante des flux de phosphore (Kidmose et al., 2014; Lewandowski et al., 2015), voire induire des conditions eutrophes pour les eaux de surface (Burkart et al., 2004; Holman et al., 20008, 2010; Tomer et al., 2010).

Les flux souterrains directs d'eau vers les lacs médocains sont faibles et représentent 1 à 3% des flux totaux au maximum. Cependant, ces eaux souterraines véhiculent des quantités de DIP non négligeables, avec 9% des flux totaux pour le lac de Lacanau et 17% pour le lac de Carcans-Hourtin (Figures 5.32 et 5.33). Ces valeurs sont obtenues en considérant que la composition des eaux souterraines ne s'altère pas en s'exfiltrant dans les lacs. Il s'agit donc d'un flux potentiel puisque des variations de température et de chimie à l'interface entre l'eau et les sédiments peuvent modifier le flux de phosphore provenant des eaux souterraines (Brock et al., 1982; Frape and Patterson, 1981; Lewandowski et al., 2015).

b. Le DOP

i. Inventaire de la colonne d'eau

Les stocks de DOP sont supérieurs à ceux de DIP. Les moyennes des inventaires sont de 30 kmol à Lacanau et de 102 kmol à Carcans-Hourtin (Figure 5.31). Les inventaires vont de 4 à 215 kmol dans le lac de Lacanau et de 0 à 842 kmol à Carcans-Hourtin. Les maxima sont mesurés au mois de juillet et août 2014 à Lacanau et durant le mois d'août 2014 à Carcans-Hourtin. Toutefois, ces inventaires présentent une forte incertitude : en effet, à l'échelle d'une journée d'échantillonnage, les concentrations en DOP peuvent être très hétérogènes d'un point à l'autre du lac, contrairement au DIP (Chapitre 3, Figure 3.16, page 100).

ii. Flux superficiels

Les concentrations en DOP mesurées dans les crastes sont du même ordre de grandeur que les concentrations en DIP (Figure 3.43, page 147). Le cumul approximatif des flux de rivière sur l'ensemble de la période étudiée est de $17,5 \pm 4$ kmol à Carcans-Hourtin et de 90 ± 20 kmol à Lacanau (crastes + canal) (Figure 5.31 et 5.32). Malgré les fortes incertitudes liées à l'hétérogénéité des concentrations en DOP dans une même masse d'eau, ces flux superficiels ne permettent pas d'expliquer les stocks de DOP observés dans les lacs (Figure 5.31).

Le principal apport de DOP dans le lac de Lacanau correspond aux apports du canal des étangs provenant du lac de Carcans-Hourtin. Ils représentent 86% des flux de DOP vers le lac

de Lacanau. Les flux sortant de DOP sont supérieurs aux entrées pour les deux lacs (Figure 5.32). Ils sont approximativement de 60 kmol à Carcans-Hourtin et de 132 kmol à Lacanau.

c. Les formes particulières du phosphore - le PIP et le POP

i. Flux superficiels

Les inventaires de PIP et de POP ont été réalisés pour l'année 2014 uniquement. Le PIP est le phosphore issu des extractions à l'ascorbate et à l'HCl réalisées sur les MES. Il correspond donc à l'ensemble du phosphore lié aux oxydes de fer amorphes et à une partie du phosphore lié aux oxydes de fer bien cristallisés.

A Carcans-Hourtin, les flux entrants de PIP sont de 31 ± 7 kmol sur l'année 2014 et les flux sortants sont de 8 kmol. Les flux entrants de POP sont de 8 ± 2 kmol sur l'année 2014 et les flux sortants sont de 9 kmol (Figure 5.31 et 5.34). A Lacanau, les flux entrants de PIP sont de 26 ± 2 kmol sur l'année 2014. Le canal des étangs en apporte 45%. Les flux sortants de PIP sont de 23 kmol. Les flux entrants de POP sont de 19 ± 1 kmol sur l'année 2014 et le canal des étangs en apporte 62%. Les flux sortants de POP sont de 10 kmol (Figure 5.31 et 5.34).

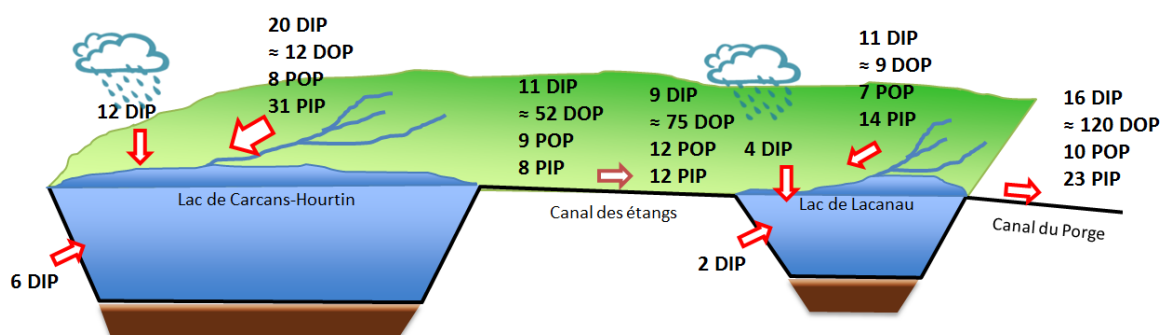


Figure 5. 34 : Synthèse des flux de DIP, de DOP, de PIP et de POP en kmol dans le bassin versant des lacs médocains de janvier 2014 à juillet 2015.

ii. Rôle des sédiments

Le PIP et le POP sont présents en quantité importante à la surface des sédiments des lacs, particulièrement sur les sédiments organiques (Figure 3.65, pages 181 à 186). La remise en suspension des sédiments organiques peut entraîner un enrichissement en PIP et en POP de la colonne d'eau. Compte tenu de l'oxygénation de la colonne d'eau, la remise en suspension du PIP n'entraîne pas de libération de DIP car les oxydes de fer qui retiennent le P sont stables en condition aérobie. La remise en suspension du POP permet cependant une reminéralisation aérobie du P et une libération de DIP. Ce phénomène, tout comme les quantités totales de PIP et de POP de la colonne d'eau, n'ont pas été quantifiés dans nos travaux.

d. Synthèse sur le bilan de masse du phosphore

Sur l'année 2014, le DIP représente respectivement 41% et 16 % des entrées de phosphore total à Carcans-Hourtin et à Lacanau, tandis que le DOP représente 14% et 52% des entrées de phosphore. Le POP représente 9% et 13% des entrées de phosphore à Carcans-Hourtin et à Lacanau respectivement et 36% et 19% pour le PIP (Figure 5.34). Les formes principales biodisponibles qui transitent dans ces lacs sont donc le DIP et le DOP. Le POP représente une faible part des entrées et des sorties. Compte tenu des inventaires plus importants en DOP qu'en DIP dans la colonne d'eau des deux lacs (Figure 5.31), les sorties de P des deux lacs

sont dominées par le DOP. Toutefois, il est impossible d'utiliser les données de DOP en l'état pour réaliser un bilan de masse fiable.

2. Biodisponibilité du phosphore

Le DIP importé du bassin versant vers les lacs est soit assimilé par le biota, soit adsorbé sur les oxydes de fer. L'assimilation au biota et la fixation aux oxydes de fer sont en effet les principaux puits du phosphore biodisponible dans les lacs (Cooke et al., 1993; Giles et al., 2015).

i. Fixation aux oxydes de fer dans la colonne d'eau

Durant la période d'étude, les flux cumulés de Fe^{2+} qui ont été séquestrés dans les lacs (entrée rivières + flux benthiques – sortie canaux) sont de 1492 kmol pour Carcans-Hourtin et de 3975 kmol pour Lacanau (Figure 5.29). De même, pour le DIP, les flux séquestrés sont respectivement de 51 ± 15 kmol et 18 ± 4 kmol (Figure 5.32). Ainsi le rapport moyen entre Fe et P séquestrés est de 29 à Carcans-Hourtin et de 217 à Lacanau. Pour Carcans-Hourtin, ce rapport est du même ordre de grandeur que les valeurs de Fe:P trouvées dans les extractions à l'ascorbate du sédiment. Il est toutefois largement supérieur à Lacanau. Ceci signifie que les oxydes de fer néoformés dans la colonne d'eau peuvent être le puits principal du phosphore. Cependant, cela ne signifie pas que le DIP n'est pas accessible au biota. Le bilan de masse réalisé sur le fer (cf. partie III) montre que les cinétiques d'oxydation du fer dissous réduits sont lentes dans les lacs étudiés. Ainsi, le DIP peut être assimilé et reminéralisé une ou plusieurs fois dans la colonne d'eau avant d'être finalement piégé par les oxydes de fer.

ii. Assimilation du phosphore

Les teneurs en DIP observées durant les périodes de mai à juillet et d'octobre à novembre 2014 ne sont pas expliquées par les flux entrants. Les fortes teneurs en DIP mesurées à ces périodes correspondent à des périodes où les concentrations en chlorophylle-a sont maximales pour les deux lacs (Figure 5.11, page 247). Une forte teneur en chlorophylle-a correspond à une biomasse algale importante et donc à un stock de phosphore organique plus conséquent, issu d'un stock de DIP fraîchement assimilé. Ces périodes mettent donc en jeu des quantités importantes de phosphore que les apports extérieurs ne fournissent pas. Ceci suggère que le phosphore biodisponible provient essentiellement de la minéralisation par des organismes hétérotrophes d'un stock de P organique présent dans le lac. Ces processus hétérotrophes seraient alors une amorce pour la production primaire. Cette hypothèse reste toutefois à vérifier.

3. Synthèse sur le comportement du phosphore dans les lacs médocains

Le bilan du phosphore des lacs médocains établi ici présente encore de nombreuses incertitudes, essentiellement dues à la faiblesse des concentrations des différentes formes de P mesurées dans les eaux. Toutefois, ce bilan révèle que les sources de P sont limitées : les rivières apportent peu de DIP. Les eaux souterraines sont chargées en DIP, mais leur flux est très faible. Les flux benthiques sont presque nuls. Nous avons en revanche montré que les flux d'azote sont beaucoup plus grands, ce qui suggère que la production primaire des lacs médocains est totalement limitée par le phosphore.

Les apports massifs de fer dissous du bassin versant vers les lacs s'accompagnent de la précipitation et du dépôt de grandes quantités d'oxydes de fer néoformés. Ceci est un facteur qui limite encore plus la biodisponibilité du P. Nous avons vu que le P piégé sur ces oxydes le reste à long terme. Les macrophytes présentes en grande quantité dans les anses protégées du

lac de Lacanau sont probablement en mesure de prélever ce phosphore sédimentaire. Toutefois, le phosphore utilisé par le phytoplancton doit provenir d'une source interne, les sources externes ne suffisant pas à expliquer les teneurs en DIP observées durant les périodes productives. Il s'agit probablement de DIP recyclé issu de l'activité hétérotrophe, qui servirait d'amorce à la production primaire phytoplanctonique. Ce phosphore pourrait alors connaître plusieurs cycles d'assimilation–minéralisation avant d'être piégé dans le sédiment par les oxydes de fer et la matière organique.

V. Bilan de rétention et d'export des nutriments

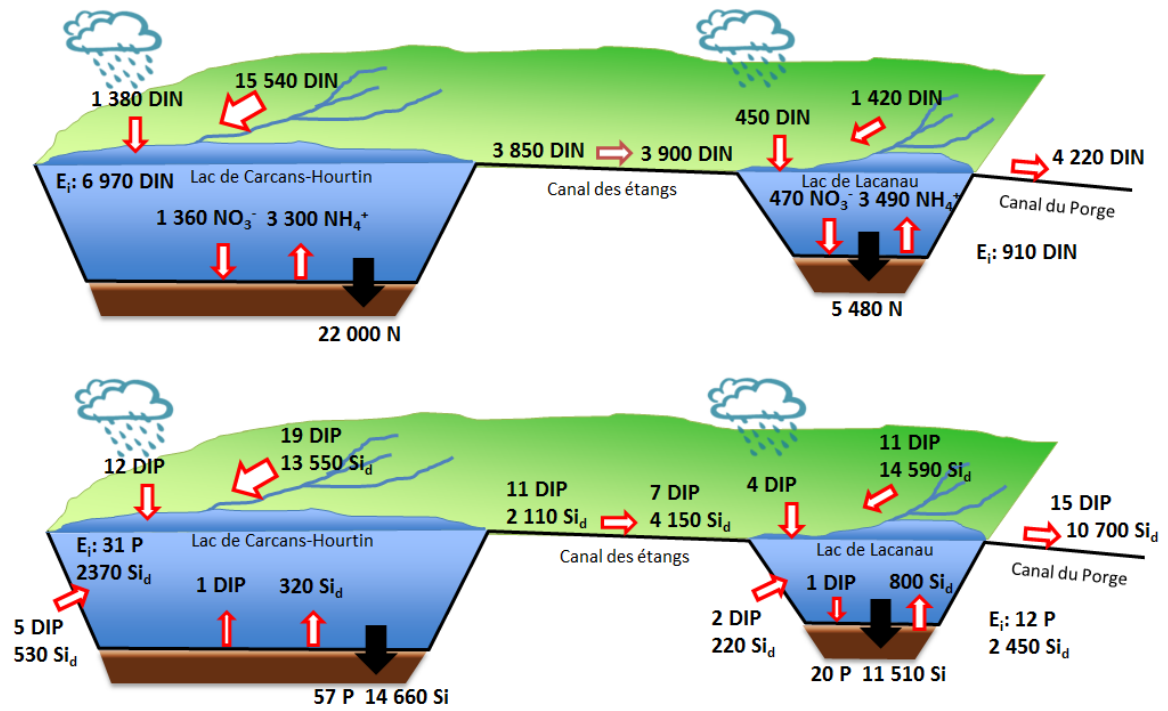
L'objectif de cette dernière partie du chapitre 5 est de présenter la capacité de rétention et d'export des nutriments des lacs médocains. Il s'agit d'une synthèse des bilans de masse précédemment réalisés. La rétention des nutriments est comparée aux données sur le développement du phytoplancton dans les lacs au travers des concentrations en chlorophylle-a pour les années 2014 et 2015. Pour l'année 2014, des données sur la biomasse et la distribution phytoplanctonique ont été compilées dans le rapport de Laplace-Treytore et Moreira (2016). Cette comparaison permet de déterminer les paramètres biogéochimiques qui contraignent le développement du biota dans les lacs. Les cycles de l'azote et du phosphore, décrits dans les parties II et IV de ce chapitre, sont complétés par les bilans en silice dissoute. L'ensemble du continuum bassin versant – lac – exutoire est comparé à un système étudié en parallèle durant la même période : le bassin versant de la Leyre, dont les eaux se jettent directement dans le Bassin d'Arcachon. Cette comparaison permet de comprendre le fonctionnement des lacs et leur capacité tampon sur les flux de nutriments vers le milieu côtier.

1. Cycles du DIN, du DIP et de la Si_d dans les lacs

Les quantités de nutriments impliquées dans le développement du phytoplancton ont été étudiées pour les cycles hydrologiques de 2014 et de 2015 (Figure 5.35). Le cycle de 2014 débute en novembre 2013 et se termine en octobre 2014 ; celui de 2015 débute en novembre 2014 et se termine en octobre 2015. Le début et la fin de ces cycles sont déterminés à partir des données de débits des crastes ainsi que par l'observation des chroniques de chlorophylle-a. Un cycle correspond donc à une période de recharge suivie de la période estivale durant laquelle le phytoplancton se développe. Les apports superficiels et les flux benthiques sont intégrés pour l'ensemble de la durée des deux cycles. Pour compléter le bilan de rétention dans les deux lacs, nous avons tenu compte des inventaires initiaux (E_i) de la colonne d'eau au début de chaque cycle pour le DIN, le DIP et la Si_d (Figure 5.35). Les inventaires initiaux du début du cycle de 2014 ont été pris en janvier. De ce fait, les flux ont été pris en compte à partir de cette date.

La comparaison entre le bassin versant des lacs et celui de la Leyre est effectuée pour la totalité de l'année 2014 (de janvier à décembre). Les valeurs de flux sont donc légèrement différentes. Le détail des flux est indiqué dans la publication Buquet et al., en révision (annexe 13).

(a) 2014



(b) 2015

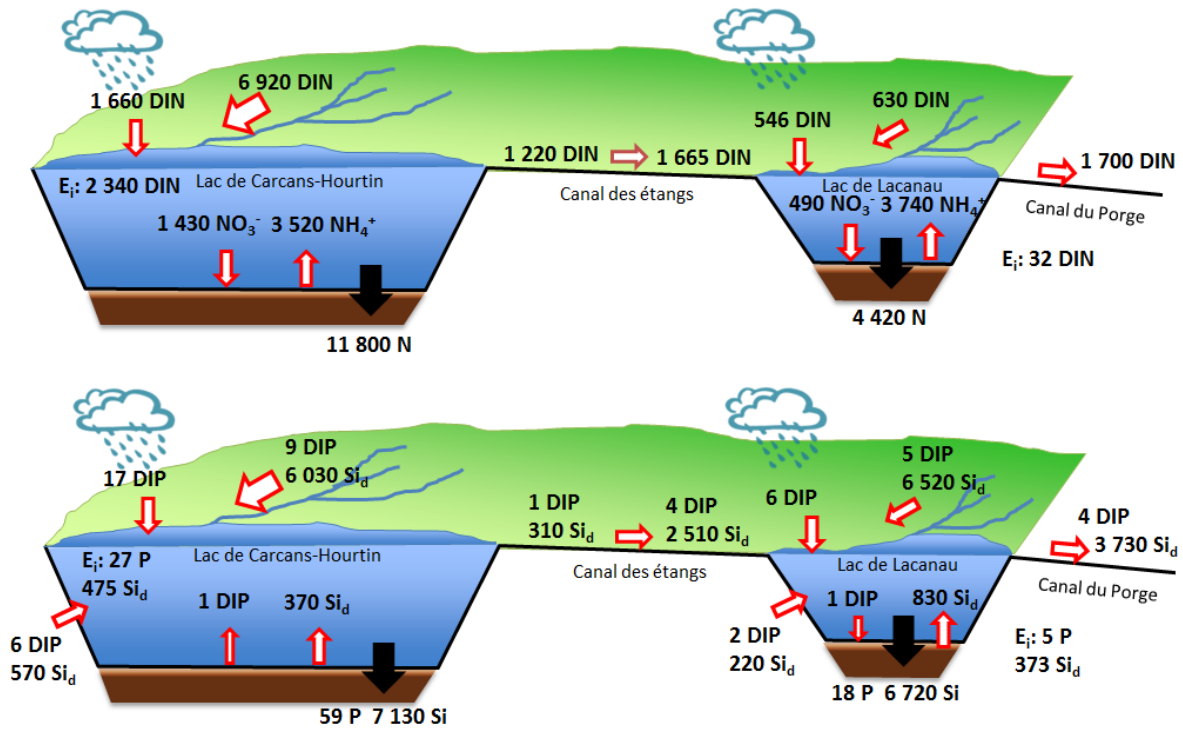


Figure 5. 35 : Synthèse des flux de DIN, de DIP et de Si_d en kmol dans le bassin versant des lacs médocains pour les cycles hydrologiques de 2014 (a) et de 2015 (b). Les E_i correspondent aux inventaires initiaux dans la colonne d'eau des lacs au début de chaque cycle.

a. Le phosphore

Durant le cycle de 2014, les entrées totales de DIP sont de 37 ± 13 kmol à Carcans-Hourtin et 24 ± 3 kmol à Lacanau (Figure 5.35). Les apports totaux sont moins importants en 2015, avec 33 ± 9 kmol à Carcans-Hourtin et 17 ± 2 kmol à Lacanau (Figure 5.35 et 5.36). En 2014, le pourcentage apporté par les eaux de rivières (et le canal des étangs pour Lacanau) est de 28% à Carcans-Hourtin et de 51% à Lacanau. En 2015 il est de 14% à Carcans-Hourtin et de 41% à Lacanau. La part prise par les eaux de surface est donc plus faible en 2015 qu'en 2014. Par différence, les apports par les eaux souterraines et par les eaux pluviales ont été plus conséquents en 2015 qu'en 2014 (Figures 5.35 et 5.36). Les inventaires initiaux de la colonne d'eau représentent 45% des quantités totales apportées à la colonne d'eau au début des cycles de 2014 et de 2015 à Carcans-Hourtin et respectivement 33% et 23% des cycles de 2014 et de 2015 à Lacanau.

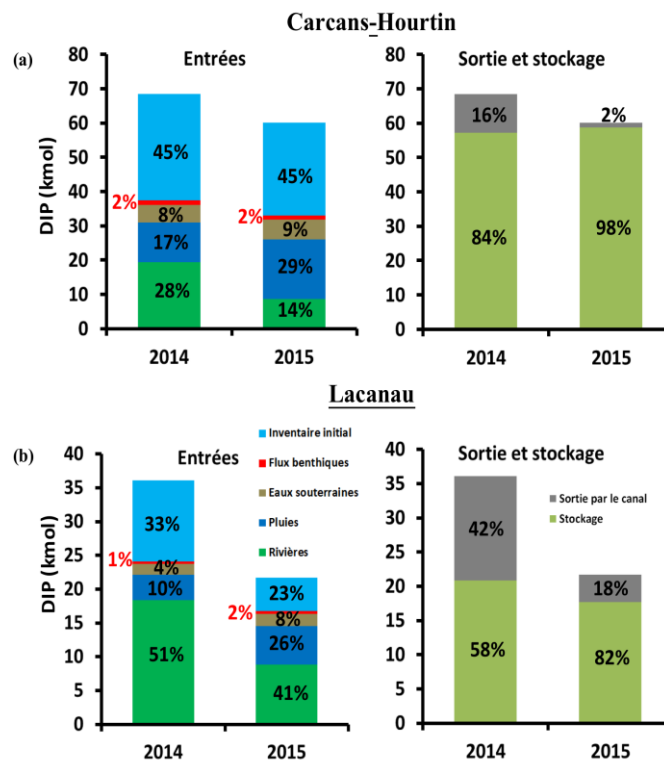


Figure 5.36 : Bilan des entrées et des quantités stockées et exportées de DIP dans les lacs de Carcans-Hourtin (a) et de Lacanau (b) pour les années 2014 et 2015.

La quantité de DIP retenue dans les lacs est déduite de la différence entre les apports totaux et les sorties par les canaux. Les sorties par les canaux sont faibles en 2015 parce que les écluses ont été souvent fermées. En 2014 les écluses ont été ouvertes durant l'hiver pour éviter des surcotes du niveau des lacs. Par conséquent, le taux de rétention du DIP a été plus important en 2015 qu'en 2014 pour les deux lacs (Figure 5.36). Ainsi, la gestion des niveaux d'eau par les écluses a engendré des temps de résidence des eaux plus longs en 2015 qu'en 2014. Le temps de résidence de l'eau est un paramètre clef qui définit de manière indirecte les charges en nutriments qui peuvent être stockées dans un lac (Schindler et al., 2008), ce qui explique probablement la meilleure rétention du DIP en 2015.

b. L'azote

La valeur de DIN correspond à l'azote inorganique dissous comprenant les nitrates, l'ammonium et les nitrites. En 2014, les entrées totales de DIN sont de 20220 ± 4000 kmol à

Carcans-Hourtin et 9260 ± 580 kmol à Lacanau. Les apports totaux sont plus faibles en 2015 avec 12100 ± 2200 kmol à Carcans-Hourtin et 6581 ± 420 kmol à Lacanau (Figures 5.35).

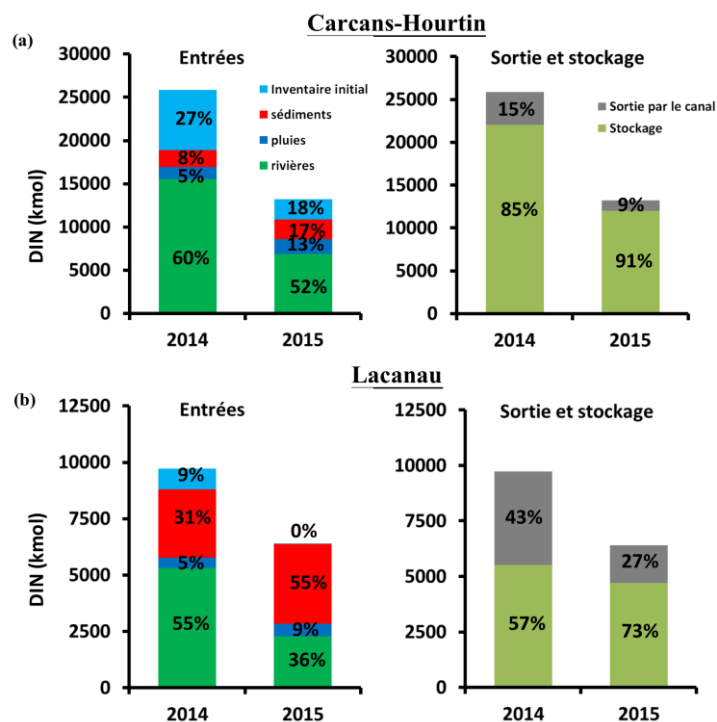


Figure 5. 37 : Bilan des entrées et des quantités stockées et exportées de DIN dans les lacs de Carcans-Hourtin (a) et de Lacanau (b) pour les cycles de 2014 et 2015.

Le pourcentage que représentent les flux issus des eaux de rivières est de 60% à Carcans-Hourtin et de 55% à Lacanau en 2014. Il est plus faible en 2015. A l'inverse, les pourcentages d'apports par les eaux pluviales sont plus importants en 2015 qu'en 2014 (Figure 5.37). Les flux souterrains sont négligeables, puisque les concentrations en DIN des eaux de la nappe sont bien plus faibles que celles des eaux de surface. Les flux benthiques sont importants à Lacanau, où ils représentent 31% des entrées en 2014 et 55% des entrées en 2015. En effet, le sédiment agit comme une source nette d'azote car les flux benthiques d'ammonium vers la colonne d'eau sont supérieurs aux flux de nitrate vers le sédiment. Le lac de Carcans-Hourtin contient plus de DIN dans sa colonne d'eau que le lac de Lacanau. Les inventaires initiaux de 2014 et de 2015 sont de 27% et 18% des quantités apportées à la colonne d'eau. A Lacanau, ils sont quasi nuls en 2015 et ne représentent que 9% en 2014.

La comparaison entre les sources totales de DIN et les sorties par les canaux indiquent que le lac de Carcans-Hourtin retient près de 90% du DIN alors que le lac de Lacanau n'en retient que 57 à 73% (Figure 5.37).

c. La silice dissoute

Les inventaires de Si_d dans la colonne d'eau des lacs suivent un cycle saisonnier, avec des stocks qui augmentent en période de recharge puis qui diminuent en période d'étiage. Les valeurs dans le lac de Carcans-Hourtin passent ainsi de 8000 kmol en mars 2014 à 200 kmol en septembre 2014 puis remontent de nouveau jusqu'à 4000 kmol en mars 2015 avant de retomber à 300 kmol en juillet 2015 (Figure 5.38). Dans le lac de Lacanau, le comportement est similaire : les valeurs maximales sont celles des mois de mars 2014 (4000 kmol) et 2015 (3500 kmol) et les valeurs les plus faibles sont observables en août 2014 (100 kmol) et en juillet 2015 (1500 kmol) (Figure 5.38).

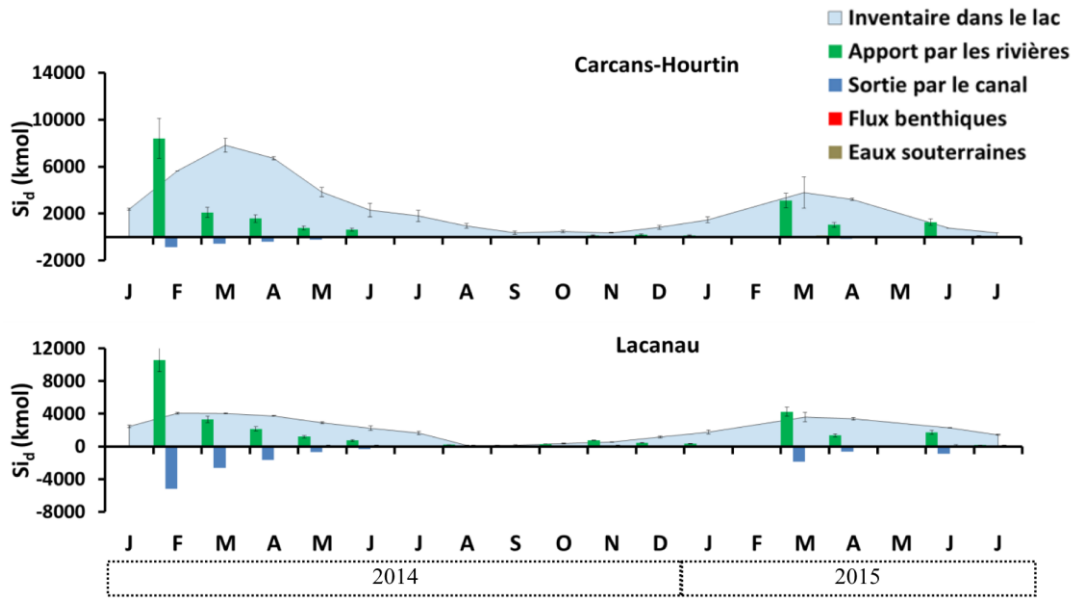


Figure 5. 38 : Bilan des entrées et sorties de Si_d et inventaires dans le lac de Carcans-Hourtin et de Lacanau de janvier 2014 à juillet 2015.

En 2014, les entrées totales de Si_d sont de 14400 ± 3000 kmol à Carcans-Hourtin et 19760 ± 2730 kmol à Lacanau. Les apports totaux sont moins importants en 2015 (6970 ± 1440 kmol à Carcans-Hourtin et 10080 ± 1340 kmol à Lacanau) (Figures 5.35 et 5.39).

Les eaux de rivière représentent plus de 81% des flux de Si_d dans les deux lacs (Figures 5.39). Les flux benthiques représentent moins de 5% des apports à Carcans-Hourtin. Ils sont plus importants à Lacanau mais ne représentent que 4% des apports en 2014 et 8% en 2015 (Figure 5.39).

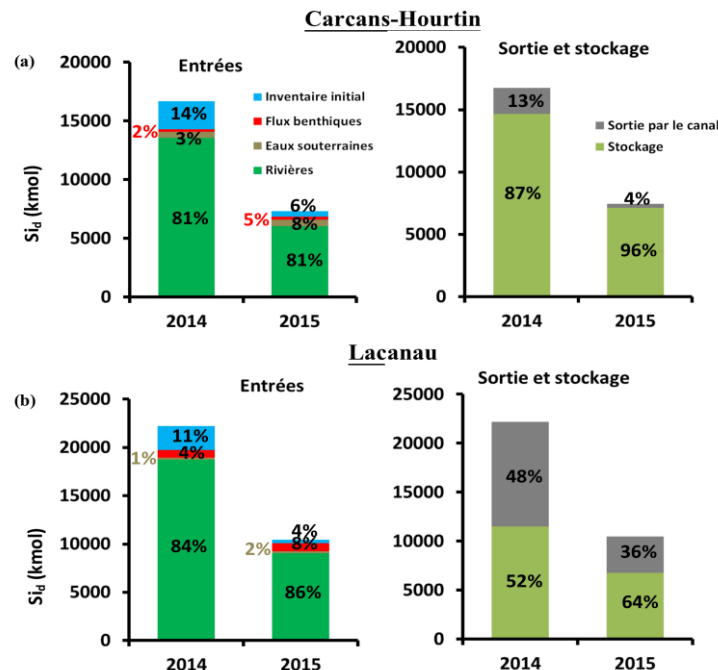


Figure 5. 39 : Bilan des entrées et des quantités stockées et exportées de Si_d dans les lacs de Carcans-Hourtin (a) et de Lacanau (b) pour les années 2014 et 2015.

Le flux de silice dissoute est essentiellement contrôlé par la solubilisation du quartz dans l'aquifère majoritairement sableux. Les concentrations en Si_d dans les crastes (entre 149 et 191 μM , Tableau 3.5, page 161) sont légèrement au-dessus de la concentration théorique à

l'équilibre avec le quartz. Dans la gamme de température des rivières (9 à 15°C), la solubilité du quartz est de 112 à 134 μM de H_4SiO_4 (Gunnarsson et Arnórsson, 2000). Toutefois, les concentrations en Si_d sont très éloignées de la solubilité de la silice amorphe, qui va de 1400 à 1500 μM . De ce fait, les concentrations dans les eaux de surface sont essentiellement liées à la dissolution du quartz mais également, en moindre mesure, à la dissolution des phytolithes de silice amorphe libérés lors de la dégradation de la matière organique végétale (Gérard et al., 2008). Dans les sédiments organiques, les flux benthiques de Si_d peuvent également être liés à la solubilisation de la silice biogène provenant de la sédimentation des frustules de diatomées. Comme pour l'azote, les quantités de Si_d stockées dans la colonne d'eau sont plus faibles en 2015 qu'en 2014 pour les deux lacs. A Carcans-Hourtin, 14660 \pm 2970 kmol sont stockées en 2014 (87% des apports) et 7130 \pm 1440 kmol en 2015 (96% des apports). Pour Lacanau, les valeurs sont de 11510 \pm 2730 kmol en 2014 (52% des apports) et de 6720 \pm 1340 kmol en 2015 (64% des apports) (Figures 5.35 et 5.39). Le temps de résidence de l'eau, plus court dans le lac de Lacanau, limite le stockage de Si_d .

2. Relation entre la rétention des nutriments et la production algale

Afin de définir l'impact sur le développement du biota des quantités de nutriments retenues dans les lacs (apports et inventaires initiaux), les quantités sont exprimées en concentrations afin de prendre en compte le volume des deux lacs. Les quantités sont alors divisées par les volumes moyens des deux lacs (189 Mm^3 pour Carcans-Hourtin et 52 Mm^3 pour Lacanau en moyenne) (Tableau 5.3). Ces concentrations théoriques représentent le cumul des concentrations dans la colonne d'eau liées aux apports de surfaces et souterrains quantifiés durant chaque cycle.

Les concentrations du DIP retenu dans le lac de Lacanau (0,38 μM en 2014 et 0,35 μM en 2015) sont plus élevées que celles du lac de Carcans-Hourtin (0,30 μM en 2014 et 0,31 μM en 2015) (Tableau 5.3). Compte tenu de son volume moindre et de flux benthiques plus intenses, le lac de Lacanau stocke davantage de DIN en 2015 (85 μM) que le lac de Carcans-Hourtin (62 μM), même si le temps de résidence y est plus court. Ainsi, même si le bassin versant de Carcans-Hourtin constitue une source directe de DIN pour ce lac, une parcelle d'eau du lac de Lacanau présente un flux net de DIN supérieur à une parcelle équivalente du lac de Carcans-Hourtin. Ce paradoxe provient du fait que les flux issus du bassin versant ne représentent pas tous les flux. Ici, l'impact des flux benthiques, qui sont élevés à Lacanau, est très significatif. Durant l'année 2014, l'important inventaire initial (6970 kmol) et les flux de surface provenant des parcelles agricoles (15540) (Figure 5.35) permettent une meilleure rétention du DIN dans le lac de Carcans-Hourtin.

Les deux lacs diffèrent largement sur les quantités de silice dissoute stockées (Tableau 5.3). Le lac de Lacanau stocke ainsi 221 μM de Si_d en 2014 et 129 μM en 2015, tandis que le lac de Carcans-Hourtin stocke 78 μM en 2014 et 38 μM en 2015.

Tableau 5. 3 : Concentrations en DIP, DIN et Si_d stockées dans les deux lacs et rapports molaires des quantités stockées DIN:DIP et Si_d :DIN lors des deux cycles hydrologiques de 2014 et de 2015.

Lac	DIP (μM)		DIN (μM)		Si_d (μM)		DIN:DIP		Si_d :DIN	
	2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015	2014	2015
Carcans-Hourtin	0,30	0,31	116	62	78	38	387	200	0,7	0,6
Lacanau	0,38	0,35	105	85	221	129	276	243	2,1	1,5

Les rapports DIN:DIP stockés sont similaires dans les deux lacs, avec une valeur de 387 à Carcans-Hourtin et 276 à Lacanau en 2014 et de 200 à Carcans-Hourtin et 243 à Lacanau en 2015 (Tableau 5.3). Le rapport théorique N:P du phytoplancton est de 16, ce qui suggère que la production primaire est limitée par le phosphore. Ceci sous-entend aussi que le processus de fixation d'azote n'est pas favorisé, puisqu'il se produit dans les milieux aquatiques limités en azote (Chapin et al., 1991; Smith, 1992). L'assimilation du DIN stocké par le phytoplancton nécessite une source de DIP autre que les sources primaires que nous avons identifiées. La minéralisation de P organique particulaire ou dissous par des organismes hétérotrophes constitue la source la plus probable.

a. *Nutriments et quantité de biomasse algale*

Le stockage plus important de DIP, DIN et Si_d dans le lac de Lacanau sur l'ensemble de la période étudiée concorde avec des teneurs en chlorophylle-a généralement plus élevées à Lacanau (moyenne : $5,7 \mu g.l^{-1}$) qu'à Carcans-Hourtin (moyenne : $4,2 \mu g.l^{-1}$), excepté durant l'été de 2014 (Figure 5.40).

Les concentrations en DIN ($NO_3^- + NH_4^+$) mesurées dans la colonne d'eau sont plus importantes dans le lac de Carcans-Hourtin qu'à Lacanau (Chapitre 3, Figure 3.26, page 116). Ces concentrations élevées sont expliquées par les apports par les rivières, qui ont essentiellement lieu durant les périodes de recharge. Cela correspond donc à un flux concentré. A Lacanau, les apports en DIN présentent une composante benthique plus forte (31% en 2014 et 55% en 2015, Figure 5.37). De ce fait, les apports sont plus diffus sur l'ensemble des cycles. Durant la fin de l'été 2014, les faibles stocks de nitrate et d'ammonium deviennent limitants dans le lac de Lacanau, contrairement au lac de Carcans-Hourtin (Figure 5.17, page 263). Toutefois, les apports benthiques d'ammonium et l'ammonification dans la colonne d'eau (discutée en partie II de ce chapitre) permettent de maintenir la production primaire jusqu'en décembre 2014.

Les quantités intégrées de chl-a montrent des valeurs contrastées entre les deux années hydrologiques pour Carcans-Hourtin, avec un inventaire beaucoup plus faible en 2015 qu'en 2014 (Figure 5.40). Cette tendance suit celle des flux de nutriments. Les inventaires de chl-a de Lacanau sont plus homogènes d'une année sur l'autre (Figure 5.40).

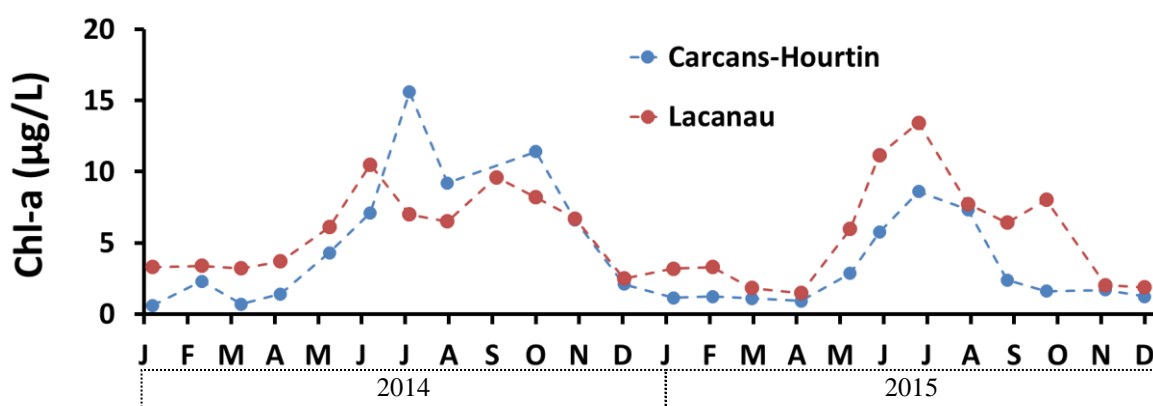


Figure 5. 40 : Chroniques mensuelles d'évolution des teneurs en chlorophylle a dans les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin entre janvier 2014 et décembre 2015 (Laplace-Treytoure et Moreira, 2016).

Entre 2014 et 2015, les concentrations théoriques retenues dans le lac de Lacanau se sont maintenues pour le DIP et ont quasiment été divisées par deux pour le DIN et pour la Si_d . Les concentrations théoriques de DIN de 2015 représentent ainsi 80% de celles de 2014 et les

concentrations théoriques en Si_d de 2015 représentent 60% de celles de 2014. Ainsi, la courbe de production phytoplanctonique est restée homogène d'une année sur l'autre à Lacanau bien que les flux de nutriment aient été plus faibles en 2015. Ces résultats suggèrent que les apports en nutriments n'expliquent pas à eux seuls les chroniques de productivité primaire. Le lien entre le stockage des nutriments et la production algale dans les deux lacs n'est donc pas direct. La relation biota – stock de nutriments demande davantage d'années d'observation afin d'affiner notre interprétation. De plus, le développement des macrophytes est important dans ces lacs peu profonds (Ribaudou et al., 2014). Or, les plantes aquatiques pompent également les nutriments de la colonne d'eau (Coppens et al., 2016). Le lac de Lacanau a une biomasse de macrophytes bien plus importante que celle du lac de Carcans-Hourtin (Ribaudou et al., 2016). Toutefois, il n'est pas possible en l'état de faire le lien entre cette biomasse de macrophytes et les bilans de nutriments.

b. Nutriments et qualité de la biomasse algale

Les prélèvements algaux sont réalisés en surface des zones les plus profondes de chaque lac. Les méthodes de prélèvement, de conservation et de caractérisation pour l'analyse du phytoplancton sont décrites dans le rapport de Laplace-Treytore et Moreira (2016). Les peuplements algaux des lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin se répartissent dans 6 grandes catégories d'algues : Bacillariophyta, Charophyta, Chlorophyta, Cyanobacteria, Dinophyta et Heterokontophyta (Laplace-Treytore et Moreira, 2016). Les cyanobactéries sont peu représentées dans les lacs médocains.

Le lac de Lacanau présente la plus forte biomasse algale, avec 7 mg.l^{-1} en période estivale, alors que la biomasse de Carcans-Hourtin ne dépasse pas 5 mg.l^{-1} . Dans les deux lacs, les algues vertes (Chlorophyta et Charophyta) présentent la plus forte biomasse (Figure 5.41). A la différence de Carcans-Hourtin, le lac de Lacanau présente également une forte communauté de diatomées (Bacillariophyta).

Les fortes biomasses printanières de mai 2014 montent jusqu'à 5 mg.l^{-1} à Carcans-Hourtin et 3 mg.l^{-1} à Lacanau. Ces pics sont caractérisés par le fort développement des algues vertes de la catégorie des Chlorophyta. La séparation en deux pics de chl-a observés en 2014 entre juillet et septembre (Figure 5.40) coïncide avec la baisse des biomasses de Chlorophyta. Cela est également synchrone à la baisse significative des quantités de nitrate et d'ammonium dans la colonne d'eau des deux lacs. La dominance des Chlorophyta a déjà été mise en évidence pour des lacs danois où la richesse en nutriments est élevée (Özkan et al., 2016).

A partir de l'été, les algues vertes de type Charophyta deviennent dominantes, avec notamment la présence de Conjugatophycées (Laplace-Treytore et Moreira, 2016), caractéristiques des milieux présentant de forts apports en ammonium (Atanle et al., 2013). Les apports en ammonium dans la colonne d'eau des deux lacs par ammonification et les accumulations dans la colonne d'eau visibles à la fin de l'année 2014 (partie II de ce chapitre) pourraient donc expliquer la tendance au développement des Charophyta en fin d'année.

A partir du mois de juin 2014, un fort développement des Bacillariophyta (diatomées) se met en place à Lacanau, visible jusqu'à septembre 2014, avec des pics de biomasse allant jusqu'à 7 mg.l^{-1} (Figure 5.41). Les charges importantes de Si_d stockées dans le lac de Lacanau sont en effet favorables au développement des diatomées. Les rapports Si_d :DIN théoriques et réels sont de l'ordre de 0,7 sur toute la période pour Carcans-Hourtin et supérieurs à 2 pour Lacanau. Or, des rapports Si_d :DIN supérieurs à 1 correspondent à une meilleure croissance des diatomées par rapport aux flagellés dans les eaux côtières (Turner, 2002). Un tel avantage pour les diatomées est envisageable dans le lac de Lacanau. Ainsi, le pic de population de diatomées sur ce lac de Lacanau se termine lors de l'épuisement de la Si_d dans la colonne

d'eau (Figure 5.38) A ce moment, les rapports $Si_d:DIN$ mesurés dans la colonne d'eau deviennent inférieurs à 1.

Dans les deux lacs, les cyanobactéries ne représentent qu'une faible part de la biomasse algale. Leur développement se produit généralement pour des rapports N:P inférieurs à 16 (Cook et al., 2010; Downing et al., 2001; Howarth et al., 1988; Schindler et al., 2008; Smith et Bennett, 1999). Or, les flux conséquents de DIN ainsi que le recyclage de l'azote dans la colonne d'eau rendent cet élément biodisponible à l'année longue dans les lacs médocains, avec des rapports DIN:DIP très élevés.

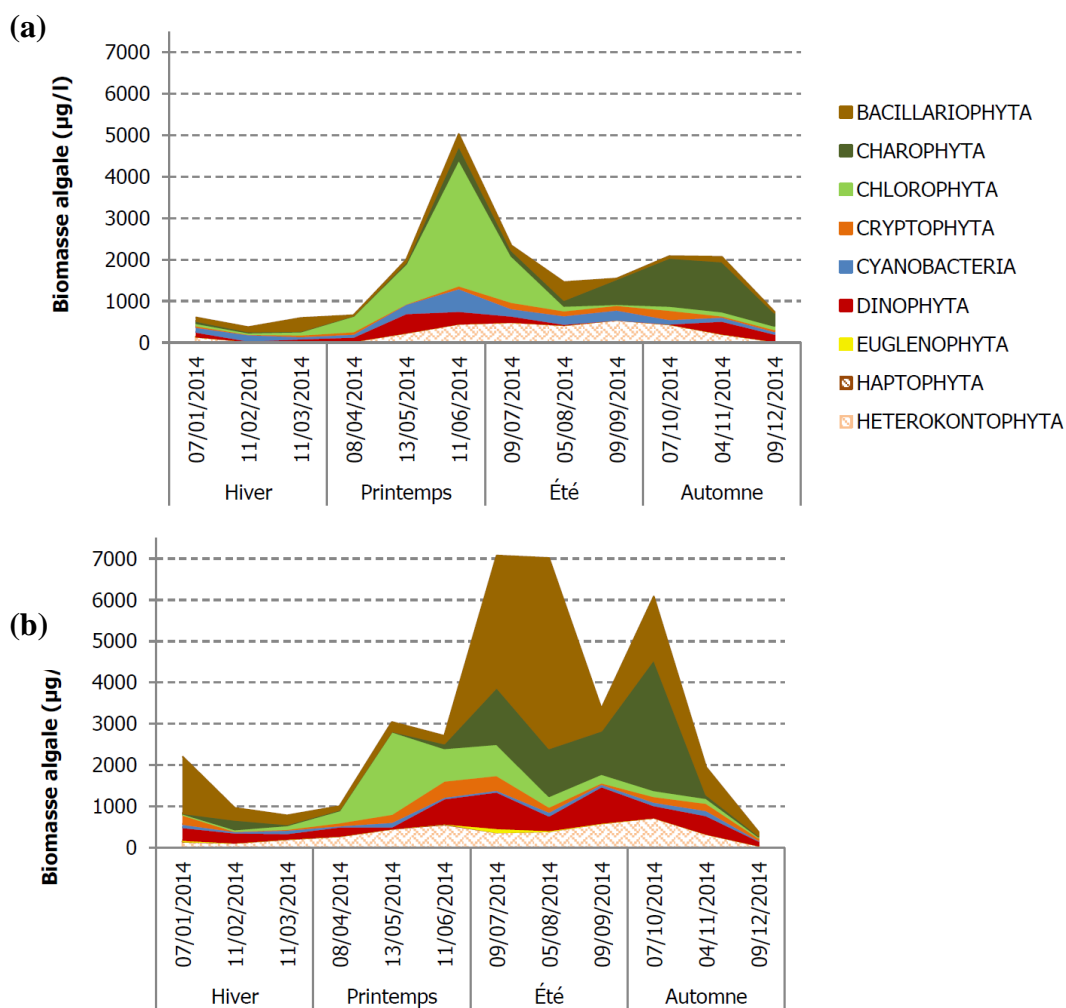


Figure 5. 41 : Répartition dans les embranchements algaux de la biomasse des échantillons prélevés sur la zone euphotique des lacs de Carcans-Hourtin (a) et de Lacanau (b) en 2014 (Laplace-Treytore et Moreira, 2016).

Le développement du biota à la fin de la période estivale montre que l'écosystème pélagique s'adapte au manque de nutriment. Les recyclages de l'azote et du phosphore tels que nous les décrivons dans les parties II et IV de ce chapitre sont la preuve que la biodisponibilité des nutriments n'est pas seulement assurée par les apports directs dans le milieu mais également par l'activité biologique elle-même. Les enchaînements entre les différents embranchements algaux dans la colonne d'eau (Chlorophyta, Charophyta et Bacillariophyta) permettent également à l'écosystème de profiter au maximum de la disponibilité des nutriments qui varient au cours du cycle hydrologique.

La capacité de résilience d'un écosystème est la capacité à maintenir des niveaux de production similaires sous l'effet d'une baisse des apports en nutriments. Compte tenu des flux benthiques d'azote observés à Lacanau, ce lac possède une résilience supérieure à celle du lac de Carcans-Hourtin. Toutefois, les flux benthiques ne sont que le résultat de ce qui se déroule dans la colonne d'eau sur une échelle de temps plus ou moins longue. Il serait intéressant d'intégrer une vision pluriannuelle à nos résultats afin de discuter des variations d'apports benthiques.

3. Export des nutriments vers le Bassin d'Arcachon

Les réservoirs (lacs, barrages, zones humides) ont un rôle tampon dans les échanges entre le milieu continental et côtier (Reddy et al., 1999; Seitzinger et al., 2002; Van Cappellen et Maavara, 2016). La plupart des lacs sont des puits d'azote, de phosphore et de silice (Cross et Rigler, 1983; Harrison et al., 2012). La capacité de rétention des nutriments est plus efficace pour les lacs peu profonds dont les eaux ont un long temps de résidence (Seitzinger et al., 2006). La rétention à long terme des nutriments nécessite l'enfouissement de ces éléments dans les sédiments. Pour l'azote, la dénitrification dans les sédiments anoxiques peut également contribuer à son élimination (Dillon et Evans, 1993; Molot et Dillon, 1993; Saunders et Kalff, 2001; Windolf et al., 1996). La rétention des nutriments permet de restreindre les exports des rivières vers les zones côtières et limite l'eutrophisation côtière (Kronvang et al., 1999). Les systèmes littoraux comme les lagunes reçoivent les eaux continentales souvent impactées par l'activité anthropique et quelquefois très polluées (Billen et al., 2007; Meybeck et Helmer, 1989).

Le bassin d'Arcachon a connu des épisodes d'eutrophisation par le passé (Auby et al., 1994). Depuis, un suivi et un meilleur contrôle des eaux usées a permis d'améliorer l'état trophique de la lagune. Toutefois, l'augmentation de la population et la densification des surfaces agricoles sur le bassin versant de la lagune rendent le bassin d'Arcachon particulièrement vulnérable à l'eutrophisation. Pour cette raison, de nombreuses études ont été réalisées sur la biogéochimie de la lagune et de son bassin versant (Canton et al., 2012; de Wit et al., 2001; Deborde et al., 2008; Delgard et al., 2016; Rimmelin et al., 1998).

La rivière Leyre est la principale source d'eau douce et de nutriments d'origine continentale du Bassin d'Arcachon ; elle ne contient aucune retenue d'eau le long de son cours. Les flux de nutriments issus de la Leyre ont été quantifiés pour l'année 2014 dans le cadre du projet CNP-Leyre (LabEx COTE). La deuxième source est le canal du Porge, dont une partie du bassin versant correspond à celui des lacs médocains. Nous avons donc utilisé les données de sorties des lacs médocains de 2014 afin de discuter de l'impact des lacs sur le continuum hydrologique.

a. Caractéristiques du bassin d'Arcachon

Le bassin d'Arcachon (44°40'N, 01°10'W) est une lagune ouverte de 156 km² située sur la côte atlantique (Figure 5.42). Ce bassin semi-fermé a un temps de résidence des eaux assez long, entre 12,8 et 18,9 jours selon la saison (Plus et al., 2010). Le bassin versant de la Leyre amène 75% des eaux douces arrivant au bassin d'Arcachon par les cours d'eau contre 15% qui proviennent du canal du Porge (sortie de Lacanau). Des efflorescences d'algues vertes ont été observées dans les années 80-90 à cause de l'augmentation des flux de nutriments provenant du bassin versant de la Leyre (Manaud et al., 1994). Il a été établi que l'augmentation des activités agricoles sur le bassin versant et l'utilisation intensive de fertilisants azotés ont déstabilisé l'écosystème lagunaire (Auby et al., 1994). Une étude plus récente suggère que les apports en phosphore ont été les plus déterminant lors de cet épisode d'eutrophisation (Canton et al., 2012). En effet, les blooms d'algues vertes ont disparu de la

lagune alors que les flux de nitrates n'ont pas diminué depuis. Les apports de phosphore proviennent essentiellement des eaux usées, dont le traitement a été amélioré de manière efficace dans les années 90. Plus récemment, la surface des herbiers de *Zostera noltii* en zone intertidale a régressé (Plus et al., 2010). Ces herbiers constituent une zone tampon des flux de nutriments et limitent le risque d'eutrophisation de la lagune (de Wit et al., 2001).

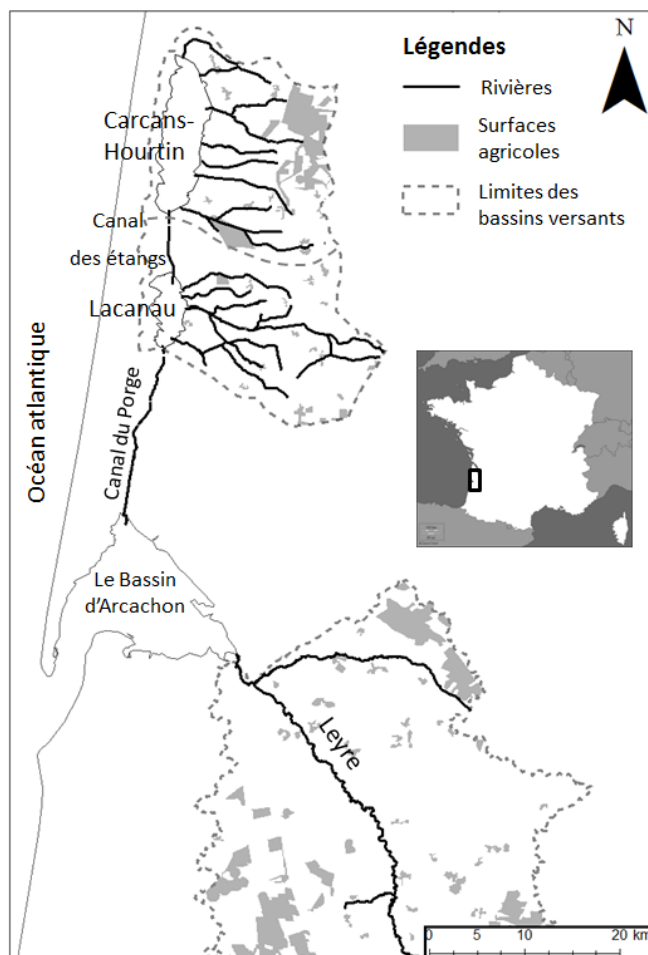


Figure 5. 42 : Carte de localisation des lacs médocains, de la Leyre et du bassin d'Arcachon le long du littoral aquitain.

b. Caractéristiques du bassin versant de la Leyre

Le bassin versant de la Leyre (Figure 5.42) à une surface de 2141 km² (modélisation hydrologique via ArcGIS), avec une pente moyenne de 1,25 ‰. La subsurface du bassin versant est composée, comme pour celle du bassin versant des lacs médocains, de podzols avec des sables quaternaires de forte perméabilité (Achat, 2009; Jolivet et al., 2007). L'occupation des sols est très similaire à celle du bassin versant des lacs médocains (Figure 5.35) et correspond majoritairement à des forêts de pins (85%) et des zones agricoles (14%). Les villes sont concentrées sur la partie côtière du bassin versant. La taille du bassin versant des lacs médocains est de 612 km² (29% de la taille du bassin versant de la Leyre).

c. Prélèvements à l'embouchure de la Leyre

Comme pour l'embouchure des cours d'eau médocains, un suivi a été réalisé à l'embouchure de la Leyre sur l'année 2014. Compte tenu de la forte dynamique des débits (Figure 5.43) et de la présence de flux même en période estivale, 70 échantillonnages ont été réalisés à l'exutoire de la Leyre tout au long de l'année 2014. Comme pour le bassin versant des lacs

médocains, les fortes précipitations de l'hiver 2014 ont entraîné de très forts débits : la crue de 2014 est considérée comme la crue centennale pour la Leyre. Les calculs de flux ont été réalisés de la même manière que ceux des rivières du bassin versant des lacs médocains, en réalisant cette fois-ci des moyennes pondérées pour chaque mois compte tenu de la hiérarchisation du réseau, de la variabilité en fonction des débits et du plus grand nombre de points d'échantillonnage. Les données de débits de la Leyre sont fournies par la DIREN sur une station de jaugeage localisée à Salles, à plusieurs kilomètres en amont de l'embouchure. Les débits ont alors été multipliés par 1,17 afin de se caler avec les débits réels à l'exutoire (Auby et al., 1994). La valeur moyenne des débits sur les 30 dernières années est de $22 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

d. Chroniques des concentrations en nutriments de la Leyre

En 2014, les flux d'eau provenant de la Leyre sont de 952 Mm^3 , avec un débit moyen de $30,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Environ 75% des flux sont concentrés sur la période allant de janvier à avril (Figure 5.43). Des débits allant jusqu'à $150 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurés à la fin du mois de janvier. Ils représentent les plus forts débits des 20 dernières années. Les débits sont de $7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ durant les périodes d'étiage.

Le DIN est essentiellement composé de nitrate, dont les concentrations sont supérieures à $150 \mu\text{M}$ en janvier. Elles sont ensuite diluées au moment des forts débits avant d'atteindre de nouveau $150 \mu\text{M}$ en mars. Les concentrations diminuent ensuite lentement au printemps avant d'atteindre des valeurs entre 50 et $100 \mu\text{M}$ durant l'été. Les concentrations en nitrate atteignent de nouveau $150 \mu\text{M}$ après une période de pluie en novembre 2014. Les apports de nitrate de la Leyre sont de 84860 kmol pour 2014. 56% des apports ont lieu durant la période de crue. Les concentrations en ammonium sont comprises entre 1 et $8 \mu\text{M}$. Le flux d'ammonium correspond donc à 2860 kmol . La concentration moyenne du DIP pondérée par les débits est de $0,2 \mu\text{M}$. La décharge totale de DIP représente 139 kmol en 2014. La silice dissoute est diluée durant les périodes de crue. La concentration moyenne pondérée est de $95 \mu\text{M}$ et le flux total de 87500 kmol en 2014. Les concentrations les plus fortes en Si_d atteignent jusqu'à $250 \mu\text{M}$ à la fin de l'été, lorsque les débits sont les plus faibles.

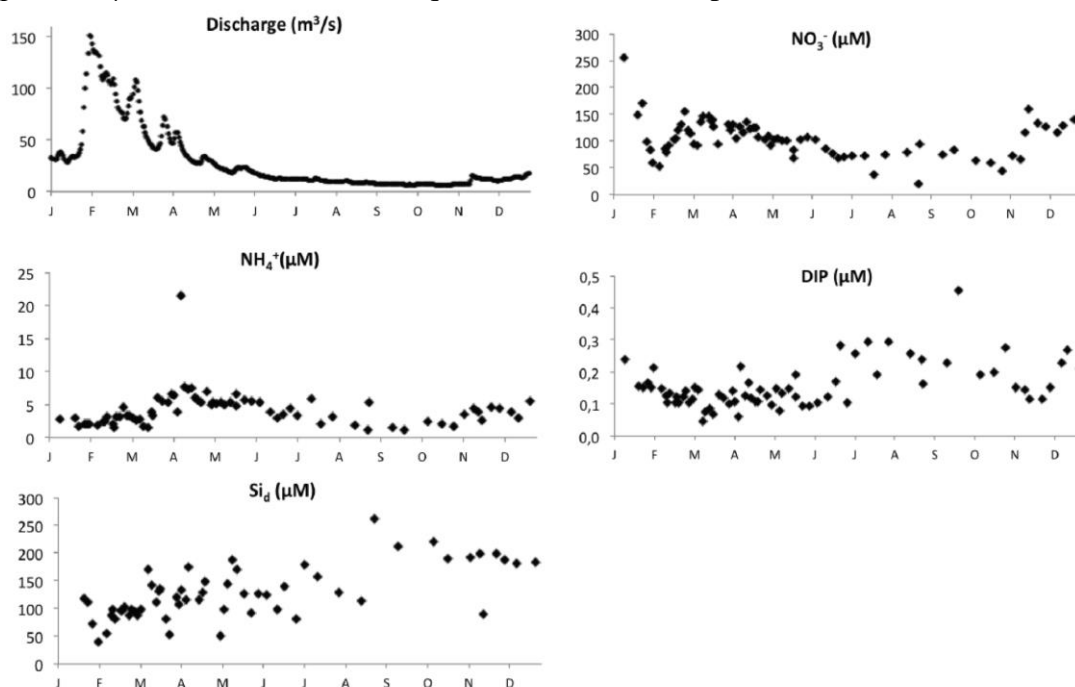


Figure 5. 43 : Chroniques de débits, des concentrations en NO_3^- , NH_4^+ , DIP et Si_d pour l'année 2014 à l'exutoire du bassin versant de la Leyre.

e. Bilan des flux à l'exutoire de la Leyre

i. Impact de l'occupation des sols sur les flux de nutriments

Les flux de DIP à l'exutoire de la Leyre sont de 139 kmol sur l'année 2014. Cette valeur est légèrement supérieure à celle mesurée entre 2007 et 2008 (Canton et al., 2012), probablement parce que 2014 est une année plus humide. Les rivières se jetant dans les lacs médocains apportent 34 kmol de DIP (Figure 5.35). Le flux provenant des rivières médocaines représente 24% du flux de la Leyre. Le bassin versant des lacs médocains représentent quant à lui 29% du bassin versant de la Leyre (612 km²:2141 km²). Cela indique que le bassin versant de la Leyre exporte plus de DIP par unité de surface que le bassin versant des lacs médocains. Cette différence peut être expliquée par l'intensité des activités humaines sur le réseau hydrographique de la Leyre, comme la présence d'habitations ou des piscicultures.

Les concentrations en Si_d de la Leyre sont proches de celles des crastes des lacs médocains. Elles se situent également dans une gamme supérieure à la solubilité du quartz (112 à 134 µM de H₄SiO₄; Gunnarsson et Arnórsson, 2000).

Le flux de DIN provenant de la Leyre en 2014 est en accord avec le flux calculé entre 2007 et 2008 (Canton et al., 2012). Sa valeur dépend largement de l'occupation des sols (Sobota et al., 2009). L'activité agricole exporte de grandes quantités de DIN (Galloway et al., 2004) dont les flux spécifiques peuvent atteindre plusieurs tonnes par km² et par an. Les parcelles forestières exportent 58 kg de N.km⁻².an⁻¹ (Canton et al., 2012). On déduit de cette valeur, des flux totaux et des pourcentages de l'occupation des sols, un export de DIN des parcelles agricoles de 3700 kg de N.km⁻².an⁻¹. Le bassin versant des lacs médocains est recouvert par 500 km² de forêts et 58 km² de surfaces agricoles. En utilisant les mêmes flux spécifiques, le bassin versant des lacs médocains exporterait 17400 kmol de DIN, ce qui est égal au flux obtenu par notre bilan (17400 kmol). Cela montre que le bassin versant des lacs médocains fonctionne de la même manière que celui de la Leyre.

ii. Source interne de nutriments dans les lacs

Leyre exporte directement les nutriments vers le Bassin d'Arcachon. Les rivières du bassin versant des lacs médocains se jettent d'abord dans les lacs avant que l'eau n'atteigne le bassin d'Arcachon par le canal du Porge (Figure 5.35). Selon le bilan de masse, les lacs peuvent être des sources additionnelles de nutriments, via les apports des flux benthiques et de la pluie (Figure 5.37). Les pluies représentent une source importante de DIP, avec environ 40% des flux totaux de Carcans-Hourtin et 20% pour Lacanau. Cette contribution est forte car le bassin versant est petit par rapport aux surfaces des lacs. Les lacs représentent 13,4% de la surface du bassin versant. De plus, les flux de DIP provenant des rivières sont faibles car les crastes ne sont pas affectées par des décharges d'eaux usées qui peuvent avoir un impact majeur sur les flux de phosphore (Withers et Jarvie, 2008). Les faibles flux de DIP par les rivières sont également liés aux podzols du bassin versant qui ont une forte capacité de rétention des ions phosphates (Achat et al., 2009).

Les pluies constituent également une source importante de DIN pour le lac de Lacanau car les flux de DIN provenant de son bassin versant direct sont faibles en raison d'une très faible part d'activité agricole (2,5% de la surface du bassin versant). Au contraire, l'apport atmosphérique ne représente qu'une petite fraction des apports vers le lac de Carcans-Hourtin car les flux de son bassin versant sont très impactés par l'activité agricole. La fixation de l'azote atmosphérique peut également apporter une quantité supplémentaire de DIN. Ce processus devient avantageux lorsque les concentrations en DIN sont faibles (Cejudo et al., 1984; Doyle and Fisher, 1994). La fixation de l'azote atmosphérique a pu avoir lieu durant l'été 2014 dans le lac de Lacanau, lorsque les concentrations en NO₃⁻ et NH₄⁺ étaient les plus

faibles (Chapitre 3, Figure 3.26, page 116). Toutefois, l'absence de prolifération de cyanobactéries dans les deux lacs durant ces périodes (Figure 5.41) suggère que ce processus n'a pas été significatif.

Les flux benthiques d'ammonium vers la colonne d'eau sont largement supérieurs aux flux diffusifs de nitrate vers le sédiment car la faible concentration en nitrate dans la colonne d'eau limite le gradient de concentration (Rysgaard et al., 1994) alors que l'ammonium est produit en continu dans les sédiments par les processus anaérobies de minéralisation de la matière organique. Les pertes en nitrate dans les sédiments peuvent être liées à différents processus comme la dénitrification, l'anammox ou la réduction dissimilatrice des nitrates en ammonium. Nous n'avons pas quantifié la part de chacun des processus. Le flux d'ammonium représente 3365 kmol.a^{-1} pour le lac Carcans-Hourtin. Cela correspond à une contribution de 16% des flux entrant totaux de DIN. Cette contribution provient essentiellement des boues riches en matière organique déposées dans les parties profondes du lac. Toutefois, contrairement aux flux provenant des rivières et des pluies, ces flux benthiques deviennent majoritaires en été, lorsque les gradients sont les plus forts (Chapitre 3, Figure 3.65, pages 181 à 186) et que le coefficient de diffusion dépendant de la température est le plus fort. Par conséquent, les sédiments riches en matière organique deviennent les sources principales d'azote durant l'été.

Dans le lac de Lacanau, les flux benthiques d'ammonium constituent une source importante d'azote pour la colonne d'eau. Dans ce lac, les sédiments sableux et riches en matière organique apportent de grandes quantités d'ammonium (Chapitre 3, Figure 3.65, pages 181 à 186). Pour le DIP, les sédiments ne sont ni une source, ni un puit direct (partie IV de ce chapitre, Figure 5.37). Les sédiments sont une source de Si_d pour la colonne d'eau. Toutefois, cette source est très faible et ne représente pas plus de 2 à 5 % des apports dans les deux lacs.

iii. Export de nutriments des lacs

Le bassin versant des lacs représente 29% de la surface du bassin versant de la Leyre. Les flux de nutriments qui proviennent des crastes arrivant dans les lacs suivent cette relation de proportionnalité, avec des quantités apportées de DIN, DIP et de Si_d représentant respectivement 20%, 24% et 33% des apports de la Leyre (Tableau 5.4). Les flux légèrement plus faibles de DIN s'expliquent par une proportion plus faible de surfaces agricoles sur le bassin versant des lacs médocains (13% pour la Leyre et 10% sur l'ensemble du bassin versant des deux lacs).

Les flux sortants par le canal du Porge allant vers le Bassin d'Arcachon sont plus faibles (Tableau 5.4). Pour l'année 2014, les flux sortant de DIN, DIP et Si_d sont de 4270, 16 et 10832 kmol respectivement. Ils représentent 5%, 12% et 12% des apports de la Leyre, ce qui est largement inférieur au rapport des surfaces de bassin versant (Tableau 5.4). Nos résultats montrent que les lacs retiennent une grande part de nutriments. La rétention totale relative à l'ensemble des apports est de 77% pour le DIN, 62% pour le DIP et 73% pour la Si_d .

Tableau 5. 4 : Flux d'eau, de DIP, de DIN et de Si_d comparés aux tailles de bassin versant entre la Leyre et les lacs médocains pour l'année 2014.

	La Leyre	Bassin versant des lacs médocains	Exutoire Canal du Porge
Surface du Bassin versant	100 %	29 %	-
Export de DIN	100 %	20%	5 %
Export de DIP	100 %	24%	12 %
Export de Si_d	100 %	33%	12 %

Comme nous l'avons définie précédemment, la capacité de rétention des nutriments n'est pas la même dans les deux lacs. Le flux sortant de nutriments au niveau du canal des étangs après Carcans-Hourtin représente 15 à 20% des entrées pour le DIN et la Si_d et 31% des entrées pour le DIP, soit des rétentions dans la colonne d'eau de 80 à 85% pour le DIN et la Si_d et 69% pour le DIP de toutes les entrées. Les nutriments sont moins retenus par le lac de Lacanau, où les flux sortant représentent 45%, 67% et 54% des entrées de DIN, DIP et Si_d respectivement. Le taux de rétention est dépendant du temps de résidence de l'eau (Koskiaho et al., 2003; Seitzinger et al., 2002). En 2014, le lac de Carcans-Hourtin n'a renouvelé que la moitié de son volume alors que le lac de Lacanau a été renouvelé 4 fois (Chapitre 4, Figure 4.20, page 229). Le lac de Lacanau a d'ailleurs subi un renouvellement complet durant le mois de février 2014, période durant laquelle la majeure partie des flux de surface est arrivée.

Les temps de résidence plus longs favorisent l'assimilation par les producteurs primaires. Cette assimilation piège les nutriments sous forme de matière organique. Le piège est pérenne si cette matière organique est séquestrée dans les sédiments. La présence de sédiments riches en matière organique au fond des lacs suggère que les nutriments s'accumulent sous forme d'azote organique, de phosphore particulaire et de silice biogénique. Le phosphore qui est retenu dans le lac de Carcans-Hourtin représente une part importante des entrées de DIP. Ce DIP est ensuite piégé de manière durable dans les sédiments (partie IV de ce chapitre).

Les lacs et les réservoirs réduisent les flux de Si_d au travers du développement des diatomées et de leur sédimentation (Conley et al., 2000). Les diatomées représentent une large part du phytoplancton du lac de Lacanau (Laplace-Treytore et Moreira, 2016) mais également du phytobenthos des deux lacs (Cellamare et al., 2012). La silice peut également être retenue par adsorption sur les particules des sédiments ou participer à la formation de nouveaux minéraux silicatés (Johnson and Eisenreich, 1979). Le lac de Carcans-Hourtin accumule 12160 kmol de Si_d et les flux diffusifs ne représentent que 357 kmol. Cela indique que le sédiment est un piège efficace pour le silicium. Dans le lac de Lacanau, la plupart de la Si_d est exportée pendant la crue hivernale. Toutefois, ce lac stocke 9936 kmol de Si_d sur l'année 2014 et les flux benthiques ne représentent que 821 kmol.

La différence entre le DIN entrant dans le lac de Carcans-Hourtin et le DIN sortant est de 15400 kmol en 2014. Nous avons calculé que 1417 kmol de nitrate, soit 10% du DIN retenu dans le lac, diffusait vers le sédiment. Cet azote est probablement converti en N_2 au travers de la dénitrification ou du processus d'anammox. Par conséquent, la majeure partie du DIN (90%) est retenue dans les sédiments sous forme de N-organique et n'est pas transformée en N_2 .

Le taux d'accumulation de sédiment peut être évalué à partir de la rétention du DIN. En considérant un rapport C:N de 5,7 dans le phytoplancton qui se dépose à la surface des sédiments (rapport de Redfield), l'accumulation de C dans les sédiments devrait être de 80000 kmol. Pour les lacs médocains, $1m^3$ de sédiment organique contient 40 kg de particules avec des teneurs en POC d'environ 25% (Chapitre 3, Figure 3.65, pages 181 à 189). Il y a donc 10 kg de POC par mètre cube de sédiment. L'accumulation de 80000 kmol par an de POC, soit 960 tonnes par an, représente une accumulation de sédiment de $120000 m^3$, soit un taux de sédimentation moyen de $1 cm.a^{-1}$ pour les $12,7 km^2$ que représentent les formations organiques de Carcans-Hourtin (Chapitre 3, Tableau 3.9, page 176).

Dans le lac de Lacanau, la différence entre les apports et les exports de DIN est de 4772 kmol. Les flux benthiques de nitrate indiquent que 488 kmol serait potentiellement extraite sous forme de N_2 . L'accumulation de POC serait donc de 293 tonnes, qui correspondraient à un taux de sédimentation de $1,2 cm.a^{-1}$ pour une surface de sédiments organiques de $3,2 km^2$.

Les boues organiques s'accumulent à partir d'une profondeur de 5 m dans les deux lacs. Les particules organiques ne s'accumulent pas dans les zones moins profondes, probablement en raison des effets de l'agitation du fond par les vagues. Il semblerait donc que l'impact du vent sur la sédimentation disparaisse à partir de 5 m de profondeur en conditions normales. Si les hauteurs d'eau des lacs et les flux d'azote restent stables, le lac de Carcans-Hourtin peut accumuler le sédiment organique dans les parties profondes entre le fond et 5m pendant encore 200 ans. Le volume sous la profondeur de 5 m du lac de Lacanau est bien plus restreint que celui du lac de Carcans-Hourtin. Par conséquent, la capacité de stockage des boues organiques est limitée dans le temps. Ce lac finirait par être saturé avant la fin du siècle.

4. Conclusions

Le continuum hydrologique formé par les rivières et les lacs du bassin versant des lacs médocains exporte moins de nutriments vers le bassin d'Arcachon que le bassin versant de la Leyre. En effet, une large partie des nutriments est éliminée dans les deux lacs. La production de N_2 à partir de la dénitrification ne représente que 10% des pertes de DIN dans les deux lacs, laissant ainsi une grande partie des apports de DIN sous forme de particules d'azote organique qui sédimentent dans les deux lacs. La rétention du DIP dans les lacs correspond approximativement aux flux qui proviennent des rivières du bassin versant de chaque lac. La part parvenant au bassin d'Arcachon est égale au flux direct de DIP provenant des pluies. La rétention de la Si_d dépend essentiellement du temps de résidence des eaux. La silice dissoute est piégée sous forme de silice biogène lorsque les eaux restent dans les lacs durant les périodes productives estivales.

La rétention des divers nutriments dans les lacs permet le développement du biota. Ce dernier se développe en réponse aux proportions relatives de chacun des nutriments retenus dans la colonne d'eau. Les diatomées se développent ainsi préférentiellement dans le lac de Lacanau, où les quantités de silice dissoute sont les plus fortes. Les cyanobactéries ne se développent pas en raison des forts apports de DIN de surface mais également du fort potentiel de recyclage de l'azote dans la colonne d'eau. Au court du cycle hydrologique, l'alternance entre les différentes espèces de microalgues indique le potentiel du biota à s'adapter aux changements de disponibilité en nutriments.

Les lacs réduisent donc de manière significative les flux de nutriments apportés à la zone côtière. En conséquence, la présence des lacs diminue le risque d'eutrophisation de la zone côtière. Toutefois, ce risque est simplement transféré vers l'amont de l'écosystème côtier vers l'écosystème lacustre. Vu de la côte, les lacs sont considérés comme des filtres qui piègent une grande quantité de nutriments dans le compartiment sédimentaire. Cependant, le filtre tend à se colmater : de ce fait le risque d'eutrophisation risque d'augmenter à l'avenir.

Conclusion

Les deux lacs médocains sont sensibles aux activités humaines sur leur bassin versant et aux conditions climatiques. L'activité agricole, la gestion des écluses et les paramètres atmosphériques (température, force du vent et ensoleillement) sont les paramètres forçant principaux de ces écosystèmes peu profonds.

Compte tenu de l'activité agricole sur le bassin versant du lac de Carcans-Hourtin (13% de sa surface), les apports directs d'azote inorganique dans le lac de Carcans-Hourtin sont plus importants que pour le lac de Lacanau (2,6% de surfaces agricoles). Le lac de Lacanau reçoit des apports indirects en azote venant du lac de Carcans-Hourtin par l'intermédiaire du canal des étangs lorsque l'écluse s'ouvre durant les périodes de recharge. Donc, les apports azotés augmentent dans le lac de Lacanau et de Carcans-Hourtin lors des années pluvieuses. Durant les périodes plus sèches, la part prise par les apports des rivières diminue notablement et les flux benthiques prennent une plus grande place dans les bilans. Nous avons mis en évidence le fort potentiel de recyclage interne de l'azote dans la colonne d'eau dans les deux lacs et plus particulièrement dans le lac de Lacanau qui montre des flux benthiques d'ammonium ($562 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) 3,7 fois plus important que ceux de Carcans-Hourtin ($152 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) sur la période étudiée.

La capacité épuratoire des lacs au regard de l'azote est limitée. Elle représente 10% de l'azote retenu dans la colonne d'eau des lacs. La majeure partie de l'azote apporté aux sédiments est donc retenue dans ce compartiment avant d'être enfouis durablement ou reminéralisé.

L'approche par bilan de masse des nutriments employée a été validée par la simulation de l'alcalinité dans les deux lacs. En effet, l'alcalinité de ces lacs est dépendante des flux provenant du bassin versant (alcalinité, fer, nitrate, sulfate et ammonium), des processus internes (assimilation, ammonification, nitrification et oxydation des métaux) et des processus à l'interface eau-sédiment (ammonification, nitrification, dénitrification, sulfatoréduction, réduction des métaux). En prenant en compte tous ces mécanismes, nous avons en effet réussi à reproduire l'évolution de l'alcalinité mesurée.

Ces deux lacs ont une production primaire limitée par le phosphore à cause des faibles apports du bassin versant et l'absence de flux benthiques de phosphore. La gestion des niveaux par les écluses permet de limiter les flux souterrains en maintenant des niveaux d'eau dans les lacs assez haut en hiver et en été. Cela a pour effet de limiter les flux advectifs de DIP provenant de l'aquifère qui est enrichi naturellement en DIP. Sur le bassin versant, la présence de podzols enrichis en matière organique et en fer oxydé permet de retenir une large part du phosphore (Achat et al., 2009). Une importante quantité de fer oxydé dans les sédiments des deux lacs ajoute un potentiel de piégeage efficace et à long terme du phosphore dans le compartiment sédimentaire. Les sédiments des deux lacs constituent donc un puits potentiellement efficace de phosphore. Toutefois, nous avons montré que les oxydes de fer du sédiment étaient assez pauvres en phosphate, avec des rapports Fe:P très élevés. Une partie importante des oxydes de fer déposés dans les sédiments est issue de l'oxydation du fer dissous dans la colonne d'eau des lacs. Le bilan de masse du fer dissous a permis de mettre en évidence les faibles cinétiques d'oxydation dans la colonne d'eau, malgré les conditions favorables à l'oxydation rapide. La complexation de Fe(II) avec la DOM semble être l'hypothèse la plus probable pour expliquer ces cinétiques lentes. Cette cinétique lente empêche certainement le piégeage rapide du P. En effet, les fortes quantités d'azote assimilées suggèrent que le recyclage interne du phosphore permet de maintenir la production phytoplanctonique. Le phosphore est un élément rare ; il est recyclé de manière optimale pour le biota avant qu'il puisse être piégé par les oxydes de fer. Les fortes teneurs en phosphore

organique dans la colonne d'eau des deux lacs serviraient aussi de réserves supplémentaires de P biodisponible.

La Si_d est essentiellement apportée par les eaux de rivières dans les deux lacs. Les apports sont similaires dans les deux lacs mais le plus faible volume d'eau du lac de Lacanau fait qu'il contient plus de Si_d que le lac de Carcans-Hourtin, malgré un temps de résidence des eaux inférieur à Lacanau. Ainsi, la biomasse de diatomées est supérieure dans le lac de Lacanau.

Les organismes photosynthétiques se développent dans la colonne d'eau en réponse aux apports en nutriment. Les principaux embranchements d'organismes photosynthétiques retrouvés dans la colonne d'eau ont été liés aux quantités de nutriments présentes pour chaque lac. L'accumulation de matière organique qui découle de cette biomasse stimule les processus de respiration aérobie dans la colonne d'eau et anaérobie dans les sédiments. La respiration aérobie dans la colonne d'eau entraîne des variations diurnes accrues de l'oxygène en période estivales dans les deux lacs. En absence de vent, l'activité hétérotrophe pélagique et benthique conduit à des anoxies dans les zones profondes des lacs. Le temps nécessaire pour que les concentrations en oxygène dissous arrivent à zéro est différent pour les deux lacs, il est de 10 à 15 jours à Carcans-Hourtin et de 1 à 2 jours à Lacanau en période estivale. Cependant, en 2014 et 2015 l'anoxie de la colonne d'eau n'a pas eu lieu en raison des vents réguliers qui soufflent sur le littoral aquitain (10 km/h en moyenne avec des rafales journalières supérieures à 20 km/h) et qui ont brassé suffisamment souvent la colonne pour la mélanger. Il n'est pas exclu que des anoxies prolongées à la surface des sédiments puissent s'établir certains étés chauds et calmes.

Les lacs ont un rôle épurateur dans le continuum bassin versant - rivières - lacs - milieu côtier. La fermeture des écluses en période sèche favorise le piégeage des nutriments. Toutefois, la limitation des apports en nutriments vers le milieu côtier se traduit par une accumulation dans les milieux continentaux. Ces deux lacs sont donc dans une dynamique d'accumulation de la matière organique associée à la rétention des nutriments. L'accumulation de cette matière organique peut avoir deux impacts majeurs à l'avenir :

- Un comblement des lacs ;
- un effet seuil au-delà duquel une accumulation jusqu'à saturation de nutriment dans les sédiments augmenterait considérablement les flux benthiques.

Compte tenu des rapports entre Fe_{Asc}/P_{Asc} dans les sédiments (supérieur à 20) et du rapport entre le fer et le phosphore qui reste dans les lacs (29 à Carcans-Hourtin et 217 à Lacanau), l'accumulation du phosphore dans les sédiments est efficace actuellement car la capacité d'adsorption du phosphore sur les oxydes de fer est encore significative.

L'accumulation des sédiments vaseux a été calculée de manière très indirecte à partir de la rétention du DIN et des concentrations en POC dans les sédiments. Elle est d'environ 1cm/an dans les deux lacs. En considérant les volumes de ces deux lacs où l'accumulation de sédiments organiques est possible (entre 5m de profondeur et le fond des lacs), les limites d'accumulation seraient atteintes au bout de 200 ans à Carcans-Hourtin et avant la fin du siècle à Lacanau.

Chapitre 6. Relation entre biogéochimie et méthylation du mercure dans les sédiments lacustres aquitains

L'ensemble des travaux présentés ici a fait l'objet du stage de master 2 d'Axel Canredon et d'une présentation au congrès « Réunion des Sciences de la Terre 2016 » (Canredon et al., 2016). Cette étude traite des relations entre le fonctionnement biogéochimique et le cycle du mercure dans les quatre grands lacs côtiers aquitains. Les lacs de Parentis-Biscarosse et de Cazaux sont donc présentés dans ce chapitre. Ces lacs n'ont pas fait l'objet d'une étude biogéochimique poussée au cours de ma thèse, hormis le travail réalisé sur les sédiments en lien avec le mercure. Un travail plus complet sur ces lacs est en cours dans l'équipe ECOBIOC dans le cadre du projet CLAQH (Contamination polymétallique des Lacs Aquitains et impacts Humains, pilotage R. Maury-Brachet, EPOC).

I. Introduction

Les avancées technologiques, industrielles et agricoles sont à l'origine de l'exploitation des ressources naturelles et de la dispersion de contaminants. Depuis le début de l'ère industrielle, on assiste à une forte augmentation de la dissémination du mercure (Hg) à l'échelle de la planète. Le cycle biogéochimique naturel du mercure est donc perturbé. Les concentrations en Hg sont de l'ordre de 50-150 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans la croûte terrestre (Wedepohl, 1995), 0,1-2 ng.L^{-1} dans les eaux continentales et océaniques (Mason et al., 1994) et 1-3 ng.m^{-3} dans l'atmosphère (Schroeder et Munthe, 1998).

La dynamique du mercure dans l'environnement est conditionnée par ses propriétés physiques (volatilité à température ambiante), ses propriétés chimiques (stabilité de ses liaisons avec le carbone et le soufre) et enfin ses propriétés biologiques (très forte bioconcentration et sa toxicité) (Cossa et Ficht, 1999). Le mercure ne fait pas partie des oligo-éléments, il n'a aucun bénéfice biologique avéré. Le mercure est toxique dans la plupart de ses formes chimiques. La forme méthylée (groupement méthyl CH_3^-) est la plus toxique. Chez les vertébrés, le méthylmercure est un neurotoxique puissant qui entraîne des lésions au niveau du cerveau et du système nerveux central. Il provoque des tremblements, des pertes d'équilibre, des paralysies, l'inhibition du développement cérébral du fœtus, etc. (Allen et al., 2002). Le méthylmercure passe facilement les barrières biologiques, lui donnant ainsi la capacité de se bioaccumuler et de se bioamplifier le long de la chaîne trophique. Même si le méthylmercure est présent à de très faibles concentrations dans l'eau, il peut se concentrer jusqu'à 10 millions de fois dans les organismes aquatiques comme les carnassiers (Cossa et Ficht, 1999). L'exposition des humains au méthylmercure est principalement contrôlée par la consommation des poissons (Fitzgerald et Clarkson, 1991). Les poissons de haut niveau trophique peuvent présenter de très fortes concentrations en méthylmercure. La teneur maximale tolérable pour la vente est de 1mg.kg^{-1} poids frais (pf) suivant la commission européenne du 19 mai 1993 93/351/EEC (Cossa et Ficht, 1999). L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande aux femmes enceintes de limiter leur consommation de poissons sous risque de retards psychomoteurs de l'enfant (Murata et al., 1999).

En automne 2011, 25 kilos de poissons ont été prélevés dans le lac de Carcans-Hourtin et confiés au bureau Veritas, pour analyses. Les résultats ont montré des concentrations en mercure allant de 1 mg Hg total. kg^{-1} pf pour le brochet et 1,4 mg Hg total. kg^{-1} pf pour le sandre. Ces concentrations dépassant les recommandations alimentaires préconisées par l'Union Européenne, (à savoir de 0,5 pour le sandre et 1 mg Hg total. kg^{-1} pf pour le brochet), le préfet de la Gironde publia le 19 juillet 2012 un arrêté interdisant la consommation des sandres du lac. L'Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du travail (ANSES) commanda alors une étude complémentaire sur la contamination des poissons par le mercure des principaux lacs aquitains (lacs de Carcans-Hourtin, Lacanau, Cazaux-Sanguinet, Parentis-Biscarosse et Aureilhan). Pour cette étude,

des campagnes de pêche furent effectuées par la fédération de pêche de Gironde et l'Association Agréée de Pêche et de Protection du Milieu Aquatique (AAPPMA), puis analysées par des laboratoires départementaux des Landes. Les résultats de cette étude montrèrent que les sandres des lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau avaient des niveaux de contamination par le mercure supérieurs à la recommandation en vigueur. L'interdiction de consommation des sandres fut donc étendue à ces deux lacs. Les lacs landais (Cazaux-Sanguinet, Parentis-Biscarrosse et Aureilhan) évitèrent l'interdiction car conformes à la recommandation, bien que certains sandres et brochets pêchés fussent proches de la norme. En moyenne, les concentrations en mercure dans les muscles des poissons présentaient un gradient de contamination depuis le lac de Parentis-Biscarrosse jusqu'au lac de Carcans-Hourtin (gradient Sud-Nord) (annexe 14). En prévention d'une potentielle contamination humaine, l'Agence Régionale de Santé (ARS), en relation avec l'agence de l'eau Adour-Garonne, la région Aquitaine et les services gestionnaires des lacs, ont consulté l'Université de Bordeaux afin de soutenir un projet de recherche sur le sujet. Ce projet, intitulé Contamination polymétallique des Lacs Aquitains et impacts Humains (CLAQH) est coordonné par Régine Maury-Brachet du laboratoire EPOC, en collaboration avec plusieurs partenaires d'EPOC, de l'IRSTEA, de l'IPREM et de ENSC. Les mesures récentes (septembre – décembre 2015) de mercure réalisées dans le cadre de ce projet par Alyssa Azaroff, Régine Maury-Brachet, Sophie Gentes, Alexia Legeay et Agnès Feurtet-Mazel (données non publiées) ont validé le gradient de concentrations (Figure 6.1). Les concentrations en mercure sont en effet les plus importantes dans les muscles des poissons carnassiers des lacs médocains, avec des concentrations de 1,25 mg/kg pour les sandres, 0,7 mg/kg pour les brochets et les perches du lac de Carcans-Hourtin et 0,75 mg/kg pour les sandres du lac de Lacanau.

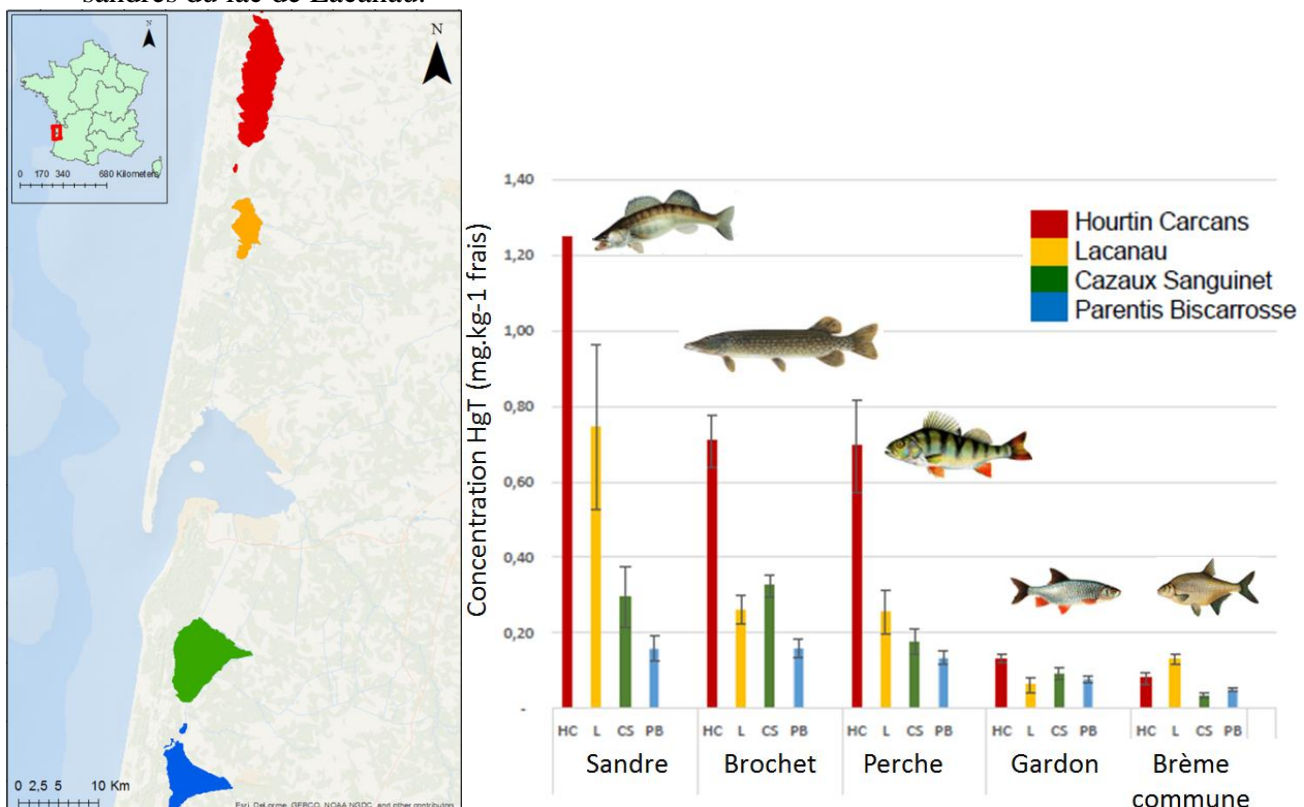


Figure 6. 1 : Teneur en mercure dans les muscles de sandre, de brochet, de perche, de gardon et de brème dans les lacs de Carcans-Hourtin, Lacanau, Cazaux-Sanguinet et Parentis-Biscarrosse. Les prélèvements ont été réalisés entre septembre et décembre 2015 sur les 4 lacs.

Notre étude s'inscrit dans le volet du projet qui s'intéresse à la relation entre la biogéochimie des lacs et la distribution des formes particulières du mercure. Les questions posées sont les suivantes :

- Quelle est la nature et la distribution des sédiments des lacs ? Pour cela, nous avons cherché à réunir les informations nécessaires pour établir une cartographie sédimentaire de chaque lac.
- Comment se distribuent les différentes formes de mercure particulière dans ces sédiments ? Nous avons donc mesuré la concentration de mercure total et de méthylmercure dans un grand nombre d'échantillons sédimentaires.
- Quels sont les paramètres qui expliquent la répartition des formes de mercure ? Des éléments de réponse ont été apportés en analysant dans des carottes sédimentaires les profils verticaux des composés redox qui agissent sur la spéciation du mercure.

A partir de ces nouvelles informations, nous avons tenté d'expliquer les différences de contaminations en mercure dans les poissons observées entre les quatre lacs. Nous avons aussi essayé d'élaborer des hypothèses sur l'origine du mercure dans les lacs.

La suite de ce chapitre s'articule en 5 parties. La première est une synthèse bibliographique sur le mercure, nécessaire pour mieux cerner la problématique générale. La deuxième partie est une présentation du site d'étude. La troisième partie présente les matériels et méthodes qui ont permis d'obtenir les résultats. Ceux-ci sont décrits en quatrième partie. Enfin, la dernière partie est une discussion où l'on apporte des éléments de réponse aux différentes questions définies dans la problématique.

II. Synthèse bibliographique sur le mercure

1. Propriétés chimiques du mercure

Le mercure est un élément chimique de symbole Hg, appartenant à la famille des métaux lourds. Sa masse atomique est de $200,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est le seul métal à l'état liquide dans les conditions normales de température et de pression de surface. Il existe sept isotopes stables naturels du mercure, de masses 196, 198, 199, 200, 201, 202 et 204. Il est présent dans tous les compartiments terrestres (hydrosphère, atmosphère, lithosphère et biosphère) sous différentes formes chimiques (Tableau 6.1). Sous sa forme élémentaire Hg^0 , le mercure est très volatil. Cette propriété lui permet d'avoir un temps de résidence atmosphérique de l'ordre d'une année. Ainsi, sa forme gazeuse peut être redistribuée à l'échelle planétaire par la voie atmosphérique. Il possède deux autres degrés d'oxydation. Les composés mercurieux (Hg(I) , forme inorganique), ont une faible stabilité et sont donc peu présents dans l'environnement. Les composés mercuriques (Hg(II) , forme inorganique) forment des composés stables avec le carbone, l'azote, le chlore, le brome, l'iode et surtout avec le soufre et le sélénium (Mason et Fitzgerald, 1996). Dans les milieux aquatiques, Hg peut former des chlorocomplexes, des thiocomplexes ou des complexes organiques (humiques et fulviques). La prédominance de l'un ou l'autre de ces complexes dépend de la concentration des ligands présents dans chaque type d'environnement. Dans les eaux côtières, les complexes organiques et les thiocomplexes sont les espèces dominantes de mercure par rapport aux complexes inorganiques (Fitzgerald et Mason, 1997). L'affinité du mercure pour la matière organique dissoute et particulaire tient surtout du fait de la présence de soufre. Le mercure se démarque des autres métaux par une forte tendance à former des liaisons covalentes plutôt que ioniques (Cossa et Ficht, 1999), notamment avec le carbone, le soufre et le sélénium. Il en résulte la formation de composés méthylés du mercure (organo-mercuriels), qui sont les formes les plus

toxiques et bioaccumulables, et de composés de sulfure et de sélénure de mercure, plus stables et insolubles (Fitzgerald et Mason, 1997).

Tableau 6. 1 : Les principales espèces du mercure stable dans les eaux naturelles (Cossa et Ficht, 1999).

Valence	Dénomination	Formule chimique
0	Mercure élémentaire	Hg ⁰
II	Ion mercurique libre	Hg ²⁺
II	Chlorocomplexes	HgCl ⁺ , HgCl ₂ , HgCl ₃ ⁻
II	Hydrocomplexes	Hg(OH) ⁺ , Hg(OH) ₂
II	Thiocomplexes	HgSR, CH ₃ HgSR
II	Monométhylmercure	CH ₃ HgCl
II	Diméthylmercure	CH ₃ HgCH ₃

2. Sources de mercure

Le cycle global du mercure a été modifié depuis le début de l'ère industrielle, du fait de l'émission de fortes quantités de mercure d'origine anthropique dans l'environnement. Un bilan global des transferts de mercure à l'échelle mondiale a pu être établi, et permet de comparer les émissions avant et après l'ère industrielle (Figure 6.2). Le mercure est naturellement présent sur Terre, principalement sous forme de minerai de sulfure de mercure, le cinabre HgS. Le mercure est naturellement émis par les éruptions volcaniques, les feux de forêt, l'érosion des sols, la végétation, les océans, les sources hydrothermales (Fitzgerald et Mason, 1997). Ces émissions représentent environ 1000 tonnes de Hg par an. Les émissions anthropiques sont estimées à 4000 tonnes par an. Ce métal, du fait de ses propriétés, a eu de nombreuses utilisations. Il a été utilisé dans les thermomètres, les baromètres, les débitmètres. Il est utilisé comme amalgame pour l'orpaillage ou les réparations dentaires. Il est retrouvé dans des ampoules, des produits pharmaceutiques, des peintures, des batteries, des pesticides, etc. Les principales sources d'émissions anthropiques de mercure vers l'atmosphère sont le raffinage et la combustion d'énergie fossile (centrale à charbon, combustion du pétrole et de gaz) (Castelle, 2008).

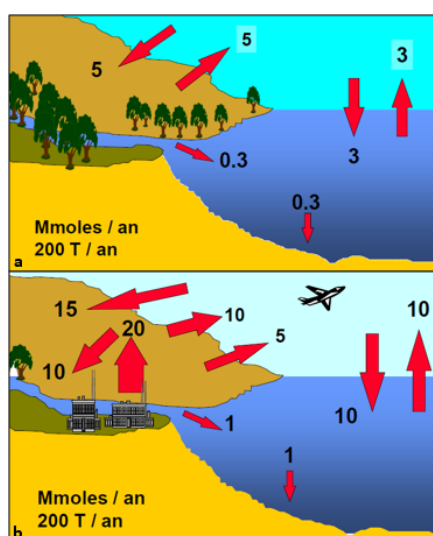


Figure 6. 2 : Cycle global du mercure, a : préindustriel, b : actuel (d'après Fitzgerald et Mason, 1997).

3. Cycle biogéochimique aquatique du mercure

Le cycle biogéochimique global du mercure est fortement influencé par les environnements aquatiques. La majorité des réactions d'oxydation/réduction et de méthylation/déméthylation du mercure a lieu dans la colonne d'eau, les sédiments aquatiques et le biota (Figure 6.3). Ces réactions vont jouer un rôle déterminant sur la biodisponibilité de cet élément.

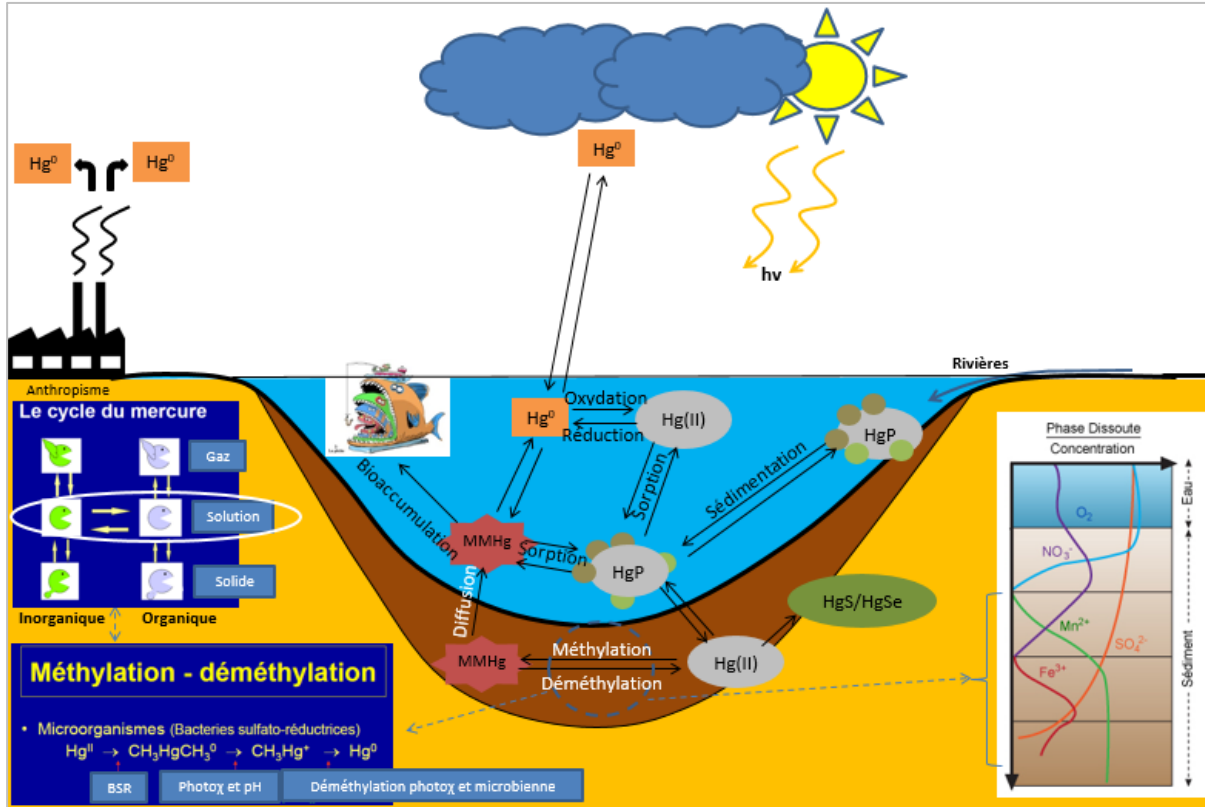


Figure 6.3 : Cycle biogéochimique du mercure (HgP : Hg particulaire, BSR : micro-organismes sulfato-réducteurs).

a. Réduction/Oxydation

La réduction de $Hg(II)$ en Hg^0 a lieu dans le milieu aquatique. Elle est essentiellement abiotique et photochimique. La photoréduction de $Hg(II)$ peut être intensifiée par la présence de matière organique dissoute qui, sous l'effet de la lumière, est à l'origine de la formation de réducteurs intermédiaires tel que HO_2 . La réduction de $Hg(II)$ peut également avoir lieu de manière biotique par l'action enzymatique de certaines espèces de bactéries, comme les cyanobactéries. L'oxydation de Hg^0 en $Hg(II)$ est également induite de manière photochimique (Castelle, 2008; Fitzgerald et Mason, 1997).

b. Méthylation/Déméthylation

La méthylation du mercure inorganique n'a lieu qu'en milieu aqueux (Figure 6.3). Cette méthylation peut être induite par le biota lorsqu'il y a absorption (passive ou active) d' $Hg(II)$ par certains microorganismes (bactérie, phytoplancton) qui, en réponse, sont capables de le méthyler, c'est-à-dire de créer des liaisons covalentes entre $Hg(II)$ et deux groupements méthyl (diméthylmercure). La forme de $Hg(II)$ la plus disponible pour ces microorganismes serait la forme $HgS_{(aq)}$ (Benoit et al., 1999). La forme monométhylée est celle qui s'accumule dans le milieu. Elle est issue de la décomposition abiotique du diméthylmercure ($DMHg$) en monométhylmercure ($MMHg$). Les organismes les plus aptes à méthyler le mercure sont principalement les bactéries sulfato-réductrices (BSR) mais aussi, dans une moindre mesure, les bactéries ferri-réductrices et méthanogènes. Cette méthylation microbienne est localisée

dans la zone anoxique des sédiments ou de la colonne d'eau. La méthylation abiotique est également possible, mais peu observée. Le MMHg peut être déméthylé en Hg(II) ou Hg⁰. Cette décomposition peut être photochimique (abiotique) ou biotique, par l'intermédiaire de certains microorganismes par voie réductrice ou oxydative (Fitzgerald et Mason, 1997; Schäfer et al., 2010).

Plusieurs études ont aussi mis en évidence une activité de méthylation du mercure au niveau du périphyton associé aux racines et aux feuilles de macrophytes aquatiques (Gentès et al., 2013). Les plantes aquatiques fournissent un support physique riche en composés organiques pour le développement de biofilms où peuvent croître des microorganismes anaérobies. Là, le mercure peut s'adsorber et être méthylé, créant ainsi une source de MMHg pour la chaîne alimentaire (Gentès, 2012; Hecky et Hesslein, 1995).

c. Bioaccumulation

La toxicité, la distribution, l'absorption et l'assimilation du mercure au sein d'un organisme sont définies par la spéciation du mercure (Clarkson et Magos, 2006). Le mercure organique est le plus toxique de par sa facilité à traverser les membranes biologiques. Le méthylmercure étant lipophile, il traverse aisément les barrières lipidiques (King et al., 2000). Le mercure inorganique reste tout de même toxique mais à de plus fortes concentrations. Le mercure inorganique et le méthylmercure sont bioconcentrés par les organismes aquatiques. Il existe des différences entre espèces, mais aussi au sein d'une même espèce, selon l'âge ou le type de régime alimentaire. La bioconcentration est le processus par lequel une substance ou un élément se trouve présent dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant (Cossa et Ficht, 1999). Le MMHg constitue ainsi moins de 10% du mercure total dans l'eau, mais représente plus de 95% du Hg présent chez les poissons carnivores. La bioamplification est le processus par lequel le prédateur concentre une substance à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans sa proie (Cossa et Ficht, 1999).

III. Sites d'étude - présentation des lacs landais

Les lacs de Parentis-Biscarosse et de Cazaux-Sanguinet se situent dans un contexte géographique et géologique très proches de ceux des grands lacs médocains. Ils sont situés le long du littoral atlantique, à l'arrière du cordon dunaire au sud du Bassin d'Arcachon (Figure 6.4). Les sols de la région sont des podzols issus de dépôts éoliens siliceux Plio-Quaternaires. A l'ouest des lacs, le sol est dominé par les sables dunaires actuels. A l'est, les sables des Landes dominent les couches superficielles. Ces sables reposent sur un complexe argilo-sableux siliceux d'origine fluviale et lacustre (20-100 m d'épaisseur) (Jolivet et al., 2007).

Le lac de Cazaux-Sanguinet a une superficie de 55 km² et un bassin versant de 212 km². Sa profondeur maximale est de 23 m (Tableau 6.2). Ce lac est considéré comme oligo-mésotrophe (chlorophylle a : 4 µg/l, phosphore total : 11 µg/l, données de 2007) (Cellamare, 2009b). Au sud, un canal le relie au lac de Parentis-Biscarosse. La superficie de ce lac est de 35 km² pour une taille de bassin versant de 335 km². La profondeur maximale est de 20,5 m (Tableau 6.2). Le lac de Parentis-Biscarosse se distingue des autres grands lacs de la façade atlantique aquitaine par un héritage d'apports élevés en phosphore qui s'est accumulé dans les sédiments et par une productivité biologique importante. Ces deux phénomènes sont liés. La forte production primaire se traduit par de fortes biomasses de macrophytes et par des efflorescences phytoplanctoniques qui peuvent mener à des proliférations de cyanobactéries toxiques. Les deux grands lacs landais sont suffisamment profonds pour que les eaux de fond, sous 10 m de profondeur, soient isolées de la surface en été et deviennent anoxiques. Les eaux

du lac de Parentis se jettent dans le petit lac d'Aureilhan, puis dans l'océan à Mimizan, via le canal de Sainte Eulalie.

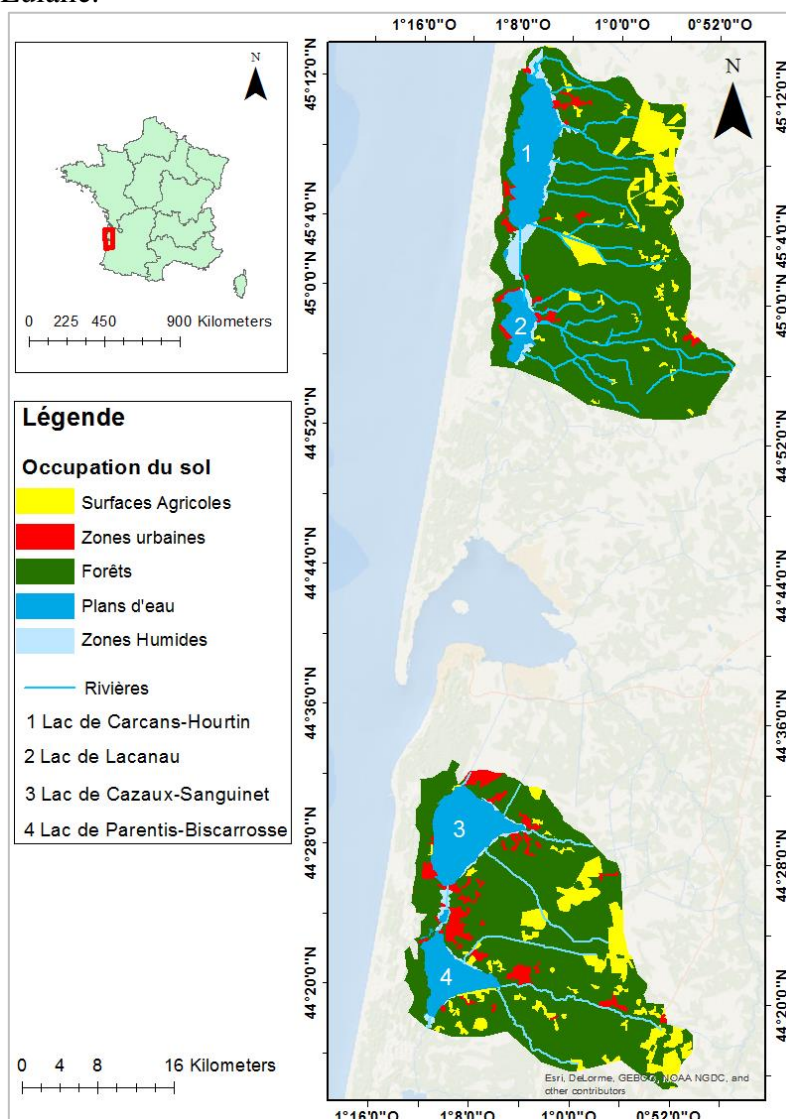


Figure 6. 4 : Carte de localisation des grands lacs aquitains et de l'occupation du sol des bassins versants.

Tableau 6. 2 : Caractéristiques morpho-dynamiques des 4 grands lacs aquitains.

Lacs	Superficie (km ²)	Profondeur max (m)	Volume (x 10 ⁶ m ³)	Altitude NGF (m)	Régime de mélange des eaux	Superficie du bassin versant (km ²)
Carcans- Hourtin	62	10	210	14 à 15	Polymictique	302
Lacanau	20	8.5	53	13 à 14	Polymictique	310
Cazaux-Sanguinet	55	23	498	21	Monomictique	212
Parentis-Biscarrosse	35	20.5	252	20	Monomictique	335

Comme pour les lacs du nord, ces lacs sont alimentés par un réseau de crastes. Leurs niveaux sont également gérés par des écluses situées sur les canaux.

Les forêts de pins maritimes occupent entre 75 et 80% de la surface du bassin versant des lacs (Figure 6.4). La filière industrielle du bois est par conséquent très présente. Il existe également de grands domaines agricoles qui sont restés pendant longtemps axés sur la culture quasi exclusive du maïs. Puis, l'agriculture s'est progressivement diversifiée vers la culture de carottes, asperges, pommes de terre. Ces grands domaines se situent surtout à l'est du bassin versant, sur la ligne de partage des eaux entre le bassin versant des lacs et celui de la Leyre, le principal tributaire du Bassin d'Arcachon. Les données en nitrate des cours d'eaux qui se jettent dans les lacs et dans la Leyre suggèrent que les fossés qui drainent ces domaines agricoles sont dirigés vers la Leyre.

L'économie touristique est également importante sur la côte aquitaine. L'atout touristique de cette zone se fonde sur l'offre diversifiée des activités : nautisme, pêche, plages d'eau douce apportant un complément aux plages océanes. De tous les plans d'eau, le lac de Cazaux-Sanguinet est le plus fortement mis en valeur pour les loisirs et le tourisme. Une grande partie de ce lac est également réservé à l'activité militaire. Enfin, l'exploitation pétrolière est relativement présente dans les Landes. Parentis-en-Born est historiquement le second site français de découverte du pétrole (après Pechelbronn en Alsace) et reste le plus important gisement sub-lacustre de France. Le champ d'exploitation du pétrole est essentiellement implanté dans l'étang de Parentis-Biscarosse (Gentès, 2012). Ce lac est également connu pour avoir abrité une grande activité d'hydraviation.

Les lacs présentent également de forts intérêts écologiques, car ils fournissent des lieux d'abri, de nourrissage, de reproduction et de migration pour de nombreuses espèces de poissons et d'oiseaux. Ces lacs ont donc une importante biodiversité faunistique et floristique, justifiant le classement de ces zones comme sites protégés Natura 2000.

IV. Echantillonnage

L'échantillonnage des sédiments lacustres a été réalisé de la même manière que pour les lacs de Lacanau et de Carcans-Hourtin, aussi bien pour les carottes que pour les bennes. En tout, nous avons réalisé 71, 57, 59 et 60 bennes respectivement à Carcans-Hourtin, Lacanau, Cazaux-Sanguinet et Parentis-Biscarosse (Figure 6.5). Pour Cazaux-Sanguinet, l'itinéraire de prélèvement a été contraint par le polygone de sécurité de la base aérienne de Cazaux. Nous avons également prélevé et analysé 3 à 9 carottes par lac (Figure 6.5).

En complément, des prélèvements ont été réalisés dans les sols forestiers des landes de Gascogne pour estimer le bruit de fond géochimique en mercure de la zone. Les sols ont été prélevés tous les 5 cm, de la surface jusqu'à 1 m de profondeur dans les sols de forêts jeunes à matures entre Salles et Sanguinet, à 10 km à l'est du lac de Cazaux-Sanguinet.

V. Résultats

1. Couverture sédimentaire des lacs

L'ensemble des résultats issus des analyses des bennes est présenté en annexes 8, 9, 15 et 16, correspondant respectivement aux lacs de Carcans-Hourtin, Lacanau, Cazaux-Sanguinet et Parentis-Biscarosse.

a. Cartographie sédimentaire

Les radiales de bennes ont montré pour chaque lac que le type de sédiment était fortement influencé par la bathymétrie et la morphologie des lacs. Une cartographie sédimentaire a été réalisée par interpolation des observations issues des bennes et des carottes (Figure 6.6).

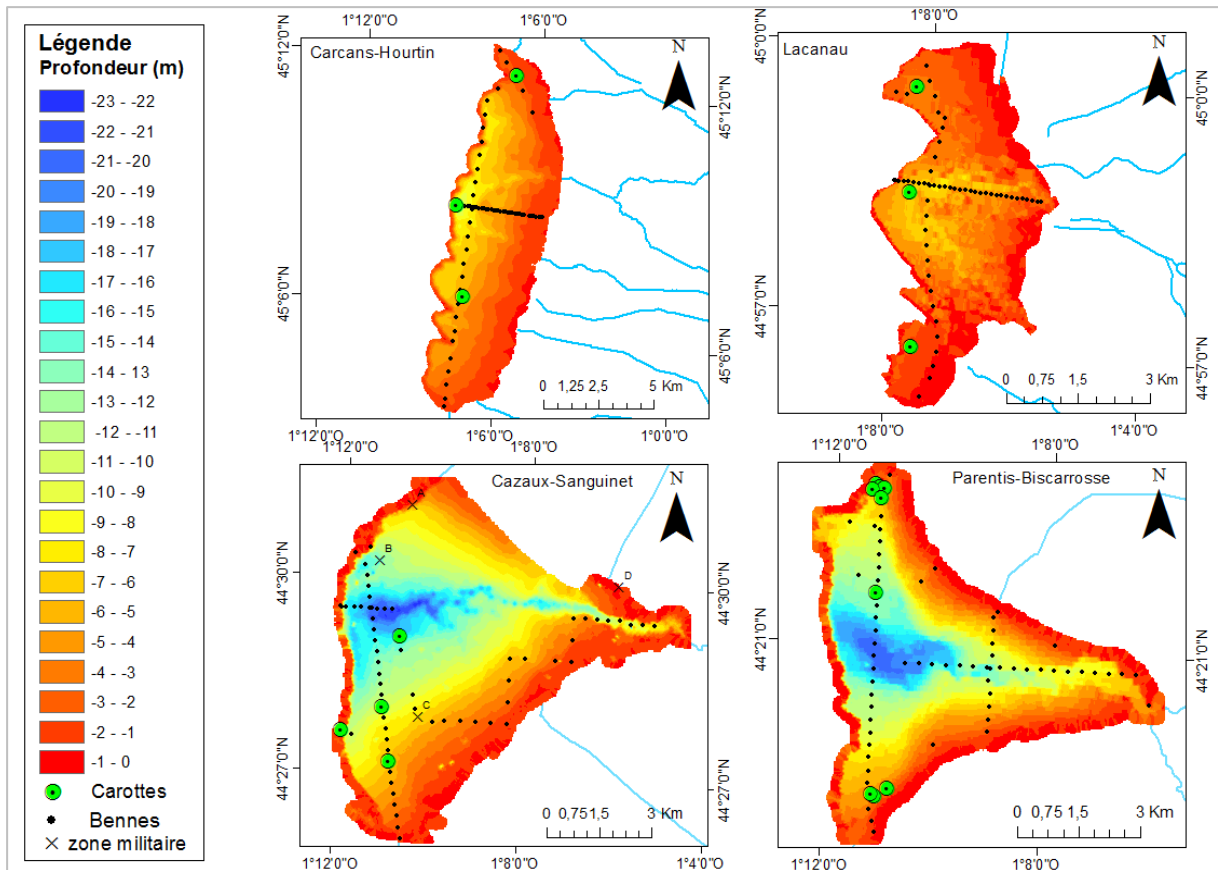


Figure 6.5 : Cartes bathymétriques des lacs aquitains (d'après le SAGE) et localisations des sites de prélèvements des bennes et des carottes.

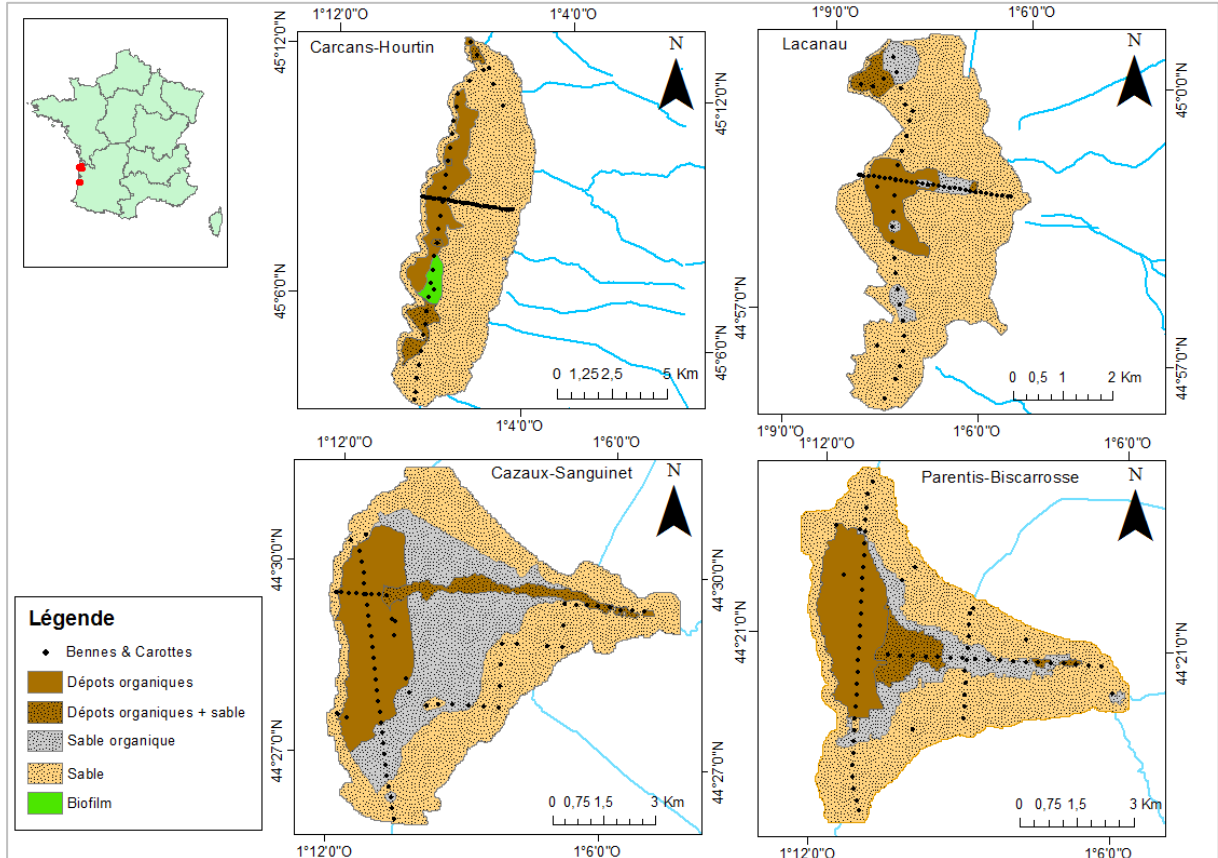


Figure 6.6 : Cartographie de la couverture sédimentaire des lacs aquitains (interpolation).

Les zones profondes situées dans les parties ouest des lacs présentent des dépôts de couleur noire, d'aspect homogène et ayant une consistance très molle. La teneur en eau dans ce type de substrat est supérieure à 95 %. On parle de dépôts organiques. La profondeur à laquelle sont retrouvés ces dépôts est différente en fonction des lacs. On les retrouve sous 5 mètres pour les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau. Par contre, pour les lacs landais, ce type de dépôt organique est présent sous 7 mètres pour Cazaux-Sanguinet et 10 mètres pour Parentis-Biscarosse. Toutefois, pour ces deux derniers plans d'eau, les zones profondes ne présentent pas exclusivement des dépôts organiques, mais aussi un mélange de ces dépôts avec du sable, notamment dans les chenaux sous-lacustres bien visibles sur les cartes bathymétriques (Figure 6.5). Ces chenaux sont les paléo vallées des rivières qui s'écoulaient avant la formation des grands lacs. Des écoulements de sable sur les pentes de ces paléo vallées ont probablement eu lieu, mélangeant les deux types de sédiments. Suivant les proportions de mélange, on peut parler de dépôts organiques+sables ou bien de sable organique. Les zones peu profondes présentent des sables qui peuvent avoir des aspects différents : vert, jaune, orange, noir ou encore gris, selon les teneurs en oxydes de fer ou en matière organique. Certaines zones sableuses sont recouvertes de végétaux (non présentés sur les cartes) qui sont essentiellement des plantes du genre *Egéria* ou *Lagarosiphon* (Cellamare et al., 2011). Enfin, le lac de Carcans-Hourtin présente un substrat assez particulier sous forme de biofilm gélatineux de 2 à 4 cm d'épaisseur reposant sur le sable dans la partie Sud-Ouest, à une profondeur comprise entre 4 et 6 mètres. Ce biofilm n'a pas été échantillonné sur les autres lacs. L'incertitude de l'interpolation de la couverture sédimentaire augmente avec l'éloignement de la position des benes et des carottes.

b. Granulométrie

La granulométrie a été effectuée sur les échantillons de sables et de dépôts organiques (annexe 10). Pour l'ensemble des échantillons sableux le pic granulométrique est centrée à $333 \mu\text{m} \pm 100$, ce qui correspond à des sables grossiers/moyens, suivant la classification de Wentworth. Il n'y a pas de différence entre la granulométrie des sables des lacs et ceux du bassin versant (Figure 6.7 a).

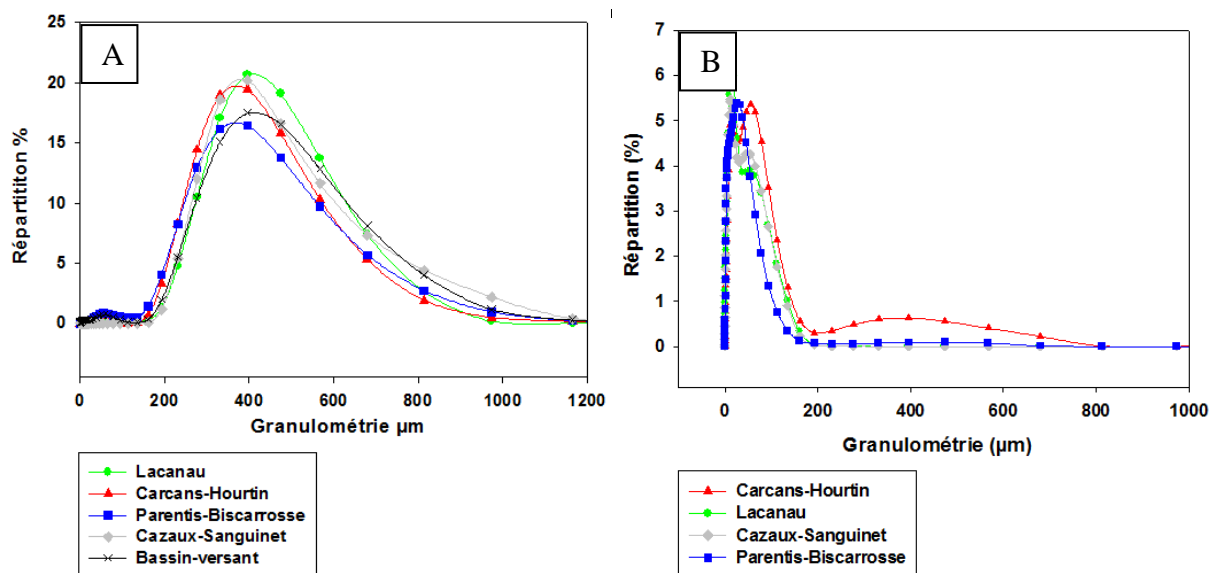


Figure 6. 7 : Répartition granulométrique (a) des sables des lacs aquitains et des sables du bassin versant et (b) des dépôts organiques suite à l'attaque à l'eau oxygénée (H_2O_2) des lacs aquitains.

La granulométrie des dépôts organiques de chaque lac a été réalisée sur la fraction particulière

minérale après attaque à l' H_2O_2 (Figure 6.8). La médiane correspond au diamètre qui divise la distribution en deux parties d'aire égale et est nommée d_{50} . Ce paramètre permet de décrire la distribution granulométrique. La d_{50} se trouve entre 10 et 20 μm pour les 4 lacs, ce qui correspond à la classe granulométrique des limons. La d_{50} est maximale pour le lac de Carcans-Hourtin. Les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur ces échantillons (annexe 11) révèlent que la fraction minérale est essentiellement constituée de quartz, d'une partie argileuse (illite et kaolinite) et de feldspaths. Aucun minéral carbonaté a été identifié.

c. Carbone total et soufre total

Les dosages du carbone organique particulaire et du carbone total sur les sédiments des benues ne montrent pas de différence significative : les mesures de C_T correspondent donc au carbone organique particulaire des sédiments. Les dépôts organiques présentent de fortes valeurs de C_T comprises entre 10% et 30% (Fig. 6.8). Les concentrations moyennes en C_T dans les sédiments organiques sont de 15,1% pour Carcans-Hourtin, 17% pour Lacanau, 15,5% pour Cazaux-Sanguinet et 15,2% pour Parentis-Biscarrosse (Figure 6.9). Le mélange dépôts organiques + sables contient entre 3% et 10% de C_T . Le sable organique comprend entre 1% et 3% de C_T . Enfin, les plus faibles valeurs de C_T (0 % à 1 %) se retrouvent dans les sables. Il y a donc un gradient dans la teneur en carbone organique en fonction du type de sédiment.

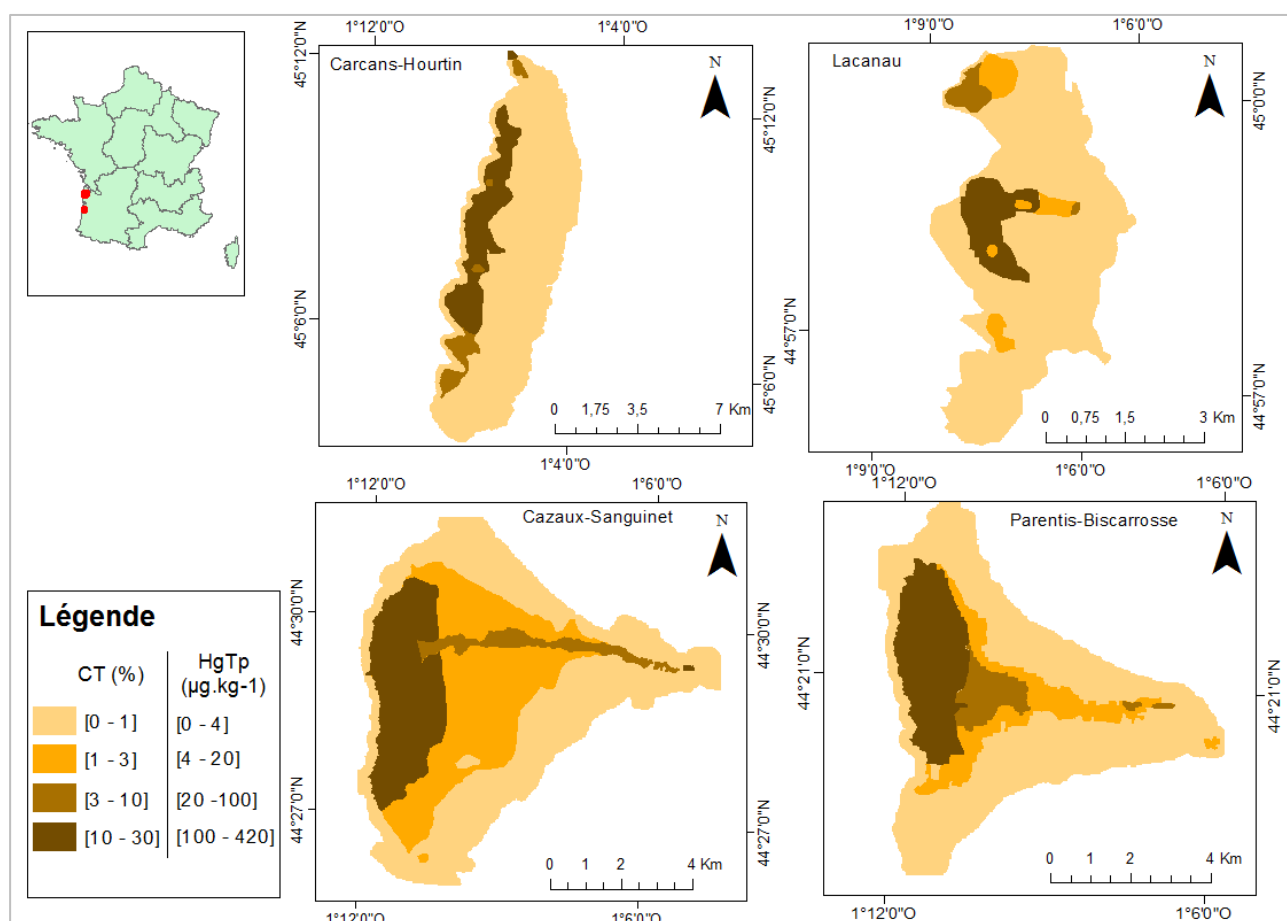


Figure 6. 8 : Cartographie de la concentration en carbone total (C_T) et des teneurs en mercure total particulaire ($HgTp$) des sédiments des lacs aquitains (interpolation).

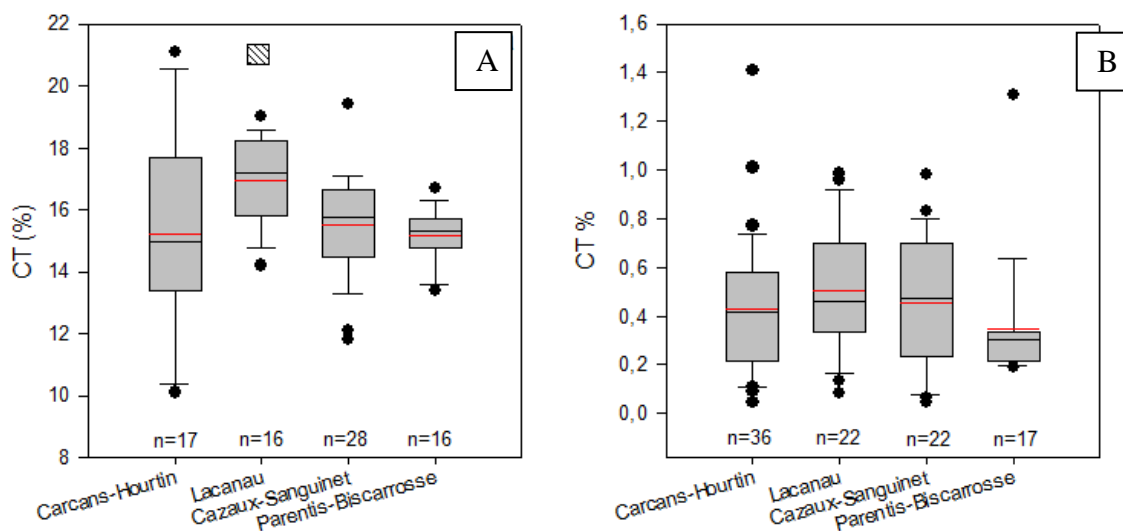


Figure 6. 9 : a) Box-plot des concentrations en carbone total dans les dépôts organiques de surface des 4 lacs aquitains ; (b) Box-plot des concentrations en carbone total dans les sables de surface des 4 lacs aquitains (points noirs : valeurs extrêmes ; haut barre : 90^e centile, haut boîte : 75^e centile, trait rouge : moyenne ; trait noir : médiane ; bas boîte : 25^e percentile ; bas barre : 10^e percentile ; carré hachuré : significativement différent des autres lacs $P < 0.05$; n : nombre d'échantillons)

Les valeurs de soufre total (S_T) sont aussi dépendantes du type de sédiment. Les dépôts organiques présentent des valeurs de S_T comprises entre 1% et 4%. Les concentrations moyennes sont significativement plus faibles dans les sédiments organiques de Parentis-Biscarrosse (Figure 6.10). Pour les « dépôts organiques+sable » et les sables organiques, la proportion de S_T varie de 0,1 % à 1%. Enfin, les sables pauvres en matière organique ont des teneurs en S_T inférieures à 0,3%.

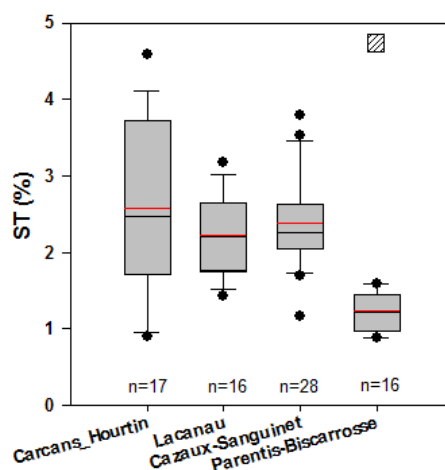


Figure 6. 10 : Box-plot des concentrations en S_T dans les dépôts organiques de surface des 4 lacs aquitains (points noirs : valeurs extrêmes ; haut barre : 90^e centile, haut boîte : 75^e centile, trait rouge : moyenne ; trait noir : médiane ; bas boîte : 25^e percentile ; bas barre : 10^e percentile ; carré hachuré : significativement différent des autres lacs $P < 0.05$; n : nombre d'échantillons).

d. Mercure total particulaire Hg_{Tp}

Les classes de valeur du Hg_{Tp} (Figure 6.11) dépendent de la nature des sédiments et suivent la même évolution que les classes de teneurs en carbone organique (Figures 6.9).

Les concentrations de Hg_{Tp} dans les dépôts organiques sont comprises entre 100 et 420 $\mu g.kg^{-1}$. Les moyennes sont de 216 $\mu g.kg^{-1}$ pour Carcans-Hourtin, 203 $\mu g.kg^{-1}$ pour Lacanau

et $218 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Cazaux-Sanguinet (Figure 6.11 b). Elles sont significativement (test statistique ANOVA, test paramétrique) inférieures pour Parentis-Biscarrosse, avec une valeur de $142 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Figure 6.11 b). Les « dépôts organiques+sable » présentent des concentrations comprises entre 20 et $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Quant aux sables organiques, les valeurs se situent entre 4 et $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Enfin, les sables présentent les valeurs les plus faibles, inférieures à $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Figure 6.11 a). Les concentrations dans les sables ne présentent pas de différence significative entre les lacs : $3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Carcans-Hourtin, $4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Lacanau, $2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Cazaux-Sanguinet et enfin $4 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Parentis-Biscarrosse (Figure 6.11 a).

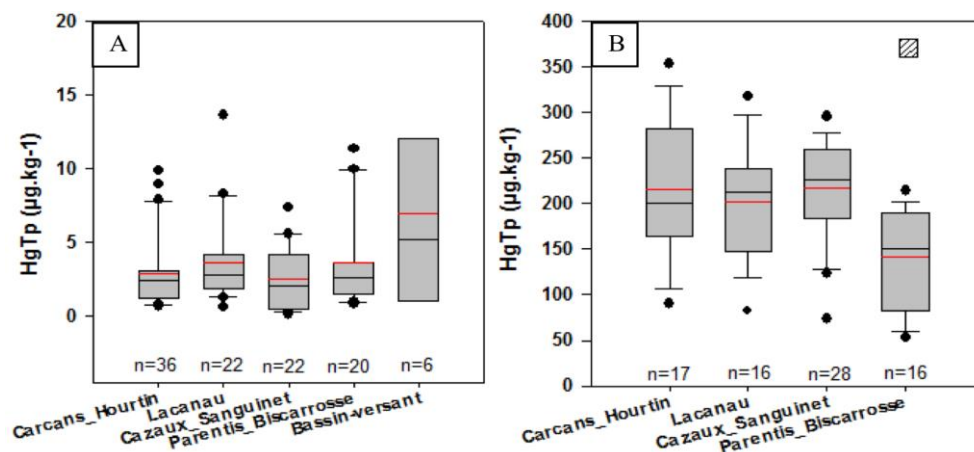


Figure 6.11 : Box-plot des concentrations en HgTp dans le sable et les sols du bassin versant (a) et dans les dépôts organiques (b) des différents lacs aquitains (points noirs : valeurs extrêmes ; haut barre : 90^e centile, haut boîte : 75^e centile, trait rouge : moyenne ; trait noir : médiane ; bas boîte : 25^e percentile ; bas barre : 10^e percentile ; n : nombre d'échantillons).

e. Bruit de fond géochimique

Les échantillons de sable prélevés dans les sols forestiers à l'est de Sanguinet ont une répartition granulométrique identique à celle des sédiments sableux des lacs (Figure 6.7). Ces sols forestiers présentent des concentrations en mercure comprises entre 0,5 et $21 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Les valeurs les plus fortes sont associées aux échantillons de sols les plus riches en carbone organique (Tableau 6.3). Cependant, les valeurs en HgT ne sont pas significativement différentes (test statistique ANOVA) dans les sables lacustres et les sols (Figure 6.11 a).

Tableau 6.3 : Résultats des dosages effectués sur les sables du bassin versant de la Leyre.

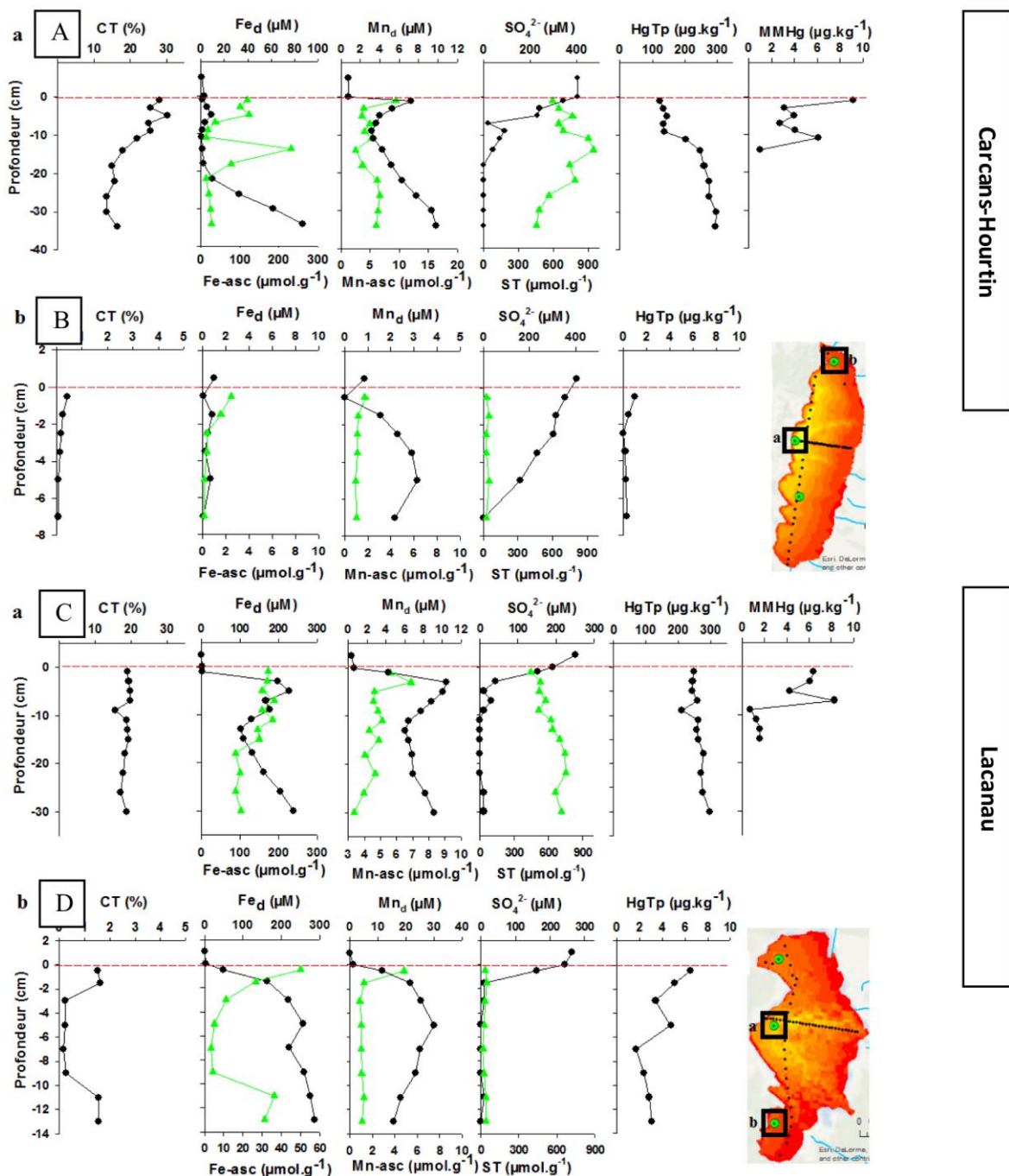
Echantillons	Longitude	Latitude	Profondeur (cm)	HgTp ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	C _T (%)	S _T (%)
RS-3	-0,9555	44,4939	10 à 15	9,2	1,40	0,03
RS-13	-0,9555	44,4939	60 à 65	1,2	0,35	0,03
RS-18	-0,9741	44,4852	10 à 15	8,8	1,42	0,03
RS-26	-0,9741	44,4852	60 à 70	1,6	0,26	0,03
RS-29	-0,9732	44,4848	0 à 5	20,6	6,45	0,04
RS-40	-0,9732	44,4848	75 à 80	0,5	0,19	0,03

2. Colonne sédimentaire des lacs

La distribution et le comportement diagénétique du mercure total et du méthylmercure dans les sédiments des lacs ont été étudiés grâce aux carottes, qui montrent la distribution verticale des composés dans les premiers décimètres sous l'interface eau-sédiment. Les carottes

sédimentaires des lacs sont soit sableuses (plus ou moins organiques), soit constituées exclusivement des dépôts organiques. Pour chaque lac, les résultats des dosages sont présentés pour une carotte sableuse et une carotte organique (Figure 6.12 a-h, voir pages suivantes). L'ensemble des résultats issus des dosages sur les échantillons de carottes des 4 lacs est donné en annexes 17, 18, 19 et 20.

Les concentrations moyennes de HgTp, C_T et S_T des carottes correspondent à celles des bennes collectées à proximité. Les carottes organiques présentent une quantité de carbone total plus importante que dans le sable. Le C_T est relativement constant avec la verticale (20% à 15%), à l'exception du lac de Carcans-Hourtin qui présente une forte diminution de C_T sous 10 cm de profondeur (30% à 15%). Le S_T augmente avec la profondeur. Le HgTp est relativement constant avec la profondeur dans les sédiments organiques, sauf à Carcans-Hourtin où les concentrations augmentent de 100 à 300 µg.kg⁻¹.



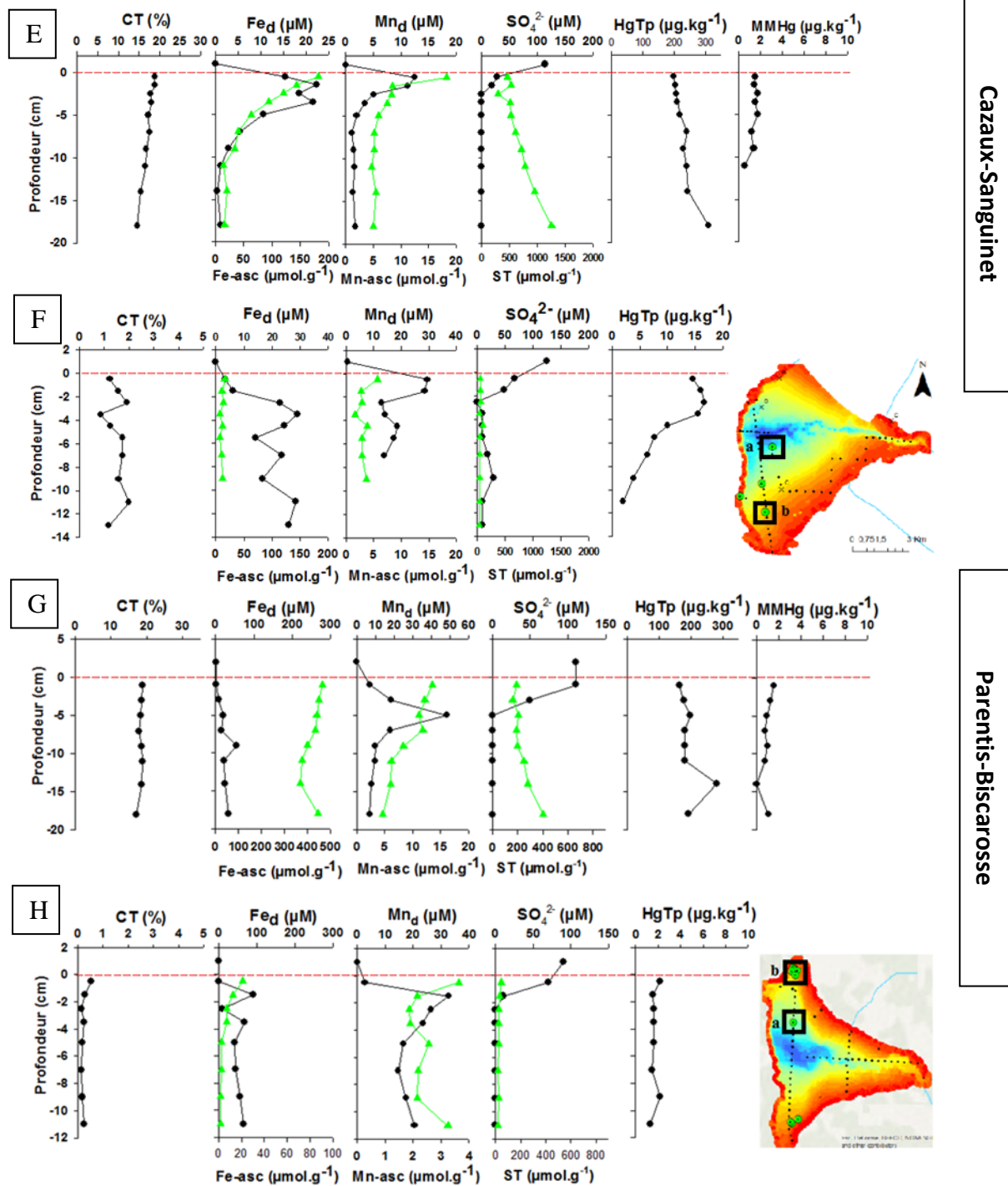


Figure 6.12 : Profils des différents paramètres mesurés dans la phase particulaire et l'eau interstitielle de la carotte organique du centre de Carcans-Hourtin (a) de Lacanau (c), de Cazaux-Sanguinet (e) et de Parentis-Biscarosse (g). Profils des différents paramètres mesurés dans la phase particulaire et l'eau interstitielle de la carotte sableuse du nord de Carcans-Hourtin (b), du sud de Lacanau (d), du sud de Cazaux-Sanguinet (f) et du nord de Parentis-Biscarosse (h). La ligne rouge représente l'interface eau-sédiment ; HgTp : mercure total particulaire ; MeHg : méthylmercure ; C_T : carbone total ; Fe_d : fer dissous ; Mn_d : manganèse dissous et SO_4^{2-} : sulfates. Les triangles verts représentent le fer ascorbate (Fe_{asc}), le manganèse ascorbate (Mn_{asc}) et le soufre total (S_T).

Les concentrations en méthylmercure des sédiments organiques présentent un maximum dans les premiers centimètres sous l'interface eau-sédiment. Le MMHg diminue ensuite avec la profondeur (Figure 6.12). On observe un gradient croissant en MMHg allant des lacs du sud aux lacs du nord. En effet, la moyenne sur la verticale donne une valeur de $4,30 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour

Carcans-Hourtin, $3,75 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Lacanau, $1,25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Cazaux-Sanguinet et enfin $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Parentis-Biscarrosse (Figure 6.13). Ces valeurs moyennes de MMHg représentent 3% du HgT pour Carcans-Hourtin, 1,5% pour Lacanau, 0,6 % pour Cazaux-Sanguinet et enfin 0,5 % pour Parentis-Biscarrosse (Figure 6.13).

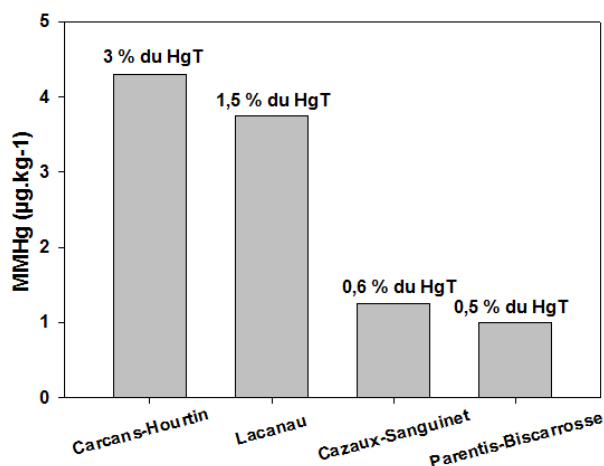


Figure 6. 13 : Moyennes des concentrations verticales de MMHg dans les sédiments organiques des lacs.

Les concentrations en sulfate diminuent systématiquement dans les sédiments organiques pour atteindre des valeurs sous la limite de détection à quelques centimètres sous l'interface. Les concentrations en sulfate de l'eau surnageante dépendent des lacs. Les eaux du lac de Carcans-Hourtin présentent une concentration d'environ $400 \mu\text{M}$, tandis que les concentrations sont de $250 \mu\text{M}$ à Lacanau, $115 \mu\text{M}$ à Cazaux-Sanguinet et $100 \mu\text{M}$ à Parentis-Biscarrosse. Il existe donc également un gradient nord-sud des concentrations en sulfate.

Les oxydes de fer et de manganèse extraits par l'attaque ascorbate diminuent avec la profondeur. Le fer et le manganèse réduits dissous sont en concentrations très faibles dans la colonne d'eau surnageante. Leurs concentrations augmentent dès les premiers centimètres dans la colonne sédimentaire.

Les carottes sableuses présentent des profils assez similaires aux carottes organiques mais avec des gammes de concentrations plus faibles. En effet, les concentrations en carbone total, mercure, oxyhydroxydes de fer/manganèse et le S_T sont inférieures d'un facteur 10 à 100. Contrairement aux sédiments organiques, le mercure diminue avec la profondeur. Les concentrations en MMHg sont souvent en dessous de la limite de détection de la méthode CG-ICP-MS, soit $0,03 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Les sédiments sableux montrent aussi des gradients rédox prononcés, avec l'apparition des espèces dissoutes réduites et la disparition du sulfate dans les premiers centimètres sous l'interface.

VI. Discussion

Les résultats obtenus sont inédits, tant pour le mercure particulaire que pour les propriétés physico-chimiques des sédiments. Les données de mercure total et de méthylmercure, couplées aux paramètres redox, ainsi que l'étendue spatiale de notre jeu de données, permettent de mieux comprendre les processus qui favorisent la toxicité du Hg dans les lacs et de formuler des hypothèses sur les sources du Hg.

1. Répartition du mercure, processus diagénétiques et mobilité du mercure dans les sédiments

a. Répartition du mercure et concentrations de référence

La comparaison entre le sable et les dépôts organiques des concentrations en HgT_p montre de grandes différences. Ceci est en partie dû à la nature et à l'origine des deux types de sédiments. En effet, les sables se sont déposés avant la formation des lacs aquitains, alors que les particules fines présentes dans les dépôts organiques sont contemporaines aux systèmes lacustres. La comparaison des sédiments sableux et organiques est donc complexe car ce sont deux entités très différentes, avec des différences granulométriques, de porosité, de phases porteuses, et des différences de mode de dépôt. L'origine des sédiments n'étant pas la même, la normalisation par un élément comme le thorium ou l'aluminium est difficile. Nos résultats montrent toutefois que les sédiments sableux lacustres ont des concentrations identiques à celles mesurées dans les sols forestiers voisins. Ceci suggère que les quelques ppb de Hg mesurés dans les sables lacustres ne proviennent probablement pas d'un enrichissement dans le lac, mais sont plutôt hérités du sable. S'il y a un enrichissement, celui-ci est toutefois le même que pour le sol forestier actuel. Les dépôts organiques ont des concentrations en HgT supérieures de près de 2 ordres de grandeur aux sables des lacs et des sols. Les propriétés physico-chimiques du mercure permettent d'expliquer cette différence de concentration, puisque le mercure présente une forte affinité avec le carbone organique, le soufre, les oxydes de Fe/Mn et les particules fines (Feyte et al., 2010). Or l'ensemble de ces phases porteuses est présent en plus grande proportion dans les dépôts organiques que dans les sables.

La distribution verticale du mercure est également différente entre les sédiments sableux et les dépôts organiques. Le HgT montre une augmentation avec la profondeur dans les sédiments organiques. Etant donné que la couverture organique est un dépôt interne au lac, elle représente une chronologie des dépôts (archive sédimentaire), contrairement aux sédiments sableux. De ce fait, l'augmentation du mercure avec la profondeur témoigne éventuellement d'une diminution des sources en mercure avec le temps. Toutefois, pour valider cette hypothèse, une datation des sédiments serait nécessaire.

Les concentrations de référence en mercure ont été établies pour qualifier l'état d'un milieu vis-à-vis de la qualité de son écosystème (Long et al., 1995; MacDonald et al., 2000). La valeur TEC (Threshold Effect Level) est la concentration seuil en dessous de laquelle aucun effet néfaste sur les organismes vivants n'est attendu. Le PEC (Probable Effect Level) est la concentration seuil au-dessus de laquelle des effets néfastes pour les organismes vivants sont attendus. Les valeurs pour le mercure dans les sédiments d'eau douce sont respectivement de 0,18 et 1,06 mg/kg poids sec.

Bien que les concentrations en mercure dans les sédiments organiques soient plus fortes que dans les sables, elles ne devraient cependant pas avoir d'effets néfastes sur les organismes. Les sédiments organiques présentent en effet des valeurs moyennes justes en dessous du TEC, et les sables des valeurs bien inférieures. Les sédiments des lacs aquitains montrent des concentrations qui se situent dans la tranche des valeurs faibles mesurées dans les sédiments du littoral atlantique (Tableau 6.4) (Cossa et al., 1990).

Tableau 6. 4 : Concentrations en mercure dans les sédiments superficiels du littoral français, avec m : moyenne ; s : écart type ; n : nombre d'échantillons. (Cossa et al., 1990).

Site	Mercure (mg.Kg ⁻¹ ,p.s.)		
	m	s	n
Dunkerque (au large)	0,22	0,13	30
Boulogne	0,22	0,24	18
Baie de la Canche	0,20	0,13	11
Baie d'Authie	0,10	0,04	6
Baie de la Somme	0,20	0,13	24
Littoral de Dieppe et Fécamp	0,20	0,08	12
Baie de la Seine	0,50	0,23	37
Estuaire de la Rance	0,27	0,12	12
Baie de Saint-Brieuc	0,04	-	-
Baie de Morlaix	0,20	0,04	4
Rade de Brest	0,51	0,23	35
Embouchure de l'Odet	0,30	0,20	8
Rade de Lorient	0,44	0,21	12
Golfe du Morbihan	0,18	0,18	43
Baie de la Vilaine	0,14	0,14	10
Estuaire de la Loire	0,19	0,14	27
Bassin de Marennes-Oléron	0,43	0,22	41
Pertuis Breton	0,20	0,02	11
Gironde	0,35	0,18	38
Bassin d'Arcachon	0,40	0,22	42
Baie de Chingoudy	0,85	0,31	5
Littoral Languedocien	0,40	0,20	10
Golfe de Fos	1,20	1,40	24
Au large du Rhône	0,48	0,20	20
Embouchure du Petit Rhône	0,35	0,13	10
Baie de Marseille	0,90	0,60	29
Baies de Saint-Tropez et Saint-Raphael	0,06	0,01	19
Baies de Cannes et Villefranche-sur-Mer	0,20	0,17	27
Beaulieu et Menton	0,14	0,08	13
Golfe d'Ajaccio	0,30	0,30	19

b. Processus diagénétiques

Le mercure ayant des affinités avec la matière organique, les oxyhydroxydes de fer / de manganèse et les sulfures, il est fortement influencé par les processus diagénétiques (Matty et Long, 1995). Ces processus sont directement liés à la minéralisation benthique de la matière organique. La minéralisation de la matière organique est le résultat de son oxydation, effectuée en présence de bactéries, et s'accompagne de la réduction des accepteurs d'électrons utilisés dans les réactions d'oxydoréduction. La réduction des éléments se réalise suivant une séquence redox type depuis le potentiel redox le plus fort vers des potentiels redox de plus en plus faibles. L'oxydant utilisé préférentiellement est le dioxygène (O₂), puis les nitrates (NO₃⁻) lorsque le milieu devient pauvre en oxygène. Dans la partie anoxique des sédiments, la minéralisation de la matière organique consomme les oxydes et oxyhydroxydes de manganèse (MnO₂, MnO(OH)) et de fer (Fe(OH)₃) présents dans la fraction solide des sédiments. Les sulfates et le CO₂ dissous représentent les accepteurs d'électrons principaux dans les milieux anoxiques.

Les profils des espèces redox mesurées dans les carottes sont conformes à la séquence diagénétique des réactions d'oxydo-réduction. En effet, les oxydes de fer et de manganèse présentent les concentrations les plus fortes en surface et diminuent avec la profondeur. En parallèle, le fer et le manganèse dissous augmentent avec la profondeur. Le fer et le manganèse réduits dissous apparaissent dès les premiers échantillons des carottes, alors qu'ils sont insolubles en présence d'oxygène. Ceci signifie que les sédiments sont anoxiques dès les premiers centimètres, voire les premiers millimètres, comme cela a été mesuré pour les lacs médocains (Chapitre 3, Figure 3.65, pages 181 à 186), alors que la colonne d'eau surnageante était oxygénée au moment des prélèvements. Les sulfates décroissent rapidement et disparaissent sous quelques centimètres de profondeur, ce qui signifie que le processus de sulfato-réduction se produit efficacement. Les sulfures produits précipitent en partie sous forme de FeS, comme le suggère les fortes teneurs en S particulière dans les dépôts organiques et la diminution du fer dissous avec la profondeur.

c. Influence sur la mobilité du mercure

La mobilité du mercure est directement dépendante de sa distribution entre la phase solide (immobile) et la phase dissoute (mobile). Cette distribution est intimement couplée aux réactions de minéralisation de la matière organique. La mobilité de ce métal dépend aussi de ses propriétés, comme sa solubilité et ses affinités avec d'autres éléments. La distribution du mercure est influencée par la présence des oxydes de fer, de manganèse et par les espèces soufrées.

Dans la couche oxygène du sédiment, le mercure est essentiellement associé à la phase solide par adsorption ou précipitation avec les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, et sa mobilité est généralement faible (Feyte et al., 2010). Lors du processus de minéralisation de la matière organique, les oxyhydroxydes de Mn et Fe sont réduits dans la zone suboxygène, ce qui entraîne la libération du mercure sous forme dissoute et augmente donc sa mobilité (Matty et Long, 1995). Dans les carottes sédimentaires, la réduction des oxyhydroxydes de Fe et Mn est bien visible pour le lac de Carcans-Hourtin, de Lacanau et de Cazaux-Sanguinet. En revanche, les oxydes restent en quantité importante sur toute la verticale de la carotte organique pour le lac de Parentis-Biscarrosse, ce qui limite la mobilité du mercure.

Dans les sédiments anoxiques, la réduction des sulfates entraîne la production de sulfures pour lesquels le mercure a une très forte affinité. En effet, le mercure étant un élément chalcophile, il est très peu soluble en présence de sulfures. Il précipite soit directement en sulfure de mercure HgS, soit il est adsorbé sur FeS et inclus dans la pyrite (Fitzgerald et Mason, 1997). Les échantillons des bennes montrent que la concentration en mercure est directement corrélée avec la quantité de soufre total (coefficient de corrélation = 0.91) (Figure 6.14 a). Cette tendance est également visible dans les carottes organiques, où l'évolution des concentrations en S_T avec la verticale est suivie par le mercure. Ces résultats suggèrent donc que les sulfures sont une phase porteuse majeure du mercure dans les sédiments organiques des lacs.

La matière organique présente de nombreux sites d'adsorption, ce qui lui confère un rôle important sur la mobilité du mercure (Jonasson et Boyle, 1979). Une relation entre le mercure et le carbone organique est visible sur les bennes (coefficient de corrélation = 0.91) (Figure 6.14 b). Toutefois, cette corrélation tient surtout du fait de la présence de sulfures authigéniques (Benoit et al., 1999). Effectivement, dans les carottes organiques, les profils de mercure suivent le S_T et non le C_T . Au cours de la minéralisation de la matière organique, le mercure initialement piégé sur la matière organique est probablement libéré dans les eaux interstitielles, puis rapidement piégé par les sulfures.

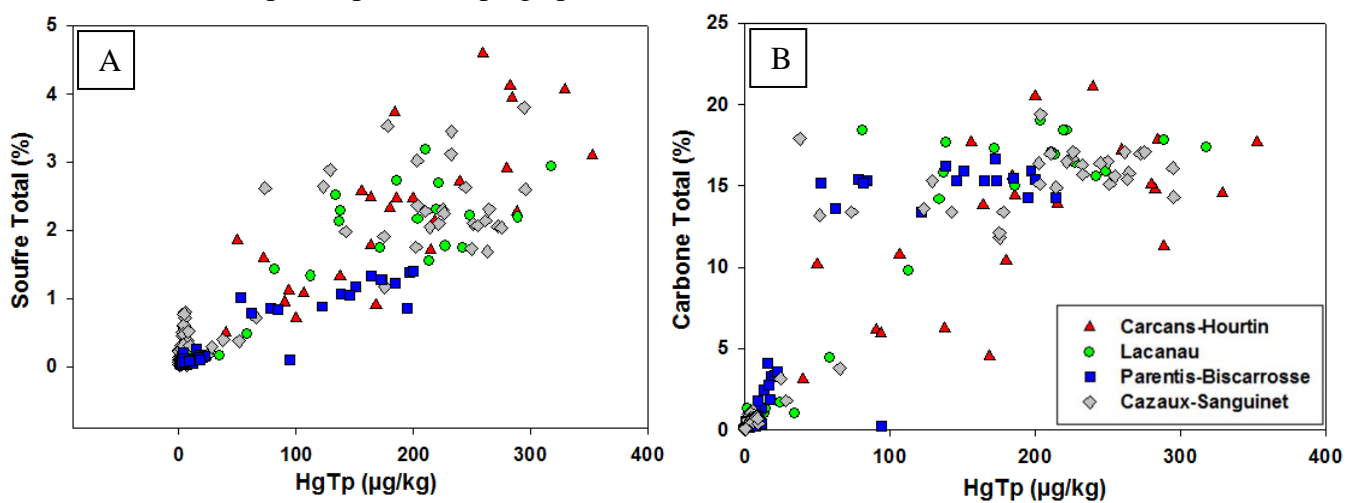


Figure 6. 14 : Evolution de la concentration en HgTp en fonction de la concentration en C_T (a) et S_T (b) dans les bennes des lacs aquitains.

2. Méthylation

a. Distribution verticale

La méthylation du mercure inorganique en milieu aquatique se fait par l'intermédiaire de processus naturels biotiques et abiotiques, bien que ces derniers semblent mineurs (Benoit et al., 1999; Gilmour et al., 1998). Le sédiment est un compartiment qui présente une activité importante de méthylation. Dans notre cas, les concentrations en MMHg varient entre les types de sédiments mais aussi avec la profondeur. Les concentrations les plus fortes en MMHg sont présentes dans les sédiments organiques de surface. La méthylation biotique du mercure a lieu lors de l'absorption (passive ou active) d'Hg(II) par certains microorganismes qui, en réponse, sont capables de méthyler, c'est-à-dire de créer des liaisons covalentes entre Hg(II) et deux groupements méthyl. Les organismes les plus aptes à méthyler le mercure sont des bactéries sulfato-réductrices (BSR) ainsi que des bactéries de caractéristiques phylogénétiques communes, comme les ferri-réductrices (Desrosiers et al., 2006; Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006).

Les profils diagénétiques des carottes organiques montrent effectivement une relation entre la profondeur de sulfato-réduction et de réduction des oxyhydroxydes de fer avec la profondeur du maximum des concentrations en MMHg (Figure 6.12). Les profils des sédiments organiques de Carcans-Hourtin et de Lacanau présentent deux maxima de MMHg : un dans les 2 premiers centimètres et l'autre entre 5 et 10 centimètres. Ces deux pics correspondent à deux zones de sulfato-réduction (diminution des sulfates), ce qui suggère que le processus prépondérant de méthylation du Hg s'effectue par les BSR. La diminution progressive du MMHg avec la profondeur de la colonne sédimentaire pourrait être liée à l'activité de déméthylation, qui correspond au passage du MMHg en Hg(II) ou Hg⁰. Ce processus peut être photochimique (abiotique) ou biotique par l'intermédiaire de certains micro-organismes par voie réductrice ou oxydative (Castelle, 2008; Fitzgerald et Mason, 1997). La voie photochimique est à exclure dans les sédiments des lacs.

b. Distribution spatiale

Les sédiments organiques des 4 lacs ont des concentrations en MMHg contrastées. Le pourcentage de MMHg par rapport au Hg_T décrit un gradient positif depuis le lac du sud jusqu'au nord (de 0,5 à 3% du Hg_T en moyenne). Les proportions de 0,5 et 0,6 % obtenues dans les lacs landais sont conformes à ce que l'on trouve dans la littérature sur des systèmes lacustres ou côtiers (Tableau 6.5), à savoir que le MMHg est généralement inférieur à 1 % du Hg_T (Morel et al., 1998). Les proportions de MMHg des lacs médocains, et surtout du lac de Carcans-Hourtin, sont élevées par rapport à ces valeurs, ce qui signifie que le potentiel de méthylation est important dans ces lacs.

Tableau 6. 5 : Concentrations en mercure total (Hg_{Tp}), méthylmercure (MMHg) et pourcentage de méthylmercure dans la phase particulaire de sédiments d'eaux douces, d'estuaires ou de lagune.

Sédiments	[Hg _{Tp}] (µg.kg ⁻¹)	[MMHg _p] (µg.kg ⁻¹)	% MMHg du Hg _{Tp}	Références
Lac des Everglades (Floride)	50-400	<0,1-5	<0,2-2	(Gilmour et al., 1998)
Lac Murray (Papouasie-Nouvelle Guinée)	~ 111	~ 0,9	0,8	(Bowles et al., 2001)
Bassin Arcachon (France)	~ 200	~ 1	0,5	(Bouchet et al., 2013)
Estuaire Gironde (France)	~ 216	~ 0,70	0,3	(Castelle, 2008)
Estuaire St Laurent (Canada)	~ 1500	~ 2,5	0,2	(Avramescu et al., 2011)

Plusieurs facteurs, dont la disponibilité du Hg(II) et l'activité bactérienne au sein de la colonne sédimentaire, sont connus pour influencer la méthylation. La disponibilité du

mercure pour la méthylation bactérienne a longtemps été considérée comme proportionnelle à la concentration en mercure divalent dissous (HgII). Cependant, l'assimilation microbienne du mercure implique un transport diffusif à travers les membranes bactériennes, qui sont généralement plus perméables aux molécules non chargées (Benoit et al., 1998). Effectivement, les concentrations en MMHg ne présentent pas de relation directe avec les concentrations en HgTp dans les lacs aquitains. Pour de mêmes concentrations en HgTp, les valeurs de MMHg sont différentes.

L'activité bactérienne joue un rôle majeur pour la méthylation du mercure. Au sein de la colonne sédimentaire, cette activité est tout d'abord stimulée par la matière organique, qui n'est pas limitante dans le cas des sédiments organiques. Elle l'est en revanche pour les sables, ce qui expliquerait les teneurs en MMHg inférieures à la limite de détection.

La biogéochimie du soufre intervient également par de nombreux aspects sur la méthylation du mercure. Les apports de sulfate stimulent l'activité bactérienne de sulfato-réduction. Or, les concentrations en sulfate sont différentes d'un lac à l'autre. Elles sont plus fortes dans les lacs médocains (Figure 6.15).

L'activité des communautés de BSR suit probablement ce gradient de concentration. Par conséquent, le processus de méthylation est potentiellement plus actif dans les lacs médocains, et en particulier celui de Carcans-Hourtin, en accord avec les données de MMHg mesurées (Figure 6.16).

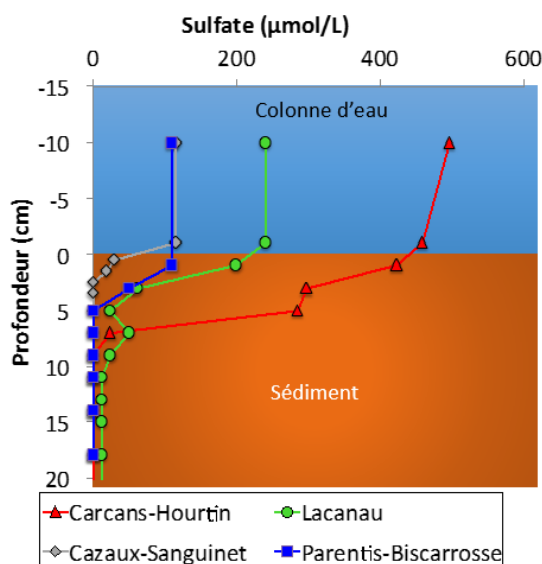


Figure 6. 15 : Gradient des concentrations en sulfates dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles des lacs.

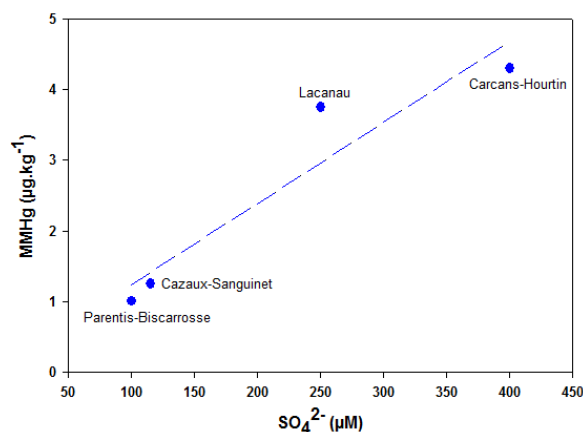


Figure 6. 16 : Evolution de la concentration moyenne de MMHg dans les sédiments organiques en fonction des moyennes des concentrations en sulfates (bleu) dans la colonne d'eau des lacs ; droite en pointillé : droite de régression.

Les sulfures issus de la sulfato-réduction sont connus pour avoir deux effets sur la disponibilité du Hg(II). Pour de faibles concentrations, ils s'associent avec le Hg et forment des complexes mercuriels neutres et dissous (HgS^0), qui passent aisément les membranes des micro-organismes, favorisant ainsi la méthylation. Par contre, pour des concentrations plus fortes comme cela peut être le cas en milieu marin et estuarien, les sulfures fixent le Hg(II) sous forme de complexes sulfurés insolubles, limitant la biodisponibilité du Hg(II) (Benoit et al., 1999). Dans le cas des lacs aquitains, la production des sulfures par sulfato-réduction ne semble pas limiter la méthylation, puisque les concentrations en MMHg augmentent avec la sulfato-réduction. Il semblerait que les concentrations en sulfate des lacs, et en particulier des lacs médocains, soient dans la gamme optimale pour la méthylation du mercure selon la « courbe de Gilmour » (Gilmour et Henry, 1991) (Figure 6.17).

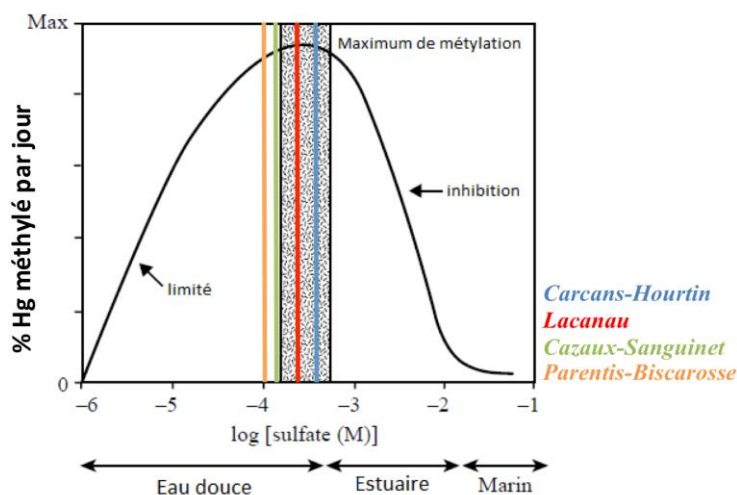


Figure 6. 17 : Variation théorique de la méthylation du mercure en fonction du log de la concentration en sulfate. Les valeurs pour les 4 lacs aquitains sont indiquées (d'après Gilmour et Henry, 1991)

Les cycles du fer et du manganèse jouent également un rôle sur la disponibilité du Hg(II). Le mercure peut être associé à la matière organique et aux oxydes et oxyhydroxydes de fer et/ou de manganèse (Feyte et al., 2010), qui sont abondants dans les couches superficielles oxiques des sédiments. Ces interactions ont pour effet de limiter les concentrations de mercure dissous dans les eaux interstitielles. Les sédiments organiques du lac de Parentis-Biscarosse présentent les plus fortes concentrations en oxyhydroxydes de fer, avec des concentrations moyennes de $400 \mu\text{mol g}^{-1}$, soit 2 à 4 fois plus que les sédiments organiques des autres lacs. Ces oxydes pourraient limiter la disponibilité du Hg_d pour être méthylyé. Toutefois, les lacs de Cazaux-Sanguinet et de Parentis-Biscarosse ont des concentrations en MMHg similaires, ce qui suggère que les oxyhydroxydes de fer ne sont pas un paramètre limitant majeur de la méthylation.

D'autres facteurs peuvent influencer la production de méthylmercure, notamment la température. Il a été fréquemment observé que le taux de méthylation dans les systèmes aquatiques présentait un maximum au milieu ou à la fin de l'été. La déméthylation est stimulée pour les faibles températures des mois hivernaux (Hintelmann et Wilken, 1995; Ramlal et al., 1993). Les carottes utilisées pour les mesures de MMHg ont été prélevées en hiver et au printemps. On peut s'attendre à des concentrations plus importantes en MMHg en saison estivale.

L'existence du gradient de contamination en mercure des muscles des poissons entre les quatre lacs coïncide bien avec le gradient des concentrations en MMHg mesurées dans les sédiments (Figure 6.18), qui lui-même se corrèle avec les concentrations en sulfate dans les eaux. Le compartiment sédimentaire, où siègent les processus de sulfato-réduction, peut donc

être l'une des sources principales du MMHg qui s'accumule dans la chaîne trophique. Le périphyton des plantes aquatiques est également une source potentielle de MMHg ; toutefois, seul le périphyton du lac de Parentis-Biscarrosse a été étudié (Gentès et al., 2013a).

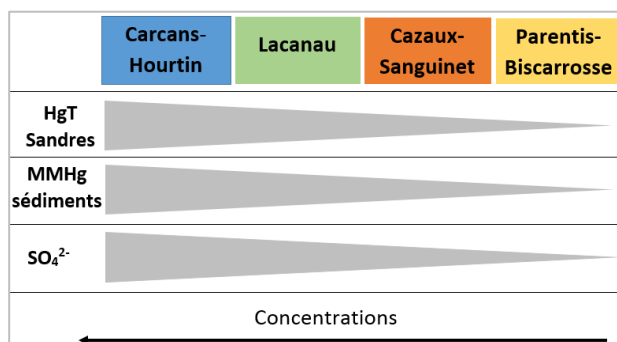


Figure 6. 18 : Relation entre le gradient de mercure dans les muscles des sandres des quatre lacs aquitains et les gradients de MMHg et SO_4^{2-} .

Le sulfate dissous dans les eaux des lacs peut provenir de plusieurs sources ; les apports atmosphériques de la pluie et des embruns océaniques ; les roches du bassin versant ; les apports anthropiques.

La distance des lacs à l'océan est la même pour les 4 lacs étudiés : les apports par les embruns ne sont donc probablement pas différents. Les teneurs en sulfate ont été mesurées dans les eaux de pluies collectées dans le cadre de la thèse. Les valeurs moyennes sont de l'ordre de $8 \pm 6 \mu\text{M}$. Cela correspond à la gamme des valeurs mesurées dans les pluies de France métropolitaine, inférieures à $40 \mu\text{M}$ (Négre et Roy, 1998).

Les quatre systèmes aquitains se différencient par les concentrations en sulfates des ruisseaux qui les alimentent (Figure 6.19). Les valeurs mesurées dans les échantillons du suivi de 2014-2015 sont comprises entre 100 et 200 μM pour l'ensemble des cours d'eau, sauf pour ceux situés au nord du lac de Carcans-Hourtin, où des valeurs moyennes de 600 μM ont été relevées pour le Cavaila par exemple (Figure 6.19). A noter que ces concentrations en sulfate restent en deçà des recommandations pour la potabilité des eaux (2500 μM).

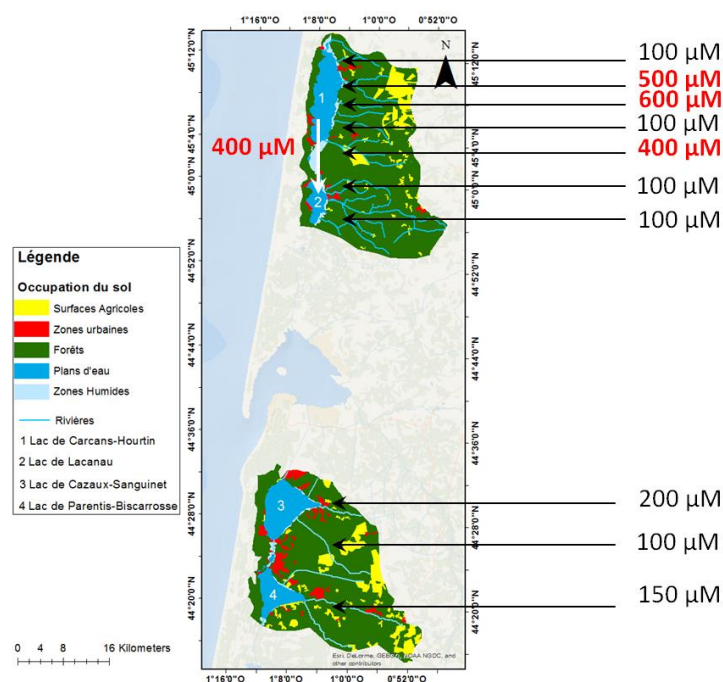


Figure 6. 19 : Représentation des 4 lacs aquitains, de l'occupation des sols sur leurs bassins versants et des concentrations moyennes en sulfate de leurs sources superficielles.

Le bassin versant des lacs est constitué de formations superficielles Plio-Quaternaires identiques. La différence des teneurs en sulfate ne viendrait donc pas de la géologie des terrains drainés. Les ruisseaux riches en sulfate sont également ceux qui sont riches en nitrate, ce qui suggère un lien entre les apports en sulfate et en nitrate, et un lien avec les activités agricoles. Nos enquêtes préliminaires suggèrent que les apports directs par des intrants sulfatés ne peuvent pas expliquer ces concentrations. L'équipe ECOBIOC et le SIABVLEG travaillent actuellement ensemble pour essayer de déterminer les flux et l'origine du sulfate. Il en ressort donc que les eaux de Carcans-Hourtin sont riches en sulfate parce que ce lac est alimenté par des ruisseaux riches en sulfate. Le lac de Lacanau est également enrichi en sulfate, essentiellement parce que ces eaux proviennent en grande partie du canal des étangs, c'est-à-dire du lac de Carcans-Hourtin (Figure 6.19).

c. Diffusion du MMHg et biodisponibilité

Par le biais de la diffusion moléculaire et de la remise en suspension des sédiments de surface, une partie du méthylmercure produit dans les sédiments peut être transférée dans la colonne d'eau. Ainsi, l'étendue des sédiments organiques peut jouer sur la quantité de MMHg qui diffuse vers la colonne d'eau et donc la quantité biodisponible pour les organismes pélagiques. Les dépôts organiques représentent respectivement 14%, 10%, 19% et 18% de la surface totale des lacs de Carcans-Hourtin, Lacanau, Cazaux-Sanguinet et Parentis-Biscarrosse. Ces proportions sont proches, mais les lacs landais peuvent potentiellement rejeter une plus grande quantité de MMHg dans les eaux. Cependant, ceci peut être contrebalancé par 1) les fortes teneurs sédimentaires en oxyhydroxydes qui piègent le MMHg ; 2) le taux de méthylation qui est plus faible dans les lacs landais ; 3) les profondeurs plus importantes, et donc une dilution du MMHg benthique dans un volume d'eau plus grand. La stratification de la colonne d'eau peut également influencer la quantité de MMHg disponible pour les organismes. Effectivement, quand la limite entre les eaux oxiques et anoxiques passe des sédiments à la colonne d'eau, la production de mercure organique peut se faire directement au sein de la colonne d'eau (Mason et al., 1994). Les lacs landais étant monomictiques, du mercure pourrait diffuser dans la colonne d'eau en été. Ceci reste à vérifier.

3. Sources du mercure

Les émissions naturelles de mercure se produisent principalement sous forme de vapeurs de mercure élémentaire (Hg^0) dans l'atmosphère. Le point d'entrée privilégié du mercure dans les environnements aquatiques vient des dépôts atmosphériques (Mason et Fitzgerald, 1996). Le Hg^0 est rapidement oxydé en Hg^{2+} dans les eaux oxygénées de surface. A l'échelle mondiale, les principales émissions atmosphériques anthropiques proviennent de la combustion du charbon et des déchets solides (Porcella et al., 2012) (annexe 21). En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) estime que les rejets de mercure vers l'atmosphère étaient de 3,7 tonnes pour l'année 2014. Sur la période 1990-2013, les émissions de la France métropolitaine étaient en baisse continue (annexe 22). Cette baisse s'explique en grande partie par l'amélioration des performances de l'incinération des déchets mais aussi par la limitation ou l'interdiction de l'emploi de ce métal dans les piles et les thermomètres médicaux, le tri sélectif, et enfin par de meilleures optimisations des procédés de la production de chlore.

Dans le contexte des lacs aquitains, plusieurs éléments nous font penser que la source de mercure se fait principalement par voie atmosphérique. Effectivement, les concentrations en Hg_{Tp} sont similaires dans les sables lacustres et les sols sableux du bassin versant, ce qui laisse sous-entendre l'absence d'un enrichissement interne aux lacs. En outre, la distribution

du mercure dans les lacs est exclusivement fonction du type de sédiment et non pas de la géographie, étant donnée qu'il n'y a pas de zone sur-concentrée en mercure. Ceci suggère l'absence d'une source ponctuelle due par exemple à un rejet. Enfin, dans le cas où le principe de superposition chronologique des dépôts s'applique aux dépôts organiques, la diminution des concentrations en mercure lorsque l'on se rapproche de l'interface eau-sédiment serait due à une diminution des apports atmosphériques avec le temps, ce qui est en accord avec les données du CITEPA (annexe 22).

Les dépôts de mercure atmosphérique dans les lacs sont à la fois d'origine naturelle et anthropique. Toutefois, il est difficile de connaître les acteurs des rejets de mercure. Des entreprises de fabrication de charbon de bois, des papeteries, des incinérateurs de déchets, des cimenteries, etc., sont des activités susceptibles de rejeter du mercure dans l'atmosphère et sont établies en Gironde et dans les Landes. Par exemple, dans un rapport d'étude dirigé par l'Agence de l'Eau et du Ministère de l'Environnement, l'industrie SETGI (Société d'Exploitation Thermique de la Gironde) localisée à Cenon était considérée comme l'une des industries françaises rejetant le plus de mercure sous forme gazeuse (1 kg Hg par jour) (Le Touche et al., 1992). La région est également régulièrement touchée par des feux de forêts. Toutefois, au vu des concentrations retrouvées dans les sédiments lacustres, les flux de mercure atmosphérique ne sont sans doute pas alarmants.

Le flux atmosphérique global moyen est de $5,6 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Lamborg et al. 2002). Le flux moyen de mercure atmosphérique en Gironde est estimé par modélisation à $10 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour l'année 2001 (Roustan et al., 2006). En comparaison, les flux étaient de $16 \text{ g.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à la fin des années 1990 pour le bassin versant de la Seine (Cossa et Ficht, 1999). Si on applique les valeurs de flux en Gironde dans notre cas d'étude, les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau accumuleraient chaque année environ 620 g et 200 g de mercure d'origine atmosphérique. Ce mercure se fixe aux particules fines et organiques qui sont à l'origine du sédiment vaseux qui s'accumule dans les parties profondes des lacs. Avec en moyenne $210 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg dans les sédiments organiques, nous retrouvons ces quantités de Hg dans 3000 et 1000 tonnes de sédiment sec ou 75000 et 25000 m^3 de sédiment humide respectivement. Ceci représente environ le dépôt annuel de 5 mm de sédiment. La datation des sédiments permettrait toutefois de préciser ce bilan de masse.

4. Différences de concentration en Hg entre les lacs

La source de mercure et les caractéristiques sédimentaires étant semblables (granulométrie, composition minéralogique, C_T , etc.) pour les quatre lacs, les concentrations en Hg sont censées être les mêmes. Cependant, les sédiments organiques du lac de Parentis-Biscarrosse présentent des concentrations en HgTp plus faibles que dans les autres lacs (Figure 6.11). La différence peut provenir de plusieurs caractéristiques internes du lac. Le lac de Parentis-Biscarrosse est monomictique. La stratification estivale peut réduire les échanges qui s'effectuent entre la couche d'eau superficielle, qui reçoit les apports atmosphériques de Hg, et la couche d'eau profonde au contact des sédiments. Cependant, la stratification n'explique pas à elle seule la singularité du lac de Parentis-Biscarrosse, puisque le lac de Cazaux-Sanguinet est aussi stratifié en été.

La photoréduction de Hg(II) en Hg⁰ joue un grand rôle sur la volatilisation du mercure (Fitzgerald et Lamborg, 2005). La photoréduction dépend de la luminosité, et donc de la turbidité. La turbidité du lac de Parentis-Biscarrosse est la plus élevée des quatre grands lacs aquitains, ce qui suggère que ce lac perd peu de Hg par ce biais.

L'hypothèse qui expliquerait le mieux les plus faibles concentrations en Hg dans le lac de Parentis-Biscarrosse serait un effet de dilution dû à un taux de sédimentation des vases organiques plus élevé. Ce taux serait à mettre en parallèle avec une production primaire

élevée due à l'eutrophisation du lac. Seules des mesures de taux de sédimentation nous permettraient de valider cette hypothèse.

VII. Conclusion

Les plus fortes concentrations en mercure sont mesurées dans les sédiments organiques qui tapissent le fond des lacs aquitains. Les concentrations sont autour de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$. Tout comme l'ensemble des métaux mesurés dans les sédiments de Carcans-Hourtin (annexe 23), les concentrations en mercure ne dépassent pas les seuils de référence. Le sédiment organique piège le mercure issu des dépôts diffus atmosphériques. Il constitue un lieu privilégié de méthylation du mercure en raison des processus de sulfato-réduction qui s'y déroulent. Les teneurs en sulfate des lacs sont optimales pour la méthylation du Hg. Les réactions biogéochimiques benthiques sont donc responsables de la spéciation du mercure en composés fortement toxiques et bioaccumulables.

Le gradient nord-sud des concentrations en mercure dans les muscles des poissons carnivores se retrouve dans les concentrations en méthylmercure des sédiments des lacs. Ceci suggère que le compartiment sédimentaire est une source importante de MMHg pour le réseau trophique. Le taux de méthylation dépend de l'activité de sulfato-réduction. Celle-ci est limitée par la disponibilité en sulfate. Le lac de Carcans-Hourtin est le plus concentré en sulfate. Le lac de Lacanau, dont les eaux proviennent en partie des eaux du lac de Carcans-Hourtin, sont également riches en sulfate. C'est probablement la raison pour laquelle les teneurs en MMHg sont plus fortes dans les lacs médocains par rapport aux lacs landais.

La mesure du mercure et méthylmercure dissous dans la colonne d'eau et dans les eaux interstitielles permettrait de calculer les flux diffusifs. Ceci est nécessaire pour confirmer le rôle du sédiment sur les apports des différentes formes de mercure vers la colonne d'eau et finalement vers les premiers maillons du réseau trophique. Des prélèvements saisonniers permettraient de suivre l'évolution des activités bactériennes, notamment les BSR, et leurs impacts sur la méthylation. Il serait également intéressant de mesurer les flux atmosphériques de mercure dans la zone des lacs. Afin de faire un bilan de masse complet, il serait nécessaire de déterminer les taux de sédimentation des dépôts organiques, à l'aide par exemple de traceurs radio-isotopiques. Il serait également intéressant de connaître l'épaisseur exacte des dépôts organiques pour évaluer les stocks totaux de mercure piégé. Ceci pourrait être entrepris par des campagnes de sondage acoustique. L'origine de la matière organique des dépôts organiques n'est pas connue. Il s'agit probablement d'un mélange de matériel planctonique et de débris de plantes terrestres ou aquatiques. Il peut également s'agir de coagulation et floculation de matières organiques dissoutes issues des bassins versants. Ceci pourrait être testé par des observations microscopiques et des mesures de traceurs tels que la signature isotopique et les rapports élémentaires (^{15}N , ^{13}C , C/N). Ce travail nous a aussi montré que les apports en sulfate devaient être surveillés. Il s'agit d'identifier précisément les sources afin de prévenir leur augmentation, en particulier dans les bassins versants qui ne sont pas encore impactés.

Conclusion générale

Contexte initial

Dans un contexte de densification des populations côtières et de réchauffement climatique, la connaissance du fonctionnement actuel des écosystèmes côtiers est fondamentale afin mieux comprendre leurs états futurs (Pachauri et Reisinger, 2008).

Les lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau font partie des plus grands lacs français d'eau douce. Par le passé, ces lacs ont fait l'objet d'études sur des sujets très différents mais complémentaires. Dans les années 1960, deux thèses ont décrit les lacs de la côte aquitaine dans leur contexte géologique et géochimique (Normand, 1968), et hydrogéologique (Milcent, 1963). Les travaux de Milcent ont fourni les premières données piézométriques entre Lacanau et Carcans-Hourtin. Ce travail a également permis d'estimer pour la première fois les flux d'eau souterraine, sans toutefois définir leur part en raison de la méconnaissance des flux de surface à l'époque. Depuis, le BRGM a repris ces premières données et les a complétées afin de réaliser l'inventaire des nappes de surface et de leurs caractéristiques sur le secteur aquitain (Corbier et Karnay, 2010).

Plus récemment, l'hydrologie de ces lacs a été étudiée lors d'une étude financée par le SIAEBVELG et associant la DIREN, le BRGM et l'Université de Bordeaux 3 (Gardaix, 2012a et b). Ces travaux ont permis la mise en place de mesures de débits sur les rivières alimentant les lacs. Ils ont également défini les cotes maximales des eaux nécessaires à la prévention des risques d'inondation (EGIS EAU, 2014) grâce à l'acquisition complémentaire de données LIDAR, obtenues sur le secteur des lacs médocains à la demande du SIAEBVELG.

Les données de débit ont également été utilisées pour estimer les flux de nutriments vers les lacs (Gardaix, 2012b). Les flux de N et P issus des eaux de surface des bassins versants des lacs ont donc été quantifiés. Ces premiers travaux ont mis en avant l'importance des flux d'azote en provenance des parcelles agricoles et des flux de phosphore en provenance d'anciennes zones d'épandage d'eaux usées sur le bassin versant du lac de Carcans-Hourtin.

Des travaux sur la biomasse algale dans la colonne d'eau des lacs aquitains ont permis de mettre en relation les inventaires de P, N et Si et le développement du phytoplancton (Cellamare, 2009 ; Laplace-Treyture et Moreira, 2016). Toutefois, les quantités de nutriments dans la colonne d'eau n'ont pas été comparées aux entrées et aux sorties de ces systèmes.

Enfin, des travaux sur les macrophytes se développant dans les lacs aquitains ont permis d'estimer pour la première fois la biomasse de ces populations. Ces travaux ont permis de comprendre les causes de l'implantation des macrophytes, notamment celle d'espèces invasives, et de déterminer leur impact sur la dynamique des nutriments au sein des zones à herbiers (Vanden Berghen, 1964 ; Bertrin et al., 2013 ; Cellamare, 2009 ; Clement et Aidoud, 2009 ; Dutartre, 1984 ; Ribaud et al., 2014, 2016).

En juillet 2012, un arrêté préfectoral visant à interdire la consommation de sandres dans les lacs médocains a été émis suite à des prélèvements de poissons montrant des teneurs en mercure anormalement élevées. Des prélèvements de sédiments lacustres ont également été effectués mais en nombre insuffisant pour comprendre l'origine de la contamination.

Ces premiers travaux ont donc permis de définir certains aspects du fonctionnement des lacs médocains, sans toutefois proposer un bilan d'ensemble. En intégrant ces données existantes sur l'hydrogéologie, l'hydrologie de surface, les flux de nutriments provenant des rivières et le phytoplancton, à l'acquisition de données nouvelles, cette thèse permet d'établir les liens entre les flux, les inventaires et la production autour de ces deux lacs (projet LITTOLAC, projet innovant EPOC Rn222-lac33). Le questionnement sur les sources du mercure retrouvé dans les poissons est venu au cours de la thèse. Nous avons profité de notre échantillonnage afin de développer cet axe et de répondre aux questions des questionnaires au sein du projet CLAQH.

Acquisition de données nouvelles

Le premier apport de ma thèse est l'établissement d'une abondante base de données originales. Mes travaux se basent sur de nombreuses mesures in-situ ainsi qu'un grand nombre d'échantillons prélevés dans les lacs et leur bassin versant (pluies, rivières, eaux souterraines, colonne d'eau) entre 2013 et 2016. Les prélèvements biogéochimiques correspondent au suivi mensuel de la colonne d'eau des lacs, à différentes profondeurs et différentes localisations (20 points à Carcans-Hourtin, 14 à Lacanau), des embouchures des rivières (12 points), des canaux entrants et sortants des lacs (3 points), des eaux souterraines autour des deux lacs (21 points) et des eaux de pluies (57 échantillons prélevés). Un suivi saisonnier (1 échantillonnage par saison) a été mis en place sur 6 sites benthiques, soit l'étude complète de 24 carottes, auxquelles s'ajoutent quelques carottes prélevées occasionnellement sur les bordures des lacs. J'ai également étudié 128 bennes de sédiments. Des prélèvements quasi-journaliers des eaux des rivières ont également été effectués afin de juger de la variabilité des paramètres biogéochimiques. 5 rivières ont été suivies durant 1 mois. Avec 14 paramètres pour la colonne d'eau (fraction dissoute), 22 paramètres pour les rivières (fractions dissoute et particulaire), 12 paramètres pour les eaux souterraines (fraction dissoute) et 18 paramètres pour chaque niveau de sédiment prélevé (10 niveaux en moyenne par carotte) (eaux interstitielles et fraction solide), cela fait un total approximatif de 22000 nouvelles données biogéochimiques issues d'actes analytiques. Les paramètres mesurés dans la plupart des échantillons sont : NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , DIP, Si_d , Fe^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , DOP, Alc, $\delta^{13}\text{-DIC}$, CH_4 , MES, chl-a, POC, S_T , Fe_{Asc} , P_{Asc} , Mn_{Asc} , Fe_{HCl} , P_{HCl} , Mn_{HCl} , P_{org} , Hg. Des paramètres mesurés occasionnellement sont les cations et anions majeurs dissous et les métaux traces particuliers.

A toutes ces données s'ajoutent d'autres paramètres tels que les mesures in-situ, effectuées par des sondes manuelles (T, Cond, pH, O_2) ou autonomes (O_2 , T). La concentration en oxygène dissous et la température ont ainsi été suivies à la surface et au fond du site le plus profond de chacun des lacs médocains. Les données d'oxygène ont été complétées par des microprofils d'oxygène dissous réalisés à la surface des sédiments.

La nature des sédiments a été identifiée et cartographiée pour la première fois dans le cadre de cette étude dans les 4 lacs aquitains (71 prélèvements à Carcans-Hourtin, 57 à Lacanau, 59 à Cazaux-Sanguinet et 60 à Parentis-Biscarosse). Ces sédiments ont été analysés en détail (granulométrie, diffraction aux rayons X, composés de C, P, S, Fe, Mn, Hg) afin d'en identifier les caractéristiques ainsi que la minéralogie.

Un bilan quantitatif des eaux et des éléments biogènes a été obtenu pour la première fois à l'échelle des lacs. Les flux provenant du bassin versant ont été affinés grâce à la réalisation de nouvelles mesures de débits et à l'estimation des flux souterrains, rendue possible par le calcul de gradient intégrant les piézomètres suivis autour des lacs et par la mesure du ^{222}Rn utilisé comme traceur des eaux souterraines (projet EPOC Rn222-lac33). En l'absence d'une densité de piézomètres suffisante, des mesures de radar géologique ont été mises en place afin de connaître la géométrie de la nappe à proximité du lac de Lacanau.

Les réponses apportées aux questions scientifiques

Les données ont été acquises dans le but de répondre à des questions scientifiques qui concernent les lacs médocains d'une manière particulière et le fonctionnement des lacs peu profonds d'une manière générale.

Définir le bilan hydrologique des deux lacs pour mieux estimer les sources et les puits d'éléments biogènes

Mon travail a permis de quantifier la contribution des différentes sources du bilan hydrique, ainsi que leur saisonnalité. Pour les deux lacs, les flux majeurs sont les flux superficiels, particulièrement ceux provenant des crastes et, pour Lacanau, ceux du canal des étangs (en provenance de Carcans-Hourtin). La proportion d'eau provenant directement des précipitations est plus élevée en 2015 (638 mm) qu'en 2014 (994 mm), année pourtant plus humide. Cela est dû à la diminution de la part relative des eaux de crastes, liée à une perte en eau se déroulant dans la partie amont du bassin versant par évapotranspiration. Cette perte en eau représente la majeure partie des pertes sur les bassins versants sylvicoles (Bosch et Hewlett, 1982; Vertessy et al., 2003).

Nous avons cherché à quantifier les flux souterrains par différence du bilan de masse, mais les incertitudes sur les flux superficiels rendent impossible l'estimation correcte des flux souterrains. Avec des méthodes plus directes, les bilans montrent que les flux souterrains représentent une part très faible (entre 0,13 et 0,09 mm j⁻¹, inférieure à 2% des entrées totales) du bilan en eau des lacs dans un contexte pourtant très favorable de forte perméabilité. Dans ce type de contexte, les flux souterrains classiquement mesurés dans la littérature sont en moyenne de 7.4 mm j⁻¹ sur 107 lacs étudiés (Rosenberry et al., 2015). La différence entre ces systèmes et le nôtre réside principalement en la présence d'écluses à la sortie des deux lacs, qui permettent le maintien des niveaux d'eau après les périodes de recharge. Ce maintien des niveaux d'eau limite l'établissement d'un gradient piézométrique important aux abords des lacs. Notre travail permet également de montrer la répartition des flux souterrains. Ainsi, pour Carcans-Hourtin, les flux souterrains provenant de l'ouest du bassin versant représentent 58% des flux contre 42% pour ceux provenant de la partie est. Pour Lacanau, ceux de l'ouest représentent 39% et ceux provenant de l'est représentent 61%. La faible proportion des eaux souterraines dans le bilan en eau des lacs provient également du drainage intense du bassin versant des lacs par un réseau dense de petites crastes. Ce drainage permet ainsi la baisse rapide de la charge hydraulique dans la partie est des deux lacs. Cela rend le bassin versant ouest, pourtant réduit en taille, tout aussi important que le bassin versant est pour la proportion d'eau souterraine apportée.

Le lac de Lacanau se renouvelle très rapidement, en particulier en hiver : le volume du lac a été remplacé 6 fois durant les 18 mois de l'étude. Dans le même temps, le lac de Carcans-Hourtin n'a renouvelé qu'une seule fois son volume d'eau. En raison de ce faible taux de renouvellement au cours de l'année, il est possible d'estimer une valeur moyenne du temps de résidence de l'eau pour le lac de Carcans-Hourtin, ici définie à 1,5 an. Ce calcul n'est pas pertinent pour le lac de Lacanau, qui présente un taux de renouvellement très variable en fonction de la période de l'année. La fermeture des écluses empêche les sorties d'eau durant la période estivale, augmentant ainsi fortement le temps de résidence des eaux. La principale sortie d'eau durant cette période est l'évaporation.

Dans la plupart des environnements étudiés, la quantification précise des flux d'eau souterraine est un réel défi. Pour les plans d'eau de grande taille, ces flux représentent généralement une faible proportion du cycle de l'eau. Ainsi, une estimation de 1 à 2,5% est donnée pour les grands lacs américains (Grannemann et al., 2000; Reeves, 2010). Notre travail montre que pour de faibles flux souterrains, l'approche pluridisciplinaire que nous avons utilisée (hydrogéologie, géophysique et radio-isotopie) permet d'estimer au mieux les quantités d'eau souterraines apportées à la colonne d'eau. Le rôle des écluses sur ces flux montre l'impact de l'Homme sur les flux souterrains. Une baisse de 1 à 2 m du niveau des lacs par la suppression des écluses multiplierait immédiatement par 2 la quantité d'eaux souterraines se déversant dans les lacs. A plus long terme, les flux souterrains retrouveraient

un état d'équilibre car le bassin versant s'équilibrerait avec l'exutoire. En période de recharge, l'élévation du niveau des lacs est synchrone avec la recharge de la nappe. Si les écluses étaient supprimées, les flux souterrains augmenteraient aussi durant les périodes de recharge.

Définir l'impact du forçage physique sur les lacs (stratification)

Dans les lacs médocains, le gradient de densité lié au gradient de température stabilise la colonne d'eau et isole transitoirement les niveaux profonds de la surface. Cette stabilisation empêche les eaux de fond de se recharger en oxygène au contact de l'atmosphère. La stabilité des eaux de fond est donc favorisée par les périodes de forte chaleur, comme décrit dans les lacs suisses pour la canicule de 2003 (Jankowski et al., 2006). Les lacs médocains se situent sur le long du littoral et sont soumis à la brise de mer, un vent thermique qui peut être assez fort (10 km/h en moyenne avec des rafales journalières supérieures à 20 km/h). De ce fait, la stratification n'a pas été stable sur la période étudiée. Les épisodes de stratification s'interrompent brutalement. Ces arrêts correspondent à une remontée des températures des eaux de fond et à une légère baisse des températures de surface : le profil de température s'homogénéise. Simultanément, les concentrations en oxygène dissous des eaux de fond augmentent, atteignant les valeurs des eaux de surface : il y a mélange des eaux. Ainsi, les étés de 2014 et de 2015 ne sont pas caractérisés par de longues périodes de canicule et ne montrent pas de stratification de la colonne d'eau suffisamment pérenne pour parvenir à l'anoxie des eaux de fond. La sensibilité des lacs médocains à de tels épisodes de forte chaleur est à surveiller dans le contexte du réchauffement climatique.

Pour les lacs peu profonds, les faibles profondeurs couplées au forçage atmosphérique et à des amplitudes thermiques journalières suffisantes empêchent l'établissement d'une stratification durable (Lewis, 1983). Les lacs polymictiques connaissent des épisodes de stratification thermique estivale instable et facilement détruite par le vent. La différenciation chimique des masses d'eau sous l'effet de longue période de stratification (e.g. Gaedke, 1998; George et Hewitt, 2006; Thackeray et al., 2006) n'est pas observée dans les lacs médocains. L'essentiel des transitions redox qui ont un impact sur les réactions biogéochimiques dans ces écosystèmes se déroulent à l'interface entre la colonne d'eau et les sédiments.

Suivre la dynamique des sels nutritifs dans les lacs

Les sédiments

Les lacs médocains reposent sur le sable des landes et les formations Plio-Quaternaires antérieures. Les sédiments de ces lacs sont donc essentiellement sableux (environ 80% du substrat des lacs). Dans les zones profondes ont été observées des boues riches en matière organique (14% de la surface de Carcans-Hourtin et 8% de la surface de Lacanau). Ces boues sont très fluides et s'accumulent à des profondeurs supérieures à 5m. Elles reposent sur les sables. Leur épaisseur est supérieure à 2 m dans les parties les plus profondes. L'épaisseur exacte des dépôts organiques n'est pas connue. Ceci pourrait être entrepris par des campagnes de sondage acoustique. Les données sur la composition de ces boues sont nouvelles. Elles contiennent près de 50% de matière organique, un grand nombre de frustules de diatomée (silice amorphe), de pollens de pins mais également une large part d'amas de particules contenant de la matière organique et des particules minérales. Ces particules fines sont du quartz en majeure partie, des argiles (illite et kaolinite) et des feldspaths. Les réactions de diagénèse précoce y sont intenses ; ces sédiments sont anoxiques et les processus de sulfato-réduction et de méthanogénèse se produisent dans les premiers décimètres de vase. Ces sédiments sont des zones privilégiées pour l'accumulation et la méthylation du mercure.

L'origine de la matière organique des dépôts organiques n'est pas connue. Il s'agit probablement d'un mélange de matériel planctonique et de débris de plantes terrestres ou aquatiques. Il peut également s'agir de coagulation et floculation de matière organique dissoute issue des bassins versant. Ceci pourrait être testé par des observations microscopiques et des mesures de traceurs tels que la signature isotopique et les rapports élémentaires de ces sédiments (^{15}N , ^{13}C , C/N) dans les vases et les sources potentielles. Une datation de ces sédiments avec l'outil ^{210}Pb permettrait de traduire la dimension verticale des sédiments en dimension temporelle et de lire les archives sédimentaires.

Les flux benthiques et l'activité hétérotrophe dans ces lacs ont été quantifiés pour la première fois. La part des processus benthiques dans la production totale de CO_2 varie de 10 à 25% à Lacanau et de 3 à 10% à Carcans-Hourtin. Plus précisément, la production benthique de CO_2 liée aux processus aérobie, estimée à partir des profils d'oxygène, représente 7 à 17% à Lacanau et 3 à 8% à Carcans-Hourtin. Les processus anaérobies, estimés à partir des flux d'ammonium, représentent 4 à 9% de la production totale de CO_2 à Lacanau et 2 à 6% à Carcans-Hourtin. Le recyclage benthique est important pour le cycle de l'azote : les apports d'ammonium en provenance des sédiments ($562 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à Lacanau et $152 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à Carcans-Hourtin) représentent 20% à Carcans-Hourtin et 46% à Lacanau des apports totaux de DIN à la colonne d'eau. Les sédiments organiques jouent un rôle significatif car ils apportent 20% à Lacanau et 80% à Carcans-Hourtin de ce flux benthique. Les plus fortes teneurs en matière organique des sables de Lacanau (POC entre 0,2 et 2%) par rapport à Carcans-Hourtin (POC entre 0,1 et 0,5%) font que l'ensemble des sédiments de Lacanau (vases et sables) participe au recyclage benthique. L'élimination de l'azote par dénitrification représente 10 % de la rétention du DIN dans les lacs ; ceci n'exclut pas d'autres processus de formation de N_2 que nous n'aurions pas identifiés.

Les flux benthiques de DIP sont quasiment nuls dans les deux lacs. Selon le rapport de Redfield de 16 entre l'azote et le phosphore assimilé par le phytoplancton, les flux de DIP provenant des sédiments devraient avoisiner $35 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à Lacanau et $10 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à Carcans-Hourtin. Or, les flux observés sont quasi nuls : une importante quantité de fer oxydé est présente dans les sédiments des deux lacs et piège efficacement et à long terme le phosphore dans le compartiment sédimentaire. Les oxydes de fer du sédiment sont cependant assez pauvres en phosphore, avec des rapports $\text{Fe}_{\text{Asc}}:\text{P}_{\text{Asc}}$ très élevés (de 100 à 25). Les sédiments n'ont donc pas atteint le maximum de leur capacité d'adsorption du DIP : les sédiments des deux lacs constituent un puits efficace de phosphore.

Les flux benthiques de silice vers la colonne d'eau proviennent essentiellement de la dissolution du quartz dans les sédiments sableux (Gunnarsson et Arnórsson, 2000) et de la silice biogénique dans les sédiments organiques. Le développement de diatomées est supérieur dans le lac de Lacanau (Laplace-Treytore et Moreira, 2016), ce qui entraîne des dépôts de frustules de diatomées plus conséquents qu'à Carcans-Hourtin ; les flux benthiques de Si_d sont en effet plus importants à Lacanau ($821 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) qu'à Carcans-Hourtin ($357 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

Dans les lacs peu profonds, la disponibilité de la lumière au fond peut être suffisante pour permettre la croissance de macrophytes (Bucak et al., 2012). La quantification des flux benthiques à l'échelle des lacs pourrait être améliorée en prenant en compte les sédiments colonisés par les plantes. Ces travaux sont en cours sur des herbiers de plantes autochtones et envahissantes (Ribaud et al., 2014, 2017). Ces travaux décrivent l'impact des herbiers sur le recyclage des nutriments. Ces macrophytes consomment les nutriments de la colonne d'eau et des sédiments et influencent les échanges de ces nutriments à l'interface eau-sédiment par la consommation et la production d'oxygène, la réduction de l'hydrodynamisme à la surface des sédiments (Madsen et al., 2001) et la stabilisation des sédiments (Stephen et al., 1997). Les

herbiers favorisent la dénitrification dans les sédiments en augmentant les apports de matière organique pour les bactéries dénitrifiantes (Weisner et al., 1994). La comparaison entre ces travaux et les nôtres permettraient de définir quantitativement le rôle des herbiers sur le cycle des nutriments à l'échelle des lacs.

De manière générale, nos travaux offrent une vision quantitative du rôle des flux benthiques sur le fonctionnement biogéochimique des lacs peu profonds. Les lacs peu profonds non stratifiés sont considérés comme très difficiles à décrire à cause de leur sensibilité aux conditions climatiques (Marsden, 1989). Ils sont également plus sensibles aux processus benthiques à cause de la faible épaisseur de leur colonne d'eau. Notre travail, basé sur un suivi régulier prenant en compte les différents types de sédiments et la dynamique de l'oxygène de la colonne d'eau, permet de définir le rôle primordial des sédiments dans l'équilibre biogéochimique de ces lacs. Les apports du compartiment sédimentaire modèrent la variabilité interannuelle des flux de nutriments de surface pour l'azote et la silice. Un suivi à long terme des flux benthiques serait intéressant afin de définir la réponse des sédiments à la variabilité climatique.

La colonne d'eau

Malgré la complexité liée à la dynamique physique et biologique des lacs médocains, les flux d'oxygène et de CO₂ ont pu être estimés à partir des données de la colonne d'eau et du sédiment. La dégradation de la matière organique essentiellement autochtone s'effectue aussi bien par des processus pélagiques que benthiques. De fortes consommations d'oxygène ont été observées non seulement dans les sédiments, rapidement anoxiques sous l'interface, mais également dans la colonne d'eau des lacs, avec des périodes de quasi-anoxie durant l'été. Ces différentes voies de production de CO₂ ont été quantifiées à l'échelle des lacs médocains et indiquent (1) une activité hétérotrophe plus intense à Lacanau qu'à Carcans-Hourtin et (2) une production de CO₂ essentiellement liée à la respiration pélagique. Le temps nécessaire pour atteindre l'anoxie est différent pour les deux lacs : il est de 10 à 15 jours à Carcans-Hourtin et de 1 à 2 jours à Lacanau en période estivale. Pour ces lacs peu profonds, l'analyse détaillée de la dynamique de l'oxygène et du carbone nécessiterait un bilan autotrophie/hétérotrophie de la colonne d'eau à partir de réelles mesures de flux de CO₂ à haute résolution spatiale et temporelle (Staeher et al., 2010).

Compte tenu de l'activité agricole sur le bassin versant du lac de Carcans-Hourtin (13% de sa surface), les apports directs d'azote inorganique y sont plus importants que pour le lac de Lacanau (2,6% de surfaces agricoles). Le lac de Lacanau reçoit des apports indirects en azote venant du lac de Carcans-Hourtin par l'intermédiaire du canal des étangs lorsque l'écluse est ouverte durant les périodes de recharge. Les apports azotés augmentent donc dans le lac de Lacanau et de Carcans-Hourtin lors des années pluvieuses. Durant les périodes plus sèches, la part prise par les apports des rivières diminue de manière notable (de 60 à 52% à Carcans-Hourtin et de 55 à 36% à Lacanau en 2014 et 2015) et les flux benthiques prennent une plus grande place dans les bilans (de 8 à 17% à Carcans-Hourtin et de 31 à 55% à Lacanau de 2014 à 2015). L'approche par bilan de masse des nutriments employée dans cette thèse a été validée par la simulation de l'alcalinité, dépendante des flux provenant du bassin versant (alcalinité, fer, nitrate, sulfate et ammonium), des processus internes (assimilation, ammonification, nitrification et oxydation des métaux) et des processus à l'interface eau-sédiment (ammonification, nitrification, dénitrification, sulfatoréduction, réduction des métaux). En prenant en compte tous ces mécanismes, nous avons en effet réussi à reproduire l'évolution de l'alcalinité mesurée.

Les deux lacs médocains ont une production primaire limitée par le phosphore à cause des faibles apports du bassin versant et de l'absence de flux benthiques de phosphore. La gestion des niveaux par les écluses permet de limiter les flux souterrains en maintenant des niveaux d'eau dans les lacs assez hauts en hiver et en été. Cela a pour effet de limiter les flux advectifs de DIP provenant de l'aquifère naturellement enrichi en DIP. Sur le bassin versant, la présence de podzols enrichis en matière organique et en fer oxydé permet de retenir une large part du phosphore (Achat et al., 2009). Une importante quantité de fer oxydé dans les sédiments des deux lacs ajoute un potentiel de piégeage efficace et à long terme du phosphore dans le compartiment sédimentaire. Une partie importante des oxydes de fer déposés dans les sédiments est issue de l'oxydation du fer dissous dans la colonne d'eau des lacs. Le bilan de masse du fer dissous a mis en évidence la lenteur des cinétiques d'oxydation du fer ferreux dans la colonne d'eau, malgré des conditions favorables à une oxydation rapide. La complexation de Fe(II) avec la DOM semble être l'hypothèse la plus probable pour expliquer ces cinétiques lentes. Cette lenteur des vitesses d'oxydation empêche certainement le piégeage rapide du P. De fortes quantités d'azote sont assimilées par la production phytoplanctonique. Cette production n'est possible qu'en présence de phosphore, pourtant un élément rare. Le phosphore est donc recyclé de manière optimale pour le biota, avant qu'il ne puisse être piégé par les oxydes de fer. Les fortes teneurs en phosphore organique dans la colonne d'eau des deux lacs serviraient aussi de réserve supplémentaire de P biodisponible (Lin et al., 2016).

La Si_d est essentiellement apportée par les eaux de rivières dans les deux lacs. Les apports sont similaires dans les deux lacs mais le plus faible volume d'eau du lac de Lacanau fait qu'il contient plus de Si_d que le lac de Carcans-Hourtin, malgré un temps de résidence des eaux inférieur à Lacanau. Ainsi, la biomasse de diatomées est supérieure dans le lac de Lacanau (Laplace-Treyture et Moreira, 2016).

Nos données sur le DOC suggèrent qu'il est essentiellement constitué de matière organique réfractaire et ne semble donc pas entrer de manière significative dans la production de CO_2 malgré les fortes teneurs observées. La richesse en DOC des eaux limite la transparence de la colonne d'eau et donc l'activité phytoplanctonique. Les lacs humiques, abondants dans les zones boréales, montrent en effet une activité hétérotrophe supérieure aux activités autotrophes (Cole et al., 2000). Il serait intéressant de connaître la nature du DOC issu du bassin versant afin de comprendre pourquoi il s'accumule dans la colonne d'eau sans être dégradé. Des mesures de ^{14}C du DOC de la colonne d'eau et des sols du bassin versant aideraient à en tracer l'origine et des mesures par fluorescence d'en connaître la nature.

L'ensemble des processus pélagiques décrits ici pourrait être précisé par la réalisation de suivis haute résolution (journalier) et d'incubations in situ afin de comparer plus finement les processus étudiés. Par exemple, le recyclage interne du phosphore pourrait être analysé par l'étude de la reminéralisation du P organique et l'activité de la phosphatase alcaline exprimée par le phytoplancton dans la colonne d'eau (Halemejkó et Chrost, 1984; Morris et Lewis, 1988).

Comme beaucoup de systèmes de lacs peu profonds, les lacs médocains sont limités par le phosphore (Guildford and Hecky, 2000; Lewis and Wurtsbaugh, 2008; Likens, 1972; Schindler and Fee, 1974). Ce paradigme est contredit dans des systèmes où des bactéries fixatrices d'azote atmosphérique se développent (Conley et al., 2009) mais les lacs médocains ne rentrent pas dans cette catégorie. Dans le contexte des landes de Gascogne, riches en fer, seuls des milieux hautement contaminés par le phosphore, saturant ainsi les oxydes de fer présents en grande quantité, pourrait se retrouver limités en azote.

Définir le rôle épurateur des lacs dans le continuum bassin versant-lac-milieu côtier.

L'export des nutriments à l'exutoire des lacs vers le bassin d'Arcachon a été comparé à l'export par la Leyre, qui draine un bassin versant similaire à celui des lacs médocains. En amont des lacs, les crastes ont des flux spécifiques en provenance des parcelles forestières (58 kg de N.km⁻².an⁻¹) et des parcelles agricoles (3700 kg de N.km⁻².an⁻¹) similaires au bassin versant de la Leyre (Canton et al., 2012). Les lacs séquestrent ensuite une grande partie de ces flux. En 2014, les lacs médocains ont retenu 77% du DIN, 73% de la Si_d et 62% du DIP de l'ensemble des apports. En 2015, année plus sèche, la capacité de rétention a augmenté pour tous les paramètres de 10 à 20%.

Les lacs peu profonds peuvent être des sources de phosphore dans le continuum hydrologique (e.g. Jensen et al., 1992; Labrecque et al., 2012; Nürnberg et al., 2013; Ramm and Scheps, 1997; Spears et al., 2007) à cause d'un fort recyclage interne durant les périodes estivales. Ce comportement est particulièrement observable pour des lacs eutrophes, où les concentrations estivales en DIP peuvent dépasser les concentrations hivernales (Søndergaard et al., 1999). L'augmentation des teneurs en DIP en été dans les lacs médocains n'a aucun impact sur le continuum car les écluses sont complètement fermées en dehors des périodes de recharge.

La limitation des apports en nutriments vers le milieu côtier se traduit par une accumulation dans les milieux aquatiques terrestres. Ces deux lacs sont donc dans une dynamique d'accumulation de la matière organique associée à la rétention des nutriments. L'accumulation cette matière organique peut avoir deux impacts majeurs à l'avenir :

- **un comblement des lacs** : l'accumulation des sédiments vaseux a été calculée de manière indirecte à partir de la rétention du DIN et des concentrations en POC dans les sédiments. Elle est d'environ 1cm/an dans les deux lacs. En considérant les volumes de ces deux lacs où l'accumulation de sédiments organiques est possible (entre 5m de profondeur et le fond des lacs), les limites d'accumulation seraient atteintes au bout de 200 ans à Carcans-Hourtin et avant la fin du siècle à Lacanau.
- un **effet seuil** au-delà duquel une accumulation jusqu'à **saturation des nutriments** dans les sédiments augmenterait considérablement les flux benthiques : compte tenu des rapports Fe_{Asc}/P_{Asc} dans les sédiments (supérieurs à 20) et du rapport entre le fer et le phosphore qui reste dans les lacs (29 à Carcans-Hourtin et 217 à Lacanau), l'accumulation du phosphore dans les sédiments est actuellement efficace car la capacité d'adsorption du phosphore sur les oxydes de fer est loin d'être atteinte.

Afin de compléter ce travail, les exports des formes organiques dissoutes de l'azote et du phosphore devraient également être considérés. Il a été montré que les flux net des formes organiques peuvent constituer un export net, contrairement aux flux de matières inorganiques (Cook et al., 2010). Même si la formation de matière organique dissoute est favorisée durant les périodes estivales de fermeture des écluses, les apports de DOM des bassins versants forestiers constituent une part importante des apports totaux (Canton et al., 2012).

L'impact des zones humides en amont des lacs permettrait également de compléter le schéma de rétention et d'export des nutriments. Il serait particulièrement intéressant de faire un suivi de l'impact que pourraient avoir les zones humides artificielles (ZHA) mises en place actuellement en bordure de zones agricoles sur le bassin versant de Carcans-Hourtin. Cette question fait déjà l'objet d'un travail de Frédéric Hoffman de l'Université de Bordeaux 3, qui suit sur plusieurs années les quantités d'azote exportées de ces parcelles. Ses travaux montrent

que les ZHA sont des systèmes de régulation efficaces des flux de nitrate. Un des processus recherché en implantant ces ZHA est de créer des conditions favorables à la dénitrification ou à tout autre processus de transformation de l'azote inorganique dissous en N_2 . Or, de telles conditions nécessitent un milieu hypoxique à anoxique, c'est-à-dire un milieu propice au relargage du phosphore fixé sur les oxydes de fer. Dans ce cas de figure, un problème est réglé, mais un autre est posé. Les ZHA végétalisées ou les ZH naturelles fortement végétalisées sont des zones où l'hydrodynamisme est ralenti en fonction de la densité des plantes. L'assimilation des nutriments et l'accumulation des particules fines chargées potentiellement en contaminants permettent d'en diminuer l'impact sur les milieux aval. Toutefois, une limitation trop forte de l'hydrodynamisme, couplée avec une accumulation de particules riches en matière organique, peut conduire à des conditions hypoxiques dans les eaux de fond au contact des sédiments. Ceci peut permettre la réduction des oxydes de fer à l'interface eau-sédiment et libérer du phosphore : une ZH végétalisée peut passer de puits à source de P selon les conditions. Les ZH végétalisées sont également des points chauds pour la photosynthèse. Or, un milieu aquatique plus ou moins confiné, où les processus de photosynthèse sont intenses le jour, et donc où les processus de respiration le sont aussi, est un milieu où le pH peut changer de plus de 2 unités entre le jour et la nuit. Les pH élevés le jour peuvent permettre la production de NH_3 volatile. Ils accélèrent aussi drastiquement la cinétique d'oxydation du fer dissous, ce qui permet le piégeage du P. En résumé, les services rendus par les zones humides peuvent entrer en conflit l'un l'autre. La lutte contre l'érosion par les plantes peut entraîner de potentielles anoxies et la régulation de l'azote peut constituer une source de phosphore.

Explorer les causes de la contamination en mercure à partir des connaissances acquises sur la biogéochimie des lacs

La thèse apporte des éléments nouveaux sur le comportement du mercure dans ces écosystèmes. De fortes concentrations en mercure sont mesurées dans les sédiments organiques qui tapissent le fond des lacs aquitains. Les concentrations sont autour de $200 \mu g kg^{-1}$. Tout comme l'ensemble des métaux mesurés dans les sédiments de Carcans-Hourtin, les concentrations en mercure ne dépassent pas les seuils de référence. Le sédiment organique piège le mercure issu des dépôts diffus atmosphériques. Il constitue un lieu privilégié de méthylation du mercure en raison des processus de sulfatoréduction qui s'y déroulent. Les teneurs en sulfate des lacs sont optimales pour la méthylation du Hg. Les réactions biogéochimiques benthiques sont donc responsables de la spéciation du mercure en composés fortement toxiques et bioaccumulables. Le gradient nord-sud des concentrations en mercure dans les muscles des poissons carnivores se retrouve dans les concentrations en méthylmercure des sédiments des lacs. Ceci suggère que le compartiment sédimentaire est une source importante de MMHg pour le réseau trophique. Le taux de méthylation dépend de l'activité de sulfato-réduction. Celle-ci est limitée par la disponibilité en sulfate. Le lac de Carcans-Hourtin est le plus concentré en sulfate. Le lac de Lacanau, dont les eaux proviennent en partie des eaux du lac de Carcans-Hourtin, est également riche en sulfate. C'est probablement la raison pour laquelle les teneurs en MMHg sont plus fortes dans les lacs médocains par rapport aux lacs landais.

En perspective, la mesure du mercure et du méthylmercure dissous dans la colonne d'eau et dans les eaux interstitielles permettrait de calculer les flux diffusifs. Ceci est nécessaire pour confirmer le rôle du sédiment sur les apports des différentes formes de mercure vers la colonne d'eau et finalement vers les premiers maillons du réseau trophique. Des prélèvements saisonniers permettraient de suivre l'évolution des activités bactériennes, notamment des bactéries sulfatoréductrices, et leurs impacts sur la méthylation. Il serait également intéressant

de mesurer les flux atmosphériques de mercure dans la zone des lacs. Afin de faire un bilan de masse complet, il serait nécessaire de déterminer les taux de sédimentation des dépôts organiques, à l'aide par exemple de traceurs radio-isotopiques. L'épaisseur exacte des dépôts organiques n'est pas connue : cette connaissance est nécessaire pour évaluer les stocks totaux de mercure piégé. Un travail est en cours au sein du laboratoire EPOC, financé par le SIAEBVELG, afin de définir l'origine des sulfates. Il s'agit d'identifier précisément les sources afin de prévenir leur augmentation, en particulier dans les bassins versants qui ne sont pas encore impactés.

Valorisation du travail de thèse.

La caractérisation de l'interface eau douce – eau salée a fait l'objet d'un article dans le journal *Estuarine Coastal and Shelf Science* (Buquet et al, 2016) et d'une présentation au congrès ISOBAY 2014 à Bordeaux (France).

Le cycle du phosphore et l'intérêt des flux souterrains dans son bilan ont été présentés aux congrès ASLO 2015 à Grenade (Espagne) et GOLDSCHMIDT 2015 à Prague (République Tchèque).

La rétention et l'export de nutriments du bassin versant des lacs médocains et de la Leyre font l'objet d'un article dans *Journal of Sea Research* (Buquet et al., en révision) et d'une communication au congrès ISOBAY 2016 à Bilbao (Espagne).

Les bilans hydrologiques complets ainsi que l'estimation des flux souterrains à partir des méthodes hydrogéologiques, géophysiques et radio-isotopiques ont été présentés au congrès Ra-Rn 2016 à Gérone (Espagne).

L'utilisation du bilan d'alcalinité réalisé dans les deux lacs afin de valider notre approche quantitative des flux de nutriments a été présentée à l'ASLO 2017 à Hawaii (USA).

Les travaux sur le mercure dans les sédiments des lacs ont été présentés à la Réunion des Sciences de la Terre (RST2016) à Caen (France) et font l'objet d'un article en préparation.

Enfin, ces travaux ont souvent été présentés aux acteurs et usagers des lacs médocains dans le cadre de commissions locales de l'eau à Carcans ou de nombreuses réunions de travail en lien avec les projets qui ont financé cette thèse.

Perspectives générales

Outre les changements d'occupation des sols qui peuvent intervenir sur un bassin versant, le climat peut modifier profondément le cycle de l'azote et du phosphore dans les lacs (Jeppesen et al., 2011). Les précipitations et l'évaporation contrôlent les flux d'eau et influencent la profondeur des lacs, les temps de résidence et les apports externes. Les variations de température affectent les réactions biogéochimiques incluant la dénitrification et les processus de reminéralisation de la matière organique. Les pertes d'azote par dénitrification sont donc stimulées par les augmentations de température liées à l'activité de bactéries dénitrifiantes (Herrman et al., 2008; Veraart et al., 2011). L'augmentation des températures stimule également la reminéralisation de l'azote et du phosphore et libère également plus de DIP et de DIN. Cela a un effet négatif sur l'élimination des nutriments (Gomez et al., 1998). Les fortes températures favorisent également la production primaire, augmentant ainsi l'assimilation des nutriments par les macrophytes et les algues avec des taux de croissance plus importants. Toutefois, l'augmentation du rapport entre la croissance du phytoplancton et sa prolifération (nombre de cellules) peut modifier les teneurs en nutriments des organismes photosynthétiques et diminuer la demande en nutriments (Woods et al., 2003). Un grand nombre d'études ont quantifié les pertes d'azote et de phosphore dans les lacs et les zones humides. Le maximum de capacité de piégeage observé est de 100 g de N.m⁻².a⁻¹ (Persson et

Wittgren, 2003; Strand et Weisner, 2013) et de 5 g de $P.m^{-2}.a^{-1}$ (Fisher et Acreman, 2004). Dans les lacs médocains, le piégeage est d'environ 3 g de $N.m^{-2}.a^{-1}$ et de 0,02 g de $P.m^{-2}.a^{-1}$. Ces valeurs sont faibles et renseignent de la bonne qualité des eaux de ces lacs ainsi que d'un bon état trophique. La plupart des études qui décrivent les capacités de piégeage des nutriments ont été réalisées sous climat tempéré (e.g. Han et al., 2011; Jensen et al., 1990; Jeppesen et al., 2005; Kaste et Dillon, 2003; Windolf et al., 1996) et quelques-unes dans des régions méditerranéennes et semi-arides (Cook et al., 2010; Özen et al., 2010; Romero et al., 2002). Selon l'ensemble des études réalisées, les changements climatiques renforceraient les conséquences de l'eutrophisation (Jeppesen et al., 2010; Moss et al., 2011). Afin de pouvoir prédire les conséquences du changement climatique, des études supplémentaires comme celle que nous présentons seront nécessaires dans les zones plus chaudes. La corrélation entre les conditions climatiques et la capacité de rétention des nutriments devra être faite afin de prédire au mieux le risque d'eutrophisation des écosystèmes d'eau douce.

Compléter les connaissances des systèmes lacustres régionaux en déployant des efforts similaires dans les lacs du sud

Comparer les bilans biogéochimiques des 4 grands lacs aquitains, qui sont dans des contextes géologiques, d'occupation des sols et climatiques identiques, permettrait de définir les principaux paramètres de contrôle du fonctionnement biogéochimiques des lacs (volume, stratification, flux de N, flux de P, développement du phytoplancton, etc.). Ces travaux sont en cours dans le cadre du projet CLAQH. Une thèse va également être proposée plus particulièrement sur le lac de Parentis-Biscarosse, qui présente un héritage d'apports élevés en phosphore qui s'est accumulé dans les sédiments. La productivité biologique y est caractérisée par le développement de cyanobactéries (Cellamare, 2009). La stratification estivale des lacs du sud favorise le transfert de phosphate, d'ammonium et de métaux à travers l'interface entre l'eau et le sédiment : le phosphate et l'ammonium diffusent librement vers la colonne d'eau de fond anoxique ; certains métaux précipitent en milieu anoxique (Cd, Zn...), d'autres sont solubilisés (Fe, Mn...). Durant les périodes estivales, l'occurrence des efflorescences sur les zones de baignade est suivie grâce à un protocole d'alerte et de suivi mis en œuvre depuis 2013. Des suivis des communautés algales sont aussi réalisés au centre du plan d'eau de manière régulière depuis 2010 par l'Irstea (Laplace-Treyture et Moreira, 2016). Au sein des questions scientifiques de ce projet, le cycle benthique des métaux traces pourrait être étudié grâce à la bonne connaissance des processus biogéochimiques benthiques. Comme pour le mercure, l'approche consisterait à valoriser des échantillons de sédiments, dont une étude biogéochimique a été réalisée de manière complète, pour en déduire le comportement des métaux redox.

L'association des biogéochimistes et des biologistes autour de ces questions permettrait de répondre au mieux à ces problématiques lacustres. Des travaux sur les macrophytes lacustres ont déjà fait l'objet d'une collaboration (Ribaud et al., 2014 ; 2017). Mes travaux de thèse ont permis de faire le premier lien entre les connaissances de l'Irstea sur le phytoplancton des lacs et nos connaissances sur les cycles des éléments biogènes dans les lacs médocains. C'est dans cet esprit que des collaborations futures pourraient être mises en place, permettant ainsi de comprendre au mieux le fonctionnement de ces lacs face aux aléas climatiques et anthropiques, et de mieux cerner le risque d'eutrophisation.

Références Bibliographiques

A

- Abarca, E., Karam, H., Helmond, 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* 49, 2473–2488.
- Abdul Nassir, S.S., Loke, M.H., Lee, C.Y., Nawawi, M.N.M., 2000. Salt-water intrusion mapping by geoelectrical imaging surveys. *Geophysical Prospecting* 48, 647–661.
- Aberg, J., Wallin, M.B., 2014. Evaluating a fast headspace method for measuring DIC and subsequent calculation of pCO₂ in freshwater systems. *Inland Waters* 157–166. doi:DOI:10.5268/IW-4.2.694
- Abril, G., Bouillon, S., Darchambeau, F., Teodoru, C.R., Marwick, T.R., Tamooh, F., Ochieng Omengo, F., Geeraert, N., Deirmendjian, L., Polensaere, P., Borges, A.V., 2015. Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences* 12, 67–78. doi:10.5194/bg-12-67-2015
- Abril, G., Commariou, M.-V., Etcheber, H., Deborde, J., Deflandre, B., Živadinović, M.K., Chaillou, G., Anschutz, P., 2010. In vitro simulation of oxic/suboxic diagenesis in an estuarine fluid mud subjected to redox oscillations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 88, 279–291. doi:10.1016/j.ecss.2010.04.003
- Abril, G., Frankignoulle, M., 2001. Nitrogen–alkalinity interactions in the highly polluted scheldt basin (belgium). *Water Res.* 35, 844–850. doi:10.1016/S0043-1354(00)00310-9
- Achat, D.L., 2009. Biodisponibilité du phosphore dans les sols landais pour les peuplements forestiers de pin maritime. Bordeaux 1.
- Achat, D.L., Bakker, M.R., Augusto, L., Saur, E., Dousseron, L., Morel, C., 2009. Evaluation of the phosphorus status of P-deficient podzols in temperate pine stands: combining isotopic dilution and extraction methods. *Biogeochemistry* 92, 183–200. doi:10.1007/s10533-008-9283-7
- Aguilera, N.H., Jackson, M.L., 1953. Iron Oxide Removal from Soils and Clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 17, 359–364. doi:10.2136/sssaj1953.03615995001700040015x
- Algesten, G., Sobek, S., Bergström, A.-K., Ågren, A., Tranvik, L.J., Jansson, M., 2004. Role of lakes for organic carbon cycling in the boreal zone. *Glob. Change Biol.* 10, 141–147. doi:10.1111/j.1365-2486.2003.00721.x
- Allen, J.W., Shanker, G., Tan, K.H., Aschner, M., 2002. The Consequences of Methylmercury Exposure on Interactive Functions between Astrocytes and Neurons. *NeuroToxicology* 23, 755–759. doi:10.1016/S0161-813X(01)00076-6
- Aller, R.C., Rude, P.D., 1988. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 751–765. doi:10.1016/0016-7037(88)90335-3
- Aminot, A., Andrieux, F., 1996. Concept and determination of exchangeable phosphate in aquatic sediments. *Water Res.* 30, 2805–2811. doi:10.1016/S0043-1354(96)00192-3
- Amundson, R., Stern, L., Baisden, T., Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. *Geoderma* 82, 83–114. doi:10.1016/S0016-7061(97)00098-0
- Anderson, R.F., Schiff, S.L., 1987. Alkalinity generation and the fate of sulfur in lake sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 44, s188–s193.
- Anschutz, P., Buquet, D., Charbonnier, C., 2016. Nutrient sequestration in Aquitaine lakes limits nutrient flux to the coastal zone. Talk. XV International Symposium on Oceanography of the Bay of Biscay, Bilbao, 22–24 June 2016.
- Anschutz, P., Charbonnier, C., Mouret, A., Deborde, J., Buquet, D., Deirmendjian, L., Poirier, D., Lecroart, P., 2016. Terrestrial groundwater and nutrient discharge across tidal sands along the 240 km-long Aquitanian coast. *Mar. Chem.* 185, 38–47. doi:10.1016/j.marchem.2016.04.002
- Anschutz, P., Deborde, J., 2016. Spectrophotometric determination of phosphate in matrices from sequential leaching of sediments. *Limnol. Oceanogr. Methods* 14, 245–256. doi:10.1002/lom3.10085
- Anschutz, P., Dedieu, K., Desmazes, F., Chaillou, G., 2005. Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chem. Geol.* 218, 265–279. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.01.008
- Anschutz, P., Hyacinthe, C., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M., Jorissen, F., 1999. La distribution du phosphore inorganique dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne. *Comptes Rendus Acad. Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 328, 765–771.
- Anschutz, P., Smith, T., Mouret, A., Deborde, J., Bujan, S., Poirier, D., Lecroart, P., 2009. Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 84, 84–90.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther III, G.W., Mucci, A., 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2751–2763. doi:10.1016/S0016-7037(00)00400-2
- Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 43, 53–64. doi:10.4319/lo.1998.43.1.0053
- Archer, D., Emerson, S., Reimers, C., 1989. Dissolution of calcite in deep-sea sediments: pH and O₂ microelectrode results. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2831–2845. doi:10.1016/0016-7037(89)90161-0
- Archie, G. E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 146, 54–62.
- Asikainen, M., 1981. Radium content and the ²²⁶Ra/²²⁸Ra activity ratio in groundwater from bedrock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1375–1381. doi:10.1016/0016-7037(81)90230-1
- Ask, J., Karlsson, J., Jansson, M., 2012. Net ecosystem production in clear-water and brown-water lakes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 26, GB1017. doi:10.1029/2010GB003951
- Aspila, K.I., Agemian, H., Chau, A.S.Y., 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst* 101, 187–197. doi:10.1039/AN9760100187
- Astié, H., Bellegarde, R., Moussié, C., 1971. Evaluation des ressources en eau de la région du Bassin d'Arcachon, BRGM.
- Atanle, K., Bawal, M., Djaneye-Boundjou, G., Edoh, M., 2013. Distribution saisonnière du phytoplancton en fonction des caractéristiques physico-chimiques du lac de Zowla (Lac Boko) dans le Sud- Est du Togo : cas de la petite saison sèche et de la grande saison sèche. *J. Appl. Biosci.* 64, 4847–4857.
- Atkinson, M.J., Smith, S.V., 1983. C:N:P ratios of benthic marine plants I. *Limnol. Oceanogr.* 28, 568–574. doi:10.4319/lo.1983.28.3.0568
- Auby, I., Labourg, P.J., 1996. Seasonal dynamics of *Zostera noltii* Hornem. in the Bay of Arcachon (France). *J. Sea Res.* 35(4), 269–277
- Auby, I., Manaud, F., Maurer, D., Trut, G., 1994. Etude de la prolifération des algues vertes dans le bassin d'Arcachon. Report Prepared by IFREMER, Arcachon, France.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2264–2282. doi:10.1016/j.gca.2006.02.001
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guérin, F., Masson, M., Robert, S., 2007a. Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde estuary (SW France). *Mar. Chem.* 107, 433–448. doi:10.1016/j.marchem.2007.09.008
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Robert, S., 2007b. Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France. *Chem. Geol.* 238, 149–167. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.006
- Augusto, L., Badeau, V., Arrouays, D., Trichet, P., Flot, J.L., Jolivet, C., Merceau, D., 2006. Caractérisation physico-chimique des sols à l'échelle d'une région naturelle à partir

- d'une compilation de données, Exemple des sols du massif forestier landais. *Etude et Gestion des Sols*, 13 (1), 7-22.
- Augusto, L., Bakker, M., 2010. Les sols forestiers landais: caractéristiques et effets des pratiques de gestion. *Expert. GiP Ecofor Sur L'avenir Massif Landes Gascogne* Ligne Httplandes Gipecofor OrgdataDTCritB2Sol231009 Pdf Consulté 20.
- Avramescu, M.-L., Yumvihoze, E., Hintelmann, H., Ridal, J., Fortin, D., R.S. Lean, D., 2011. Biogeochemical factors influencing net mercury methylation in contaminated freshwater sediments from the St. Lawrence River in Cornwall, Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 409, 968–978. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.11.016
- B**
- Bade, D.L., Carpenter, S.R., Cole, J.J., Hanson, P.C., Hesslein, R.H., 2004. Controls of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in lakes: Geochemistry, lake metabolism, and morphometry. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1160–1172. doi:10.4319/lo.2004.49.4.1160
- Badon-Ghyben, W., 1889. Nota in verband met de voorgenomen putboring nabij Amsterdam, Tijdschrift het koninklijk, Instituut voor Ingenieurs, Den Haag, 8–22.
- Baines, S.B., Pace, M.L., 1991. The production of dissolved organic matter by phytoplankton and its importance to bacteria: Patterns across marine and freshwater systems. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1078–1090. doi:10.4319/lo.1991.36.6.1078
- Baize, D., 2000. Teneurs totales en “métaux lourds” dans les sols français: résultats généraux du programme ASPITET. *Courr. Environ. INRA* 39–54.
- Baken, S., Salaets, P., Desmet, N., Seuntjens, P., Vanlierde, E., Smolders, E., 2015. Oxidation of Iron Causes Removal of Phosphorus and Arsenic from Streamwater in Groundwater-Fed Lowland Catchments. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2886–2894. doi:10.1021/es505834y
- Baken, S., Sjöstedt, C., Gustafsson, J.P., Seuntjens, P., Desmet, N., De Schutter, J., Smolders, E., 2013. Characterisation of hydrous ferric oxides derived from iron-rich groundwaters and their contribution to the suspended sediment of streams. *Appl. Geochem.* 39, 59–68. doi:10.1016/j.apgeochem.2013.09.013
- Baker, L.A., Brezonik, P.L., 1988. Dynamic model of in-lake alkalinity generation. *Water Resour Res* 24, 65–74.
- Baker, L.A., Brezonik, P.L., Pollman, C.D., 1986. Model of internal alkalinity generation: sulfate retention component, in: *Acidic Precipitation*. Springer, pp. 1143–1148.
- 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* 53, 208–224.
- Banaszuk, P., Wysocka-Czubaszek, A., Kondratiuk, P., 2005. Spatial and temporal patterns of groundwater chemistry in the river riparian zone. *Agric. Ecosyst. Environ.* 107, 167–179. doi:10.1016/j.agee.2004.11.004
- Barry, R.C., Schnoor, J.L., Sulzberger, B., Sigg, L., Stumm, W., 1994. Iron oxidation kinetics in an acidic alpine lake. *Water Res.* 28, 323–333. doi:10.1016/0043-1354(94)90270-4
- Bartlett, K.B., Bartlett, D.S., Harriss, R.C., Sebacher, D.I., 1987. Methane emissions along a salt marsh salinity gradient. *Biogeochemistry* 4, 183–202. doi:10.1007/BF02187365
- Bartlett, R., Mortimer, R.J.G., Morris, K.M., 2007. The biogeochemistry of a manganese-rich Scottish sea loch: Implications for the study of anoxic nitrification. *Cont. Shelf Res.* 27, 1501–1509. doi:10.1016/j.csr.2007.01.027
- Bartoli, M., Cattadori, M., Giordani, G., Viaroli, P., 1996. Benthic oxygen respiration, ammonium and phosphorus regeneration in surficial sediments of the Sacca di Goro (Northern Italy) and two French coastal lagoons: a comparative study. *Hydrobiologia* 329, 143–159. doi:10.1007/BF00034554
- Batsula, A.A., Krivososova, G.M., 1973. Phosphorus in Humic and Fulvic Acids of Some Ukrainian Soils. *Sov. Soil Sci.* 5, 347–350.
- Beal, E.J., House, C.H., Orphan, V.J., 2009. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation. *Science* 325, 184–187.
- Beklioglu, M., Meerhoff, M., Davidson, T.A., Ger, K.A., Havens, K., Moss, B., 2016. Preface: Shallow lakes in a fast changing world. *Hydrobiologia* 778, 9–11. doi:10.1007/s10750-016-2840-5
- Belanger, T.V., Mikutel, D.F., Churchill, P.A., 1985. Groundwater seepage nutrient loading in a Florida Lake. *Water Res.* 19, 773–781. doi:10.1016/0043-1354(85)90126-5
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Heyes, A., 1999. Sulfide Controls on Mercury Speciation and Bioavailability to Methylating Bacteria in Sediment Pore Waters. *Environ. Sci. Technol.* 33, 951–957. doi:10.1021/es9808200
- Benoit, J.M., Gilmour*, C.C., Mason, R.P., Riedel, G.S., Riedel, G.F., 1998. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. *Biogeochemistry* 40, 249–265. doi:10.1023/A:1005905700864
- Berelson, W.M., Hammond, D.E., Cutter, G.A., 1990. In situ measurements of calcium carbonate dissolution rates in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 3013–3020. doi:10.1016/0016-7037(90)90118-5
- Berg, P., Rysgaard, S., Thamdrup, B., 2003. Dynamic Modeling of Early Diagenesis and Nutrient Cycling. A Case Study in an Arctic Marine Sediment. *Am. J. Sci.* 303, 905–955. doi:10.2475/ajs.303.10.905
- Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton University Press, New York, p. 241
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268, 1–23. doi:10.2475/ajs.268.1.1
- Bertrin, V., Boutry, S., Dutartre, A., Lambert, E., 2013. Communautés de Characées des lacs médocains (Sud-Ouest de la France). *Éléments d'écologie et de distribution. Acta Bot. Gallica* 160, 131–140. doi:10.1080/12538078.2013.812044
- Bethke, C.M., Sanford, R.A., Kirk, M.F., Jin, Q., Flynn, T.M., 2011. The thermodynamic ladder in geomicrobiology. *Am. J. Sci.* 311, 183–210. doi:10.2475/03.2011.01
- Bianchi, D., Dunne, J.P., Sarmiento, J.L., Galbraith, E.D., 2012. Data-based estimates of suboxia, denitrification, and N₂O production in the ocean and their sensitivities to dissolved O₂. *Glob. Biogeochem. Cycles* 26, GB2009. doi:10.1029/2011GB004209
- Bianchi, T.S., 2011. The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 19473–19481.
- Billen, G., Garnier, J., Némery, J., Sebilo, M., Sfratore, A., Barles, S., Benoit, S., Benoit, M., 2007. A long-term view of nutrient transfers through the Seine River continuum. *Sci. Total Environ.* 375 (1–3), 80–97.
- Binnerup, S.J., Jensen, K., Revsbech, N.P., Jensen, M.H., Sørensen, J., 1992. Denitrification, dissimilatory reduction of nitrate to ammonium, and nitrification in a bioturbated estuarine sediment as measured with ¹⁵N and microsensor techniques. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 303–313.
- Blair, N.E., Aller, R.C., 2012. The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 4, 401–423.
- Boehm, A.B., Paytan, A., Shellenbarger, G.G., Davis, K.A., 2006. Composition and flux of groundwater from a California beach aquifer: Implications for nutrient supply to the surf zone. *Continental Shelf Research* 26, 269–282.
- Boehrer, B., Schultze, M., 2008. Stratification of lakes. *Rev. Geophys.* 46, RG2005. doi:10.1029/2006RG000210
- Bogard, M.J., del Giorgio, P.A., 2016. The role of metabolism in modulating CO₂ fluxes in boreal lakes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 2016GB005463. doi:10.1002/2016GB005463
- Bonin, D.J., Maestrini, S.Y., 1981. Importance of organic nutrients for phytoplankton growth in natural environments: implications for algal species succession. *Can. Bull. Fish. Aquat. Sci.*
- Bonin, P., 1996. Anaerobic nitrate reduction to ammonium in two strains isolated from coastal marine sediment: A dissimilatory pathway. *FEMS Microbiol. Ecol.* 19, 27–38. doi:10.1111/j.1574-6941.1996.tb00195.x
- Bonin, P., Gilewicz, M., Bertrand, J.C., 1989. Effects of oxygen on each step of denitrification on *Pseudomonas nautica*. *Can. J. Microbiol.* 35, 1061–1064.
- Borges, A.V., Morana, C., Bouillon, S., Servais, P., Descy, J.-P., Darchambeau, F., 2014. Carbon Cycling of Lake Kivu (East Africa): Net Autotrophy in the Epilimnion and Emission of CO₂ to the Atmosphere Sustained by Geogenic Inputs. *PLoS ONE* 9, e109500. doi:10.1371/journal.pone.0109500
- Bosch, J.M., Hewlett, J.D., 1982. A review of catchment experiments to determine the effect of vegetation changes on

- water yield and evapotranspiration. *J. Hydrol.* 55, 3–23. doi:10.1016/0022-1694(82)90117-2
- Bouchet, S., Amouroux, D., Rodriguez-Gonzalez, P., Tessier, E., Monperrus, M., Thouzeau, G., Clavier, J., Amice, E., Deborde, J., Bujan, S., Grall, J., Anschutz, P., 2013. MMHg production and export from intertidal sediments to the water column of a tidal lagoon (Arcachon Bay, France). *Biogeochemistry* 114, 341–358. doi:10.1007/s10533-012-9815-z
- Boudreau, B.P., 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3139–3142. doi:10.1016/0016-7037(96)00158-5
- Bouffadel, M.C., 2000. A mechanistic study of nonlinear solute transport, a groundwater-surface water system under steady state and transient hydraulic conditions. *Water resources research* 36, 2549–2565.
- Bowes, M.J., House, W.A., Hodgkinson, R.A., 2003. Phosphorus dynamics along a river continuum. *Sci. Total Environ.* 313, 199–212. doi:10.1016/S0048-9697(03)00260-2
- Bowles, K.C., Apte, S.C., Maher, W.A., Kawei, M., Smith, R., 2001. Bioaccumulation and biomagnification of mercury in Lake Murray, Papua New Guinea. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 58, 888–897. doi:10.1139/f01-042
- Boynton, W.R., Murray, L., Hagy, J.D., Stokes, C., Kemp, W.M., 1996. A comparative analysis of eutrophication patterns in a temperate coastal lagoon. *Estuaries* 19, 408–421. doi:10.2307/1352459
- Bratton, F., 2010. The three scales of submarine groundwater flow and discharge across passive continental margins. *The Journal of Geology* 118, 565–575.
- Bretel, P., Castaing, P., Michel, D., 2006. Etude bathymétrique du lac de Carcans-Hourtin : 2005 – 2006.
- Brewer, P.G., Goldman, J.C., 1976. Alkalinity changes generated by phytoplankton growth. *Limnol. Oceanogr.* 21, 108–117.
- Brock, T.D., Lee, D.R., Janes, D., Winek, D., 1982. Groundwater seepage as a nutrient source to a drainage lake; Lake Mendota, Wisconsin. *Water Res.* 16, 1255–1263. doi:10.1016/0043-1354(82)90144-0
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., others, 1982. Tracers in the Sea.
- Brown, J.H., Gillooly, J.F., Allen, A.P., Savage, V.M., West, G.B., 2004. Toward a Metabolic Theory of Ecology. *Ecology* 85, 1771–1789. doi:10.1890/03-9000
- Brzezinski, M.A., 1985. The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.* 21, 347–357. doi:10.1111/j.0022-3646.1985.00347.x
- Bucak, T., Saraoğlu, E., Levi, E.E., Nihan Tavşanoğlu, Ü., İdil ÇAKIROĞLU, A., Jeppesen, E., Beklioğlu, M., 2012. The influence of water level on macrophyte growth and trophic interactions in eutrophic Mediterranean shallow lakes: a mesocosm experiment with and without fish. *Freshw. Biol.* 57, 1631–1642. doi:10.1111/j.1365-2427.2012.02825.x
- Buffle, J.A.E., 1977. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux, in: Conference Proceedings of La Commission d'Hydrologie Appliquée de AGHTM. pp. 3–10.
- Buquet, D., Sirieix, C., Anschutz, P., Malaurent, P., Charbonnier, C., Naessens, F., Bujan, S., Lecroart, P., 2016. Shape of the shallow aquifer at the fresh water–sea water interface on a high-energy sandy beach. *Estuar. Coast. Shelf Sci., Special Issue: Functioning and dysfunctioning of Marine and Brackish Ecosystems* 179, 79–89. doi:10.1016/j.ecss.2015.08.019
- Burgin, A.J., Hamilton, S.K., 2007. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. *Front. Ecol. Environ.* 5, 89–96. doi:10.1890/1540-9295(2007)5[89:HWOTRO]2.0.CO;2
- Burkart, M.R., Simpkins, W.W., Morrow, A.J., Gannon, J.M., 2004. Occurrence of Total Dissolved Phosphorus in Unconsolidated Aquifers and Aquitards in Iowa. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 40, 827–834. doi:10.1111/j.1752-1688.2004.tb04461.x
- Burnett, W., Kim, G., Lane-Smith, D., 2001. A continuous monitor for assessment of ²²²Rn in the coastal ocean. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249, 167–172. doi:10.1023/A:1013217821419
- Burnett, W.C., Dulaiova, H., 2006. Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Cont. Shelf Res.* 26, 862–873.
- Burnett, W.C., Dulaiova, H., 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *J. Environ. Radioact.*, 2001: An Ocean Odyssey 69, 21–35. doi:10.1016/S0265-931X(03)00084-5
- Burnett, W.C., Peterson, R., Moore, W.S., de Oliveira, J., 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – Results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. *Estuar. Coast. Shelf Sci., Submarine groundwater discharge studies along the Ubatuba coastal area in south-eastern Brazil* 76, 501–511. doi:10.1016/j.ecss.2007.07.027
- Burnett, W.C., Peterson, R.N., Chanyotha, S., Wattayakorn, G., Ryan, B., 2013. Using high-resolution in situ radon measurements to determine groundwater discharge at a remote location: Tonle Sap Lake, Cambodia. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 97–103. doi:10.1007/s10967-012-1914-8
- Butel, R., Dupuis, H., Bonneton, P., 2002. Spatial variability of waves conditions on the French Aquitanian coast using in-situ data. *Journal of Coastal Research* 36, 96–108.

C

- Cable, J.E., Bugna, G.C., Burnett, W.C., Chanton, J.P., 1996. Application of ²²²Rn and CH₄ for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnol. Oceanogr.* 41, 1347–1353. doi:10.4319/lo.1996.41.6.1347
- Cael, B.B., Heathcote, A.J., Seekell, D.A., 2016. The Volume and Mean Depth of Earth's Lakes. *Geophys. Res. Lett.*
- Cael, B.B., Seekell, D.A., 2016. The size-distribution of Earth's lakes. *Sci. Rep.* 6. doi:10.1038/srep29633
- Caetano, M., Vale, C., 2002. Retention of arsenic and phosphorus in iron-rich concretions of Tagus salt marshes. *Mar. Chem., 6th International Symposium on Model Estuaries* 79, 261–271. doi:10.1016/S0304-4203(02)00068-3
- Cai, W.-J., Reimers, C.E., Shaw, T., 1995. Microelectrode studies of organic carbon degradation and calcite dissolution at a California Continental rise site. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 497–511. doi:10.1016/0016-7037(95)00316-R
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Bottrell, S.H., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am. J. Sci.* 292, 659–683.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J.W., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3867–3883.
- Canredon, A., Anschutz, P., Buquet, D., Charbonnier, C., Amouroux, D., Tessier, E., Schäfer, J., Maur-Brachet, R. (2016). Le mercure dans les grands lacs aquitains. *Oral. 25ème Réunion des Sciences de la Terre, Caen, 24-28 Octobre 2016.*
- Canton, M., Anschutz, P., Coyne, 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. doi:10.1007/s10533-010-9558-7
- Canton, M., Anschutz, P., Naudet, V., Molnar, N., Mouret, A., Franceschi, M., Naessens, F., Poirier, D., 2010. Impact of solid waste disposal on nutrient dynamics in a sandy catchment. *J. Contamin. Hydrol.* 116(1-4), 1–15
- Carignan, R., Planas, D., Vis, C., 2000. Planktonic production and respiration in oligotrophic Shield lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45, 189–199. doi:10.4319/lo.2000.45.1.0189
- Castelle, S., 2008. Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio-estuarien Girondin. Thèse. Université de Bordeaux 1.
- 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.
- Castelle, B., Marieu, V., Bujan, S., Ferreira, S., Parisot, J.P., Capo, S., Sénéchal, N., Chouzenoux, T., 2014. Equilibrium shoreline modeling of a high-energy meso-macrotidal multiple-barred beach. *Marine Geology* 347, 85–94.
- Cejudo, F.J., Delatorre, A., Panque, A., 1984. Shortterm ammonium inhibition of nitrogen fixation in *Azotobacter*. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 123, 431–437. doi:10.1016/0006-291X(84)90248-1

- Cellamare, M., 2009. Évaluation de l'état écologique des plans d'eau aquitains à partir des communautés de producteurs primaires. Thèse, Université Bordeaux I.
- Cellamare, M., Morin, S., Coste, M., Haury, J., 2012. Ecological assessment of French Atlantic lakes based on phytoplankton, phytobenthos and macrophytes. *Environ. Monit. Assessm.* 184, 4685–4708. doi:10.1007/s10661-011-2295-0
- Cellamare, M., Pinto, P. de T., Leitão, M., Coste, M., Boutry, S., Haury, J., 2012. Using functional approaches to study phytoplankton communities in a temperate region exposed to tropical species dispersal. *Hydrobiologia* 702, 267–282. doi:10.1007/s10750-012-1330-7
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J.A.Y., Bowman, J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3403–3405.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2006. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Mar. Chem.* 100, 39–52. doi:10.1016/j.marchem.2005.09.007
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J., Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.* 80, 41–59. doi:10.1016/S0304-4203(02)00097-X
- Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2993–3003.
- Chaillou, G., Schäfer, J., Blanc, G., Anschutz, P., 2008. Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidites. *Mar. Geol.* 254, 171–179. doi:10.1016/j.margeo.2008.06.002
- Chapin, D.M., Bliss, L.C., Bledsoe, L.J., 1991. Environmental regulation of nitrogen fixation in a high arctic lowland ecosystem. *Can. J. Bot.* 69, 2744–2755.
- Charbonnier, C., Anschutz, P., Deflandre, B., Poirier, D., Bujan, S., Lacroart, P., 2013a. Influence of physical forcing on pore water properties of a tidal sandy beach (Truc Vert, Aquitaine, France). *Coastal Dynamics* 33.
- Charbonnier, C., Anschutz, P., Poirier, D., Bujan, S., Lacroart, P., 2013b. Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. *Marine Chemistry* 155, 10–21.
- Charette, M.A., Sholkovitz, E.R., 2002. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophysical Research Letters* 29.
- Charette, M. A., E. R. Sholkovitz, C. M. Hansel, 2005. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 2095–2109.
- Charette, M.A., Sholkovitz, E.R., 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 811–826.
- Chassagne, R.L., Lacroart, P., Beaugendre, H., Capo, S., Parisot, J.P., Anschutz, P., 2012. Silicic acid flux to the ocean from tidal permeable sediments: A modelling study. *Computers and Geosciences* 43, 52–62.
- Cheng, A.H.D., Ouazar, D., 2003. Coastal aquifer management: monitoring, modelling & case studies, Lewis Publishers, 280 p.
- Cherkauer, D.S., Nader, D.C., 1989. Distribution of groundwater seepage to large surface-water bodies: The effect of hydraulic heterogeneities. *J. Hydrol.* 109, 151–165. doi:10.1016/0022-1694(89)90012-7
- Chester, R., Hughes, M.J., 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* 2, 249–262. doi:10.1016/0009-2541(67)90025-3
- Chmiel, H.E., Kocic, J., Denfeld, B.A., Einarsdóttir, K., Wallin, M.B., Koehler, B., Isidorova, A., Bastviken, D., Ferland, M.-È., Sobek, S., 2016. The role of sediments in the carbon budget of a small boreal lake: Role of Sediments in Lake C Budget. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1814–1825. doi:10.1002/lno.10336
- Chouteau, M.C., Labiau, M., Taviau, C., Chapuis, R., Chou, C.T.K., 2012. ERT Monitoring of Tide-induced Water Flow in a Shallow Beach Aquifer. Near Surface Geoscience 2012 – 18th European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics, Paris, France, 3-5 September 2012.
- Christensen, P.B., Glud, R.N., Dalsgaard, T., Gillespie, P., 2003. Impacts of longline mussel farming on oxygen and nitrogen dynamics and biological communities of coastal sediments. *Aquaculture* 218, 567–588.
- Cicerone, R.J., Oremland, R.S., 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Glob. Biogeochem. Cycles* 2, 299–327. doi:10.1029/GB002i004p00299
- Ciutat, A., Anschutz, P., Gerino, M., Boudou, A., 2005. Effects of bioturbation on cadmium transfer and distribution into freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 1048–1058. doi:10.1897/04-374R.1
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press.
- Clarkson, T.W., Magos, L., 2006. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 36, 609–662. doi:10.1080/10408440600845619
- Clemens, S.D.F., 2011. Spéciation du mercure dans les produits de la pêche par double dilution isotopique et chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse à plasma induit (GC-ICP-MS) (phdthesis). AgroParisTech.
- Clement, B., Aidoud, A., 2009. Resistance against eutrophication based on 40-year diachronic study (1966-2006) on marginal wetlands of oligotrophic shallow lakes in south-west of France.
- Cloern, J.E., 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 210, 223–253.
- Cole, J.J., Likens, G.E., Strayer, D.L., 1982. Photosynthetically produced dissolved organic carbon: An important carbon source for planktonic bacterial. *Limnol. Oceanogr.* 27, 1080–1090. doi:10.4319/lno.1982.27.6.1080
- Cole, J.J., Pace, M.L., Carpenter, S.R., Kitchell, J.F., 2000. Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1718–1730. doi:10.4319/lno.2000.45.8.1718
- 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, 172–185. doi:10.1007/s10021-006-9013-8
- Collienne, R.H., 1983. Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 28, 83–100.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S., Havens, K.E., Lancelot, C., Likens, G.E., 2009. Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus.
- Conley, D.J., Stålnacke, P., Pitkänen, H., Wilander, A., 2000. The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1850–1853. doi:10.4319/lno.2000.45.8.1850
- Cook, P.G., Favreau, G., Dighton, J.C., Tickell, S., 2003. Determining natural groundwater influx to a tropical river using radon, chlorofluorocarbons and ionic environmental tracers. *J. Hydrol.* 277, 74–88. doi:10.1016/S0022-1694(03)00087-8
- Cook, P.L.M., Aldridge, K.T., Lamontagne, S., Brookes, J.D., 2010. Retention of nitrogen, phosphorus and silicon in a large semi-arid riverine lake system. *Biogeochemistry* 99, 49–63. doi:10.1007/s10533-009-9389-6
- Cook, R.B., Kelly, C.A., Schindler, D.W., Turner, M.A., 1986. Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake. *Limnol. Oceanogr.* 31, 134–148.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Martin, A.B., Fulmer, D.G., Hyde, J.B., Schriever, G.D., 1993. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes, in: Boers, P.C.M., Cappenberg, T.E., Raaphorst, W. van (Eds.), *Proceedings of the Third International Workshop on Phosphorus in Sediments, Developments in Hydrobiology*. Springer Netherlands, pp. 323–335. doi:10.1007/978-94-011-1598-8_41
- Cooper, S.R., Brush, G.S., 1993. Historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries* 16, 617–626.
- Copin-Montégut, G., 1996. *Chimie de l'eau de mer*. Institut océanographique.
- Coppens, J., Özen, A., Tavşanoğlu, Ü.N., Erdoğan, Ş., Levi, E.E., Yozgatlıgil, C., Jeppesen, E., Beklioglu, M., 2016. Impact of alternating wet and dry periods on long-term seasonal

- phosphorus and nitrogen budgets of two shallow Mediterranean lakes. *Sci. Total Environ.* 563–564, 456–467. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.028
- Corbett, D.R., Burnett, W.C., Cable, P.H., Clark, S.B., 1997. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. *J. Hydrol.* 203, 209–227. doi:10.1016/S0022-1694(97)00103-0
- Corbier, P., Karnay, G., avec la collaboration de Bourguin, B., Saltel, M., 2010. Gestion des eaux souterraines en région Aquitaine – Reconnaissance des potentialités aquifères du Moi-Plio-Quaternaire des Landes de Gascogne et du Médoc en relation avec les SAGE – Module 7 – Année 1 – BRGM/RP-57813-FR, 187 pages, 36 figures, 6 annexes.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J.J., Smit, A.L., 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere, The Phosphorus Cycle* 84, 747–758. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.02.032
- Correll, D.L., 1998. The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. *J. Environ. Qual.* 27, 261. doi:10.2134/jeq1998.00472425002700020004x
- Cossa, D., Ficht, A., 1999. La dynamique du mercure. Editions Quae.
- Cossa, D., Thibaud, Y., Roméo, M., Gnassia-Barelli, M., 1990. Le mercure en milieu marin : biogéochimie et écotoxicologie = Mercury in the marine environment : biogeochemistry and ecotoxicology. *Rapp. Sci. Tech. IFREMER.*
- Creel, L., 2003. Ripple effects: population and coastal regions, Population Reference Bureau, Making the Link, 1–8.
- Cross, P.M., Rigler, F.H., 1983. Phosphorus and iron retention in sediments measured by mass budget calculations and directly. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40, 1589–1597.
- Crowe, A.S., Meek, G.A., 2009. Groundwater conditions beneath beaches of Lake Huron, Ontario, Canada. *Aquat. Ecosyst. Health Manag.* 12, 444–455. doi:10.1080/14634980903354825
- Currie, L.A., 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 40, 586–593.
- D**
- Dahlin, T., Loke, M.H., 1997. Quasi-3D resistivity imaging: mapping of 3D structures using two dimensional DC resistivity techniques, Proceedings of the 3rd Environmental and Engineering Geophysics Meeting, Aarhus, Denmark, Expanded Abstracts, 143–146.
- Dahlin, T., Zhou, B., 2004. A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophysical Prospecting* 52, 379–398.
- Dalsgaard, T., Canfield, D.E., Petersen, J., Thamdrup, B., Acuña-González, J., 2003. N₂ production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nature* 422, 606–608. doi:10.1038/nature01526
- Darcy, H., 1856. Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application... Victor Dalmont.
- Dauwe, B., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., 2001. Effect of oxygen on the degradability of organic matter in subtidal and intertidal sediments of the North Sea area. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*
- Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Sci. Rev.* 34, 119–163. doi:10.1016/0012-8252(93)90029-7
- Davison, W., Seed, G., 1983. The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 67–79. doi:10.1016/0016-7037(83)90091-1
- De Groot-Hedlin, C., Constable, S., 1990. Occam's inversion to generate smooth, two dimensional models from magnetotelluric data. *Geophysics* 55, 1613–1624.
- De Junet, A., Abril, G., Guérin, F., Billy, I., de Wit, R., 2009. A multi-tracers analysis of sources and transfers of particulate organic matter in a tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). *River Res. Appl.* 25, 253–271. doi:10.1002/rra.1152
- De Wit, R., Stal, L.J., Lomstein, B.A., Herbert, R.A., Van Gemerden, H., Viaroli, P., Cecherelli, V.U., Rodriguez-Valera, F., Bartoli, M., Giordani, G., Azzoni, R., Schaub, B., Welsh, D.T., Donnelly, A., Cifuentes, A., Anton, J., Finster, K., Nielsen, L.B., Pedersen, A.G.U., Neubauer, A.T., Colangelo, M.A., Heijs, S.K., 2001. Robust: The role of buffering capacities in stabilising coastal lagoon ecosystems. *Cont. Shelf Res.* 21(18-19), 2021–2041. doi:10.1016/S0278-4343(01)00040-1
- Deborde, J., Abril, G., Mouret, A., Jézéquel, D., Thouzeau, G., Clavier, J., Bachelet, G., Anschutz, P., 2008. Effects of seasonal dynamics in a *Zostera noltii* meadow on phosphorus and iron cycles in a tidal mudflat (Arcachon Bay, France). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 355, 59–71.
- Deborde, J., Anschutz, P., Chaillou, G., Etcheber, H., Commarieu, M.-V., Lecroart, P., Abril, G., 2007. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: Example of the Gironde estuary (France). *Limnol. Oceanogr.* 52, 862–872. doi:10.4319/lo.2007.52.2.0862
- Deborde, J., Anschutz, P., Auby, I., Glé, C., Commarieu, M.V., Maurer, D., Lecroart, P., Abril, G., 2008. Role of tidal pumping on nutrient cycling in a temperate lagoon (Arcachon Bay, France). *Mar. Chem.* 109(1-2), 98–114.
- Decloitre, F., 1998. La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure, en France, in: Cahiers de Nutrition et de Diététique. Presented at the Journée Annuelle de Nutrition et de Diététique, Masson, pp. 167–175.
- Deflandre, B., 2001. Hétérogénéité Biogéochimique Des Sédiments Marins Côtiers: Des Micro-environnements Sédimentaires Aux Sédiments Du Fjord Du Saguenay. Université du Québec à Rimouski.
- Deflandre, B., Duchêne, J.-C., 2010. PRO2FLUX – A software program for profile quantification and diffusive O₂ flux calculations. *Environ. Model. Softw.*, Thematic issue on Sensors and the Environment – Modelling & ICT challenges 25, 1059–1061. doi:10.1016/j.envsoft.2009.10.015
- Deirmendjian, L., 2016. Transfert de carbone le long du continuum végétation-sol-nappe-rivière-atmosphère dans le bassin versant de la Leyre. Thèse, Université Bordeaux.
- Del Giorgio, P.A., Cole, J.J., Caraco, N.F., Peters, R.H., 1999. Linking Planktonic Biomass and Metabolism to Net Gas Fluxes in Northern Temperate Lakes. *Ecology* 80, 1422–1431. doi:10.1890/0012-9658(1999)080[1422:LPBAMT]2.0.CO;2
- Delgard, M.L., Deflandre, B., Kochoni, E., Avaro, J., Cesbron, F., Bichon, S., Poirier, D., Anschutz, P., 2016. Biogeochemistry of dissolved inorganic carbon and nutrients in seagrass (*Zostera noltii*) sediments at high and low biomass. *Estuar. Coast. Shelf Sci., Special Issue: Functioning and dysfunctioning of Marine and Brackish Ecosystems* 179, 12–22. doi:10.1016/j.ecss.2016.01.012
- Demars, B.O.L., Edwards, A.C., 2007. Tissue nutrient concentrations in freshwater aquatic macrophytes: high inter-taxon differences and low phenotypic response to nutrient supply. *Freshw. Biol.* 52, 2073–2086.
- Descarpentries, M. (1966), Contribution à l'étude de la conductivité et de la polarisation complexe dans les milieux hétérogènes, Sable-argile-eau. Institut Français du Pétrole.
- Desrosiers, M., Planas, D., Mucci, A., 2006. Mercury Methylation in the Epilithon of Boreal Shield Aquatic Ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1540–1546. doi:10.1021/es0508828
- Dijkstra, N., Slomp, C.P., Behrends, T., others, 2016. Vivianite is a key sink for phosphorus in sediments of the Landsort Deep, an intermittently anoxic deep basin in the Baltic Sea. *Chem. Geol.* 438, 58–72.
- Dey, A., Mayer, W.H., Morrison, H.F., Dolan, W.M., 1975. Electricfield response of two-dimensional inhomogeneities to unipolar and bipolar configurations. *Geophysics* 40, 630–640.
- Dey, A., Morrison, H.F., 1979. Resistivity modeling for arbitrary shaped three-dimensional structures. *Geophysics* 44, 753–780.
- Dillon, P.J., Evans, H.E., 1993. A comparison of phosphorus retention in lakes determined from mass balance and sediment core calculations. *Water Res.* 27, 659–668. doi:10.1016/0043-1354(93)90176-I
- Dillon, P.J., Evans, H.E., Girard, R., 1997. Hypolimnetic alkalinity generation in two dilute, oligotrophic lakes in Ontario, Canada, in: The Interactions Between Sediments and Water. Springer, pp. 373–380.
- Dillon, P.J., Rigler, F.H., 1974. The phosphorus-chlorophyll relationship in lakes. *Limnol. Ocean.* 19, 767–773.

- Dimova, N.T., Burnett, W.C., 2011. Evaluation of groundwater discharge into small lakes based on the temporal distribution of radon-222. *Limnol. Oceanogr.* 56, 486–494.
- Dimova, N.T., Burnett, W.C., Chanton, J.P., Corbett, J.E., 2013. Application of radon-222 to investigate groundwater discharge into small shallow lakes. *J. Hydrol.* 486, 112–122. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.01.043
- Dimova, N.T., Swarzenski, P.W., Dulaiova, H., Glenn, C.R., 2012. Utilizing multichannel electrical resistivity methods to examine the dynamics of the fresh water-seawater interface in two Hawaiian groundwater systems. *Journal of Geophysical Research* 117.
- Dong, L.F., Sobey, M.N., Smith, C.J., Rusmana, I., Phillips, W., Stott, A., Osborn, A.M., Nedwell, D.B., 2011. Dissimilatory reduction of nitrate to ammonium, not denitrification or anammox, dominates benthic nitrate reduction in tropical estuaries. *Limnol. Oceanogr.* 56, 279–291. doi:10.4319/lo.2011.56.1.0279
- Dorioz, J.M., Cassell, E.A., Orand, A., Eisenman, K.G., 1998. Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed. *Hydrol. Process.* 12, 285–309.
- Dorioz, J.M., Pilleboue, E., Ferhi, A., 1989. Dynamique du phosphore dans les bassins versants: Importance des phénomènes de rétention dans les sédiments. *Water Res.* 23, 147–158. doi:10.1016/0043-1354(89)90038-9
- Downing, J.A., Osenberg, C.W., Sarnelle, O., 1999. Meta-Analysis of Marine Nutrient-Enrichment Experiments: Variation in the Magnitude of Nutrient Limitation. *Ecology* 80, 1157–1167. doi:10.1890/0012-9658(1999)080[1157:MAOMNE]2.0.CO;2
- Downing, J.A., Prairie, Y.T., Cole, J.J., Duarte, C.M., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., McDowell, W.H., Kortelainen, P., Caraco, N.F., Melack, J.M., others, 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnol. Oceanogr.* 51, 2388–2397.
- Downing, J.A., Watson, S.B., McCauley, E., 2001. Predicting cyanobacteria dominance in lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 58, 1905–1908.
- Doyle, R.D., Fisher, T.R., 1994. Nitrogen fixation by periphyton and plankton on the Amazon floodplain at Lake Calado. *Biogeochemistry* 26, 41–66. doi:10.1007/BF02180403
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ., Thematic Papers: Selected papers from the 2007 Wetland Pollutant Dynamics and Control Symposium* 407, 3972–3985. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.025
- Dubreuilh, J., Capdeville, J.P., Farjanel, G., Karnay, G., Platel, J.P., Simon-Coignon, R., 1995. Dynamique d'un comblement continental néogène et quaternaire: l'exemple du bassin d'Aquitaine. *Géologie Fr.* 4, 3–26.
- Duc, N.T., Crill, P., Bastviken, D., 2010. Implications of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments. *Biogeochemistry* 100, 185–196. doi:10.1007/s10533-010-9415-8
- Duchauffour, P., 1960. 1960-Précis de Pédologie. Paris. Masson.-1961-Données nouvelles sur la classification des sols. *Ann. Ec. Nat. Eaux et Forêts.*
- Dugan, H.A., Gleeson, T., Lamoureux, S.F., Novakowski, K., 2012. Tracing groundwater discharge in a High Arctic lake using radon-222. *Environ. Earth Sci.* 66, 1385–1392. doi:10.1007/s12665-011-1348-6
- Dulong, J., Delarche, A., 1990 - Impacts du défrichement sur l'environnement dans le massif forestier des Landes de Gascogne. *Rapport GERE A, Université Bordeaux I*, 103 p.
- Dunne, E.J., Reddy, K.R., Carton, O.T., 2005. *Nutrient Management in Agricultural Watersheds: A Wetlands Solution.* Wageningen Academic Pub.
- Durrige, 2015. *User Manual, Rad7 Radon Detector.*
- Dussart, B., 1966. *Limnologie: l'étude des eaux continentales.*
- Dutarte, A., 1984. *Données préliminaires sur les macrophytes immergées du lac de Biscarosse-Cazaux-Sanguinet (Aquitaine).* MyScienceWork.
- E**
- EGIS EAU, 2014. *Maîtrise d'œuvre pour une gestion équilibrée de la ressource en eau des milieux aquatiques des Lacs Médocains - Phase 1 : Etat des lieux et diagnostic.* Juin 2014.
- Einsele, W., 1936. Über die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See. *Arch Hydrobiol* 29, 664–686.
- Ekblad, A., Nyberg, G., Högborg, P., 2002. 13C-discrimination during microbial respiration of added C3-, C4- and 13C-labelled sugars to a C3-forest soil. *Oecologia* 131, 245–249. doi:10.1007/s00442-002-0869-9
- El-Gamal, A.A., Peterson, R.N., Burnett, W.C., 2012. Detecting Freshwater Inputs via Groundwater Discharge to Marina Lagoon, Mediterranean Coast, Egypt. *Estuaries Coasts* 35, 1486–1499. doi:10.1007/s12237-012-9539-2
- Elser, J.J., Bracken, M.E.S., Cleland, E.E., Gruner, D.S., Harpole, W.S., Hillebrand, H., Ngai, J.T., Seabloom, E.W., Shurin, J.B., Smith, J.E., 2007. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecol. Lett.* 10, 1135–1142. doi:10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x
- Elser, J.J., Fagan, W.F., Denno, R.F., Dobberfuhl, D.R., Folarin, A., Huberty, A., Interlandi, S., Kilham, S.S., McCauley, E., Schulz, K.L., Siemann, E.H., Sterner, R.W., 2000. Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs. *Nature* 408, 578–580. doi:10.1038/35046058
- Elser, J.J., Marzolf, E.R., Goldman, C.R., 1990. Phosphorus and Nitrogen Limitation of Phytoplankton Growth in the Freshwaters of North America: A Review and Critique of Experimental Enrichments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 47, 1468–1477. doi:10.1139/f90-165
- Emerson, S., Bender, M., 1981. Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep-sea: calcium carbonate preservation. *J. Mar. Res.*
- Emerson, S., Hedges, J., 2003. *Sediment Diagenesis and Benthic Flux.* Treatise Geochem. 6, 625.
- Emmenegger, L., King, D.W., Sigg, L., Sulzberger, B., 1998. Oxidation Kinetics of Fe(II) in a Eutrophic Swiss Lake. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2990–2996. doi:10.1021/es980207g
- Emrich, K., Ehhalt, D.H., Vogel, J.C., 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* 8, 363–371.
- Etcheber, H., Relexans, J.-C., Béliard, M., Weber, O., Buscail, R., Heussner, S., 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 2249–2288. doi:10.1016/S0967-0645(99)00062-4
- Etcheber, H., Taillez, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., Commarieu, M.-V., 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia* 588, 245–259. doi:10.1007/s10750-007-0667-9
- F**
- Fagerbakke, K.M., Haldal, M., Norland, S., 1996. Content of carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and phosphorus in native aquatic and cultured bacteria. *Aquat. Microb. Ecol.* 10, 15–27. doi:10.3354/ame010015
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 40, 503–537.
- Féniès, H., Lericolais, G., 2005. Architecture interne d'une vallée incisée sur une côte à forte énergie de houle et de marée (Vallée de la Leyre, côte aquitaine, France). *C. R. Geoscience* 337.
- Fernandes, S.O., Javanaud, C., Aigle, A., Michotey, V.D., Guasco, S., Deborde, J., Deflandre, B., Anschutz, P., Bonin, P.C., 2015. Anaerobic nitrification-denitrification mediated by Mn-oxides in meso-tidal sediments: Implications for N2 and N2O production. *J. Mar. Syst.* 144, 1–8. doi:10.1016/j.jmarsys.2014.11.011
- Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C., Cossa, D., 2010. In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. *Appl. Geochem.* 25, 984–995. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.04.005
- Filippelli, G.M., 2011. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: the deep time perspective. *Chemosphere* 84, 759–766.
- Filippelli, G.M., 2008. The global phosphorus cycle: past, present, and future. *Elements* 4, 89–95.

- Finlay, J.C., 2003. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed. *Biogeochemistry* 62, 231–252. doi:10.1023/A:1021183023963
- Fisher, J., Acreman, M.C., 2004. Wetland nutrient removal: a review of the evidence. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 8, 673–685.
- Fitzgerald, W.F., Clarkson, T.W., 1991. Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. *Environ. Health Perspect.* 96, 159–166.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2005. Geochemistry of Mercury in the Environment. *Environ. Geochem.* 9, 107.
- Fitzgerald, W.F., Mason, R.P., 1997. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. *Met. Ions Biol. Syst.* 34, 53–111.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C., 2006. Mercury Methylation from Unexpected Sources: Molybdate-Inhibited Freshwater Sediments and an Iron-Reducing Bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 457–464. doi:10.1128/AEM.72.1.457-464.2006
- Foucher, D., 2002. Géochimie du mercure dans des sédiments estuariens et côtiers : cas de la Seine (France) et de la baie de Kaštela (Croatie). Thèse, Université Lille 1.
- Francoeur, S.N., 2001. Meta-analysis of lotic nutrient amendment experiments: detecting and quantifying subtle responses. *J. North Am. Benthol. Soc.* 20, 358–368. doi:10.2307/1468034
- Frankignoulle, M., Borges, A.V., 2001. Direct and Indirect pCO₂ Measurements in a Wide Range of pCO₂ and Salinity Values (The Scheldt Estuary). *Aquat. Geochem.* 7, 267–273. doi:10.1023/A:1015251010481
- Frape, S.K., Patterson, R.J., 1981. Chemistry of interstitial water and bottom sediments as indicators of seepage patterns in Perch Lake, Chalk River, Ontario. *Limnol Ocean.* 26, 500–517.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090. doi:10.1016/0016-7037(79)90095-4
- Frossard, E., Brossard, M., Hedley, M.J., Metherell, A., 1995. Reactions controlling the cycling of P in soils. In “Phosphorus in the global environment”. (Ed. H Tiessen) pp. 107–137. Wiley: Chichester, UK.
- Fry, B., Sherr, E.B., 1989. $\delta^{13}\text{C}$ Measurements as Indicators of Carbon Flow in Marine and Freshwater Ecosystems, in: Rundel, P.W., Ehleringer, J.R., Nagy, K.A. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecological Research*, Ecological Studies. Springer New York, pp. 196–229. doi:10.1007/978-1-4612-3498-2_12
- ### G
- Gaedke, U., 1998. The response of the pelagic food web to re-oligotrophication of a large and deep lake (L. Constance): Evidence for scale-dependent hierarchical patterns?(with 2 figures and 2 tables). *Ergeb. Limnol.* 317–334.
- Galharet, P., Pelissier-Hermite, G., 1988. Le lac de Parentis-Biscarosse (40) : étude hydrogéologique détaillée du régime du lac et de son bassin versant = The Parentis-Biscarosse lake (40) : hydrogeological study of the balance of the lake and its catchment [WWW Document]. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=7120408> (accessed 6.27.16).
- Galloway, J.N., 2003 The Global Nitrogen Cycle. In: Elsevier (ed) *Treatise on Geochemistry*. p 557-583
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R., Vöosmarty, C.J., 2004. Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future. *Biogeochemistry* 70, 153–226. doi:10.1007/s10533-004-0370-0
- Gambrell, R.P., 1994. Trace and Toxic Metals in Wetlands—A Review. *J. Environ. Qual.* 23, 883–891. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300050005x
- Garcia-Gil, L.J., Golterman, H.L., 1993. Kinetics of FeS-mediated denitrification in sediments from the Camargue (Rhône delta, southern France). *FEMS Microbiol. Ecol.* 13, 85–91. doi:10.1111/j.1574-6941.1993.tb00054.x
- Gardaix, J., 2012a. Qualité des eaux des lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau – Etude des paramètres azote et phosphore – Données scientifiques et bibliographiques, Rapport de Post-doctorat, université de Bordeaux 3.
- Gardaix, J., 2012b. Qualité des eaux des lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau – Etude des paramètres azote et phosphore – Résultats d’analyses, Rapport de Post-doctorat, université de Bordeaux 3.
- Geider, R., Roche, J.L., 2002. Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. *Eur. J. Phycol.* 37, 1–17. doi:10.1017/S0967026201003456
- Genereux, D., Bandopadhyay, I., 2001. Numerical investigation of lake bed seepage patterns: effects of porous medium and lake properties. *J. Hydrol.* 241, 286–303. doi:10.1016/S0022-1694(00)00380-2
- Gentès, S., 2012. Les microorganismes colonisant les racines de plantes aquatiques dans les écosystèmes landais : diversité et risques liés à la méthylation du mercure. Thèse, Université Pau et Pays de l’Adour.
- Gentès, S., Maury-Brachet, R., Guyoneaud, R., Monperrus, M., André, J.-M., Davail, S., Legeay, A., 2013a. Mercury bioaccumulation along food webs in temperate aquatic ecosystems colonized by aquatic macrophytes in south western France. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 91, 180–187.
- Gentès, S., Monperrus, M., Legeay, A., Maury-Brachet, R., Davail, S., André, J.-M., Guyoneaud, R., 2013b. Incidence of invasive macrophytes on methylmercury budget in temperate lakes: Central role of bacterial periphytic communities. *Environ. Pollut.* 172, 116–123. doi:10.1016/j.envpol.2012.08.004
- George, D.G., Hewitt, D.P., 2006. The impact of year-to-year changes in the weather on the dynamics of Daphnia in a thermally stratified lake. *Aquat. Ecol.* 40, 33–47. doi:10.1007/s10452-005-9013-3
- GEOTOMO SOFTWARE (2007), RES2DINV ver. 3.56, Rapid 2-D Resistivity & IP inversion using the least-squares method, Wenner (a,b,g), dipole-dipole, inline pole-pole, pole-dipole, equatorial dipole-dipole, offset pole-dipole, Wenner-Schlumberger, gradient and non-conventional arrays, On land, underwater and cross-borehole surveys, Software Manual, July 2007.
- Gérard, F., Mayer, K.U., Hodson, M.J., Ranger, J., 2008. Modelling the biogeochemical cycle of silicon in soils: Application to a temperate forest ecosystem. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 741–758. doi:10.1016/j.gca.2007.11.010
- GEREA, 1990. Impacts du défrichement sur l’environnement dans le massif forestier des Landes de Gascogne, 103 p.
- Giblin, A.E., Likens, G.E., White, D., Howarth, R.W., 1990. Sulfur storage and alkalinity generation in New England lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 35, 852–869.
- Giles, C.D., Isles, P.D.F., Manley, T., Xu, Y., Druschel, G.K., Schroth, A.W., 2015. The mobility of phosphorus, iron, and manganese through the sediment–water continuum of a shallow eutrophic freshwater lake under stratified and mixed water-column conditions. *Biogeochemistry* 127, 15–34. doi:10.1007/s10533-015-0144-x
- Gilfedder, B.S., Frei, S., Hofmann, H., Cartwright, I., 2015. Groundwater discharge to wetlands driven by storm and flood events: Quantification using continuous Radon-222 and electrical conductivity measurements and dynamic mass-balance modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 165, 161–177. doi:10.1016/j.gca.2015.05.037
- Gillikin, D.P., Bouillon, S., 2007. Determination of $\delta^{18}\text{O}$ of water and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon using a simple modification of an elemental analyser-isotope ratio mass spectrometer: an evaluation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21, 1475–1478. doi:10.1002/rcm.2968
- Gilmour, C.C., Henry, E.A., 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut., Environmental Acidification and Metals* 71, 131–169. doi:10.1016/0269-7491(91)90031-Q
- Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Ederington, M.C., Bell, J.T., Gill, G.A., Stordal, M.C., 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry* 40, 327–345. doi:10.1023/A:1005972708616
- Giroux, P., 1999. Etude préalable à une démarche de gestion intégrée sur le bassin versant des lacs médocains. Rapport SAGE05005-EtudePrelable.

- Gleeson, T., Novakowski, K., Cook, P.G., Kyser, T.K., 2009. Constraining groundwater discharge in a large watershed: Integrated isotopic, hydraulic, and thermal data from the Canadian shield. *Water Resour. Res.* 45, W08402. doi:10.1029/2008WR007622
- Goes, B.J.M., Oude Essink, G.H.P., Vernes, R.W., Sergi, F., 2009. Estimating the depth of fresh and brackish groundwater in a predominantly saline region using geophysical and hydrological methods, Zeeland, the Netherlands. *Near Surface Geophysics*, 401-412.
- Gomez, E., Millet, B., Picot, B., 1998. Accumulation des sels nutritifs dans un sédiment lagunaire et environnement hydrodynamique. *Oceanol. Acta* 21, 805-817.
- Gourdon-Platel, N., 2001. Minerais de fer des Landes de Gascogne : garluches et autres grès ferrugineux. In : « Ressources minérales du sol et du sous-sol des Landes de Gascogne », actes du colloque de Brocas (mars 2000), PNR Landes de Gascogne édit., 89-104.
- Govind, A., Cowling, S., Kumari, J., Rajan, N., Al-Yaari, A., 2014. Distributed modeling of ecohydrological processes at high spatial resolution over a landscape having patches of managed forest stands and crop fields in SW Europe. *Ecol. Model.* 297, 126-140.
- Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* 77, 661-671.
- Grangeon, T., 2012. Etude multi-échelle de la granulométrie des particules fines générées par érosion hydrique : apports pour la modélisation. Grenoble.
- Grannemann, N.G., Hunt, R.J., Nicholas, J.R., Reilly, T.E., Winter, T.C., 2000. The importance of ground water in the Great Lakes. USGS Water Resour. Investig.
- Guildford, S.J., Hecky, R.E., 2000. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship? *Limnol. Oceanogr.* 45, 1213-1223. doi:10.4319/lo.2000.45.6.1213
- Gunnarsson, I., Arnorsson, S., 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H_4SiO_4 in the range of 0° to 350°C at Psat. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64(13), 2295-2307. doi:10.1016/S0016-7037(99)00426-3
- Guo, W., Langevin, C.D., 2002. User's guide to SEAWAT: a computer program for simulation of three-dimensional variable-density ground-water flow, U.S. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 6, Chapter A7, Tallahassee, Florida, USA.
- Gupta, S.K., Chen, K.Y., 1975. Partitioning of Trace Metals in Selective Chemical Fractions of Nearshore Sediments. *Environ. Lett.* 10, 129-158. doi:10.1080/00139307509435816
- Guzman, G., Alcantara, E., Barron, V., Torrent, J., 1994. Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite. *Plant Soil* 159, 219-225. doi:10.1007/BF00009284
- H**
- Hacini Y., Chapellier D., 2004. Détermination des paramètres hydrauliques en forage à l'aide des diagraphies du fluide. Cas du site test de Kappelen (BE), Suisse. Proceeding of 2nd Swiss Geosciences Meeting. Lausanne, Suisse.
- Halemejkó, G.Z., Chrost, R.J., 1984. The role of phosphatases in phosphorus mineralization during decomposition of lake phytoplankton blooms. *Arch. Hydrobiol. Stuttgart.* 101, 489-502.
- Hales, B., Emerson, S., Archer, D., 1994. Respiration and dissolution in the sediments of the western North Atlantic: estimates from models of in situ microelectrode measurements of porewater oxygen and pH. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 41, 695-719. doi:10.1016/0967-0637(94)90050-7
- Hall, P. O. J., Aller, R.C., 1992. Rapid, small-volume, flow injection analysis for SCO_2 and NH_4^+ in marine and freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1113-1119. doi:10.4319/lo.1992.37.5.1113
- Han, W.X., Fang, J.Y., Reich, P.B., Ian Woodward, F., Wang, Z.H., 2011. Biogeography and variability of eleven mineral elements in plant leaves across gradients of climate, soil and plant functional type in China. *Ecol. Lett.* 14, 788-796. doi:10.1111/j.1461-0248.2011.01641.x
- Hans Wedepohl, K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232. doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2
- Hanson, P.C., Bade, D.L., Carpenter, S.R., Kratz, T.K., 2003. Lake metabolism: Relationships with dissolved organic carbon and phosphorus. *Limnol. Oceanogr.* 48, 1112-1119. doi:10.4319/lo.2003.48.3.1112
- Hanson, P.C., Pollard, A.I., Bade, D.L., Predick, K., Carpenter, S.R., Foley, J.A., 2004. A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes. *Glob. Change Biol.* 10, 1285-1298. doi:10.1111/j.1529-8817.2003.00805.x
- Hargreaves, J.A., 1998. Nitrogen biogeochemistry of aquaculture ponds. *Aquaculture* 166, 181-212.
- Haroon, M.F., Hu, S., Shi, Y., Imelfort, M., Keller, J., Hugenholtz, P., Yuan, Z., Tyson, G.W., 2013. Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage. *Nature* 500, 567-570. doi:10.1038/nature12375
- Harrison, J.A., Frings, P.J., Beusen, A.H.W., Conley, D.J., McCrackin, M.L., 2012. Global importance, patterns, and controls of dissolved silica retention in lakes and reservoirs. *Glob. Biogeochem. Cycles* 26(20), GB2036. doi:10.1029/2011GB004228
- Hartikainen, H., Pitkänen, M., Kairesalo, T., Tuominen, L., 1996. Co-occurrence and potential chemical competition of phosphorus and silicon in lake sediment. *Water Res.* 30(10), 2472-2478.
- Hasler, A.D., 1947. Eutrophication of Lakes by Domestic Drainage. *Ecology* 28, 383-395. doi:10.2307/1931228
- Hauck, R.D., 1984. Atmospheric Nitrogen. Chemistry, Nitrification, Denitrification, and their Interrelationships, in: *The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles*, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 105-125. doi:10.1007/978-3-540-38829-6_5
- Heathwaite, A.L., Dils, R.M., Liu, S., Carvalho, L., Brazier, R.E., Pope, L., Hughes, M., Phillips, G., May, L., 2005. A tiered risk-based approach for predicting diffuse and point source phosphorus losses in agricultural areas. *Sci. Total Environ., Linking Landscape Sources of Phosphorus and Sediment to Ecological Impacts in Surface Waters* Haygarth S.I. 344, 225-239. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.02.034
- Hecky, R.E., Hesslein, R.H., 1995. Contributions of Benthic Algae to Lake Food Webs as Revealed by Stable Isotope Analysis. *J. North Am. Benthol. Soc.* 14, 631-653. doi:10.2307/1467546
- Hecky, R.E., Kilham, P., 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnol. Oceanogr.* 33, 796-822.
- Hedin, L.O., Likens, G.E., Postek, K.M., Driscoll, C.T., 1990. A field experiment to test whether organic acids buffer acid deposition. *Nature* 345, 798.
- Heggie, D.T., Skyring, G.W., O'Brien, G.W., Reimers, C., Herczeg, A., Moriarty, D.J.W., Burnett, W.C., Milnes, A.R., 1990. Organic carbon cycling and modern phosphorite formation on the East Australian continental margin: an overview. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 52, 87-117. doi:10.1144/GSL.SP.1990.052.01.07
- Heiss, J.W., Michael, H.A., 2014. Saltwater-freshwater mixing dynamics in a sandy beach aquifer over tidal, spring-neap, and seasonal cycles. *Water Resources Research* 50, 6747-6766.
- Heiss, J.W., Ullman, W.J., Michael, H.A., 2014. Swash zone moisture dynamics and unsaturated infiltration in two sandy beach aquifers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 143, 20-31.
- Herczeg, A.L., Fairbanks, R.G., 1987. Anomalous carbon isotope fractionation between atmospheric CO_2 and dissolved inorganic carbon induced by intense photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 895-899.
- Herrman, K.S., Bouchard, V., Moore, R.H., 2008. Factors affecting denitrification in agricultural headwater streams in Northeast Ohio, USA. *Hydrobiologia* 598, 305-314. doi:10.1007/s10750-007-9164-4
- Herzberg, A., 1901. Die Wasserversorgung einiger Noordseebäder. *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung München* 44, 815-819, 45, 842-844.
- Hessen, D.O., 1992. Dissolved organic carbon in a humic lake: effects on bacterial production and respiration. *Hydrobiologia* 229, 115-123. doi:10.1007/BF00006995

- Hieltjes, A.H.M., Lijklema, L., 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. *J. Environ. Qual.* 9, 405–407. doi:10.2134/jeq1980.00472425000900030015x
- Hinga, K.R., Arthur, M.A., Pilson, M.E., Whitaker, D., 1994. Carbon isotope fractionation by marine phytoplankton in culture: the effects of CO₂ concentration, pH, temperature, and species. *Glob. Biogeochem. Cycles* 8, 91–102.
- Hintelmann, H., Wilken, R.-D., 1995. Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Sci. Total Environ.* 166, 1–10. doi:10.1016/0048-9697(95)04506-V
- Hirota, M., Senga, Y., Seike, Y., Nohara, S., Kunii, H., 2007. Fluxes of carbon dioxide, methane and nitrous oxide in two contrastive fringing zones of coastal lagoon, Lake Nakaumi, Japan. *Chemosphere* 68, 597–603. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.002
- Hoehler, T.M., Alperin, M.J., Albert, D.B., Martens, C.S., 1994. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Glob. Biogeochem. Cycles* 8, 451–463. doi:10.1029/94GB01800
- Hoehn, E., Von Gunten, H.R., 1989. Radon in groundwater: A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. *Water Resour. Res.* 25, 1795–1803. doi:10.1029/WR025i008p01795
- Hollander, D.J., McKenzie, J.A., 1991. CO₂ control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo-pCO₂ barometer. *Geology* 19, 929–932.
- Holman, I.P., Howden, N.J.K., Bellamy, P., Willby, N., Whelan, M.J., Rivas-Casado, M., 2010. An assessment of the risk to surface water ecosystems of groundwater P in the UK and Ireland. *Sci. Total Environ.* 408, 1847–1857. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.11.026
- Holman, I.P., Whelan, M.J., Howden, N.J.K., Bellamy, P.H., Willby, N.J., Rivas-Casado, M., McConvey, P., 2008. Phosphorus in groundwater—an overlooked contributor to eutrophication? *Hydro. Process.* 22, 5121–5127.
- Holmer, M., Kristensen, E., 1994. Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 107, 177–177.
- Holtschlag, D.J., Nicholas, J.R., 1998. Indirect ground-water discharge to the Great Lakes (USGS Numbered Series No. 98–579), Open-File Report. U.S. Geological Survey, Reston, VA.
- Hopkinson, C.S., Buffam, I., Hobbie, J., Vallino, J., Perdue, M., Eversmeyer, B., Prahl, F., Covert, J., Hodson, R., Moran, M.A., Smith, E., Baross, J., Crump, B., Findlay, S., Foreman, K., 1998. Terrestrial inputs of organic matter to coastal ecosystems: An intercomparison of chemical characteristics and bioavailability. *Biogeochemistry* 43, 211–234. doi:10.1023/A:1006016030299
- Howarth, R.W., 2008. Coastal nitrogen pollution: A review of sources and trends globally and regionally. *Harmful Algae* 8(1), 14–20.
- Howarth, R.W., Marino, R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.* 51, 364–376.
- Howarth, R.W., Marino, R., Lane, J., Cole, J.J., 1988. Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine ecosystems. I. Rates and importance. *Limnol. Oceanogr.* 33, 669–687. doi:10.4319/lo.1988.33.4part2.0669
- Hubbert, M.K., 1940. The Theory of Ground-Water Motion. *J. Geol.* 48, 785–944.
- Huettel, M., Berg, P., Kostka, J.E., 2014. Benthic Exchange and Biogeochemical Cycling in Permeable Sediments. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 6, 23–51. doi:10.1146/annurev-marine-051413-012706
- Hupfer, M., Lewandowski, J., 2008. Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments – a Long-Lasting Paradigm in Limnology. *Int. Rev. Hydrobiol.* 93, 415–432. doi:10.1002/iroh.200711054
- Hurlley, J.P., Armstrong, D.E., Kenoyer, G.J., Bowser, C.J., 1985. Ground Water as a Silica Source for Diatom Production in a Precipitation-Dominated Lake. *Science* 227, 1576–1578.
- Hutchinson, G.E., 1957. Treatise on Limnology. 3V. V1-Geography Physics and Chemistry. V2-Introduction to Lake Biology and Limnoplankton. V3-Limnological Botany. John Wiley & Sons.
- 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. *Mar. Geol.* 177, 111–128.
- Hyacinthe, C., Van Cappellen, P., 2004. An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity. *Mar. Chem.* 91, 227–251. doi:10.1016/j.marchem.2004.04.006
- Imberger, J., Patterson, J.C., 1989. Physical Limnology, in: Wu, J.W.H. and T.Y. (Ed.), *Advances in Applied Mechanics*. Elsevier, pp. 303–475.
- Jackson, R.B., Mooney, H.A., Schulze, E.-D., 1997. A global budget for fine root biomass, surface area, and nutrient contents. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94, 7362–7366.
- Jahnke, R.A., Craven, D.B., Gaillard, J.-F., 1994. The influence of organic matter diagenesis on CaCO₃ dissolution at the deep-sea floor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2799–2809. doi:10.1016/0016-7037(94)90115-5
- Jankowski, T., Livingstone, D.M., Bührer, H., Forster, R., Niederhauser, P., 2006. Consequences of the 2003 European heat wave for lake temperature profiles, thermal stability, and hypolimnetic oxygen depletion: Implications for a warmer world. *Limnol. Oceanogr.* 51, 815–819. doi:10.4319/lo.2006.51.2.0815
- Jansson, M., Bergström, A.-K., Blomqvist, P., Drakare, S., 2000. Allochthonous Organic Carbon and Phytoplankton/Bacterioplankton Production Relationships in Lakes. *Ecology* 81, 3250–3255. doi:10.1890/0012-9658(2000)081[3250:AOCAPB]2.0.CO;2
- Jarosiewicz, A., Witek, Z., 2013. Where do nutrients in an inlet-less lake come from? The water and nutrient balance of a small mesotrophic lake. *Hydrobiologia* 724, 157–173.
- Jaunat, J., 2012. Caractérisation des écoulements souterrains en milieu fissuré par approche couplée hydrologie-géochimie-hydrodynamisme: application au massif de l'Ursuya (Pays Basque, France) (phdthesis). Université Michel de Montaigne - Bordeaux III.
- Jensen, H.S., Kristensen, P., Jeppesen, E., Skytthe, A., 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235–236, 731–743. doi:10.1007/BF00026261
- Jensen, H.S., Mortensen, P.B., Andersen, F. O., Rasmussen, E., Jensen, A., 1995. Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Limnol. Oceanogr.* 40, 908–917. doi:10.4319/lo.1995.40.5.0908
- Jensen, H.S., Thamdrup, B., 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction, in: Boers, P.C.M., Cappenberg, T.E., Raaphorst, W. van (Eds.), *Proceedings of the Third International Workshop on Phosphorus in Sediments, Developments in Hydrobiology*. Springer Netherlands, pp. 47–59. doi:10.1007/978-94-011-1598-8_4
- Jensen, M.H., Lomstein, E., Sorensen, J., 1990. Benthic NH₄⁺ and NO₃⁻ flux following sedimentation of a spring phytoplankton bloom in Aarhus Bight, Denmark. *Mar Ecol Prog Ser* 61, 87–96.
- Jeppesen, E., Kronvang, B., Olesen, J.E., Audet, J., Søndergaard, M., Hoffmann, C.C., Andersen, H.E., Lauridsen, T.L., Liboriussen, L., Larsen, S.E., Bekkioglu, M., Meerhoff, M., Özen, A., Özkan, K., 2011. Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: implications for nitrogen retention, ecological state of lakes and adaptation. *Hydrobiologia* 663, 1–21. doi:10.1007/s10750-010-0547-6
- Jeppesen, E., Meerhoff, M., Holmgren, K., González-Bergonzoni, I., Mello, F.T., Declerck, S.A.J., Meester, L.D., Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Bjerring, R., Conde-Porcuna, J.M., Mazzeo, N., Iglesias, C., Reizenstein, M., Malmquist, H.J., Liu, Z., Balayla, D., Lazzaro, X., 2010. Impacts of climate warming on lake fish community structure and potential effects on ecosystem function. *Hydrobiologia* 646, 73–90. doi:10.1007/s10750-010-0171-5
- Jeppesen, E., Søndergaard, M., Jensen, J.P., Havens, K.E., Anneville, O., Carvalho, L., Coveney, M.F., Deneke, R.,

- Dokulil, M.T., Foy, B., Gerdeaux, D., Hampton, S.E., Hilt, S., Kangur, K., Köhler, J., Lammens, E.H. h. r., Lauridsen, T.L., Manca, M., Miracle, M.R., Moss, B., Nöges, P., Persson, G., Phillips, G., Portielje, R., Romo, S., Schelske, C.L., Straile, D., Tatrai, L., Willén, E., Winder, M., 2005. Lake responses to reduced nutrient loading – an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshw. Biol.* 50, 1747–1771. doi:10.1111/j.1365-2427.2005.01415.x
- Jetten, M.S.M., Logemann, S., Muyzer, G., Robertson, L.A., Vries, S. de, Loosdrecht, M.C.M. van, Kuenen, J.G., 1997. Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds. *Antonie Van Leeuwenhoek* 71, 75–93. doi:10.1023/A:1000150219937
- Jézéquel, D., Michard, G., Viollier, E., Agrinier, P., Albéric, P., Lopes, F., Abril, G., Bergonzini, L., 2016. Carbon Cycle in a Meromictic Crater Lake: Lake Pavin, France, in: Sime-Ngando, T., Boivin, P., Chapron, E., Jezequel, D., Meybeck, M. (Eds.), *Lake Pavin*. Springer International Publishing, pp. 185–203. doi:10.1007/978-3-319-39961-4_11
- Johannes, R.E., 1980. Ecological significance of the submarine discharge of groundwater. *Mar. ECOL- PROG SER* 3, 365–373.
- Johnson, T.C., Eisenreich, S.J., 1979. Silica in Lake Superior: mass balance considerations and a model for dynamic response to eutrophication. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 77–92. doi:10.1016/0016-7037(79)90048-6
- Jolivet, C., Arrouays, D., Lévêque, J., Andreux, F., Chenu, C., 2003. Organic carbon dynamics in soil particle-size separates of sandy Spodosols when forest is cleared for maize cropping. *Euro. J. Soil Sci.* 54(2), 257–268. doi:10.1046/j.1365-2389.2003.00541.x
- Jolivet, C., Augusto, L., Trichet, P., Arrouays, D., 2007. Les sols du massif forestier des Landes de Gascogne: formation, histoire, propriétés et variabilité spatiale. *Revue Forestière Française* 59, 9–30.
- Jonasson, I., & Boyle, R. W. (1979). The biogeochemistry of mercury. *Effects of Mercury in the Canadian Environment*, 28–49.
- Jones, R.I., Salonen, K., De Haan, H., 1988. Phosphorus transformations in the epilimnion of humic lakes: abiotic interactions between dissolved humic materials and phosphate. *Freshw. Biol.* 19, 357–369.
- Jonsson, A., Karlsson, J., Jansson, M., 2003. Sources of Carbon Dioxide Supersaturation in Clearwater and Humic Lakes in Northern Sweden. *Ecosystems* 6, 224–235. doi:10.1007/s10021-002-0200-y
- Jonsson, A., Meili, M., Bergström, A.-K., Jansson, M., 2001. Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonous organic carbon in a large humic lake (örträsket, N. Sweden). *Limnol. Oceanogr.* 46, 1691–1700. doi:10.4319/lo.2001.46.7.1691
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction. *Nature* 296, 643–645. doi:10.1038/296643a0
- Juste, C., Dutil, P., 1965. Importance relative du fer et de l'aluminium dans les sols sableux des Landes de Gascogne. *Sci Sol* 3, 33–42.
- K**
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., 1996. *Treatment wetlands*. Boca Raton FL 893.
- Karnay, G., 2007. Carte géologique harmonisée du département des landes (1 :250000) et notice technique. Rapport final, BRGM/RP-55511-FR, 180 p., 3 fig., 3 pl. hors texte, 1 annexe.
- Kaste, Ø., Dillon, P.J., 2003. Inorganic nitrogen retention in acid-sensitive lakes in southern Norway and southern Ontario, Canada—a comparison of mass balance data with an empirical N retention model. *Hydrol. Process.* 17, 2393–2407. doi:10.1002/hyp.1249
- Keeling, C.D., Carter, A.F., Mook, W.G., 1984. Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric CO₂: 2. Results from oceanographic cruises in the tropical Pacific Ocean. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 89, 4615–4628.
- Kempe, S., 1990. Alkalinity: The link between anaerobic basins and shallow water carbonates? *Naturwissenschaften* 77, 426–427. doi:10.1007/BF01135940
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D., Mason, R.P., 2006. Mercury Methylation by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 7919–7921. doi:10.1128/AEM.01602-06
- Kidmose, J., Engesgaard, P., Ommen, D.A.O., Nilsson, B., Flindt, M.R., Andersen, F.Ø., 2014. The Role of Groundwater for Lake-Water Quality and Quantification of N Seepage. *Groundwater* n/a-n/a. doi:10.1111/gwat.12281
- Kidmose, J., Nilsson, B., Engesgaard, P., Frandsen, M., Karan, S., Landkildehus, F., Søndergaard, M., Jeppesen, E., 2013. Focused groundwater discharge of phosphorus to a eutrophic seepage lake (Lake Væng, Denmark): implications for lake ecological state and restoration. *Hydrogeol. J.* 21, 1787–1802. doi:10.1007/s10040-013-1043-7
- King, J.K., Kostka, J.E., Frischer, M.E., Saunders, F.M., 2000. Sulfate-Reducing Bacteria Methylate Mercury at Variable Rates in Pure Culture and in Marine Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 2430–2437. doi:10.1128/AEM.66.6.2430-2437.2000
- Klingebiel, A., Platel, J.P., 2001. Histoire géologique et structures du triangle landais. Actes du colloque de Brocas (mars 2000). *Travaux et Colloques scientifiques, PNR Landes de Gascogne*, n°3, p. 11–33.
- Kiro, Y., Yechieli, Y., Voss, C.I., Starinsky, A., Weinstein, Y., 2012. Modeling radium distribution in coastal aquifers during sea level changes: The Dead Sea case. *Geochim. Cosmochim. Acta* 88, 237–254. doi:10.1016/j.gca.2012.03.022
- Kleeberg, A., Herzog, C., Hupfer, M., 2013. Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration. *Water Res.* 47, 1491–1502. doi:10.1016/j.watres.2012.12.014
- Kling, G.W., Giblin, A.E., Fry, B., Peterson, B.J., 1991. The role of seasonal turnover in lake alkalinity dynamics. *Limnol. Oceanogr.* 36, 106–122.
- Kluge, T., Ilmberger, J., Von Rohden, C., Aeschbach-Hertig, W., 2007. Tracing and quantifying groundwater inflow into lakes using radon-222. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 4, 1519–1548.
- Kluge, T., von Rohden, C., Sonntag, P., Lorenz, S., Wieser, M., Aeschbach-Hertig, W., Ilmberger, J., 2012a. Localising and quantifying groundwater inflow into lakes using high-precision 222Rn profiles. *J. Hydrol.* 450–451, 70–81. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.05.026
- Kluge, T., von Rohden, C., Sonntag, P., Lorenz, S., Wieser, M., Aeschbach-Hertig, W., Ilmberger, J., 2012b. Localising and quantifying groundwater inflow into lakes using high-precision 222Rn profiles. *J. Hydrol.* 450–451, 70–81. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.05.026
- Knowles, R., 1982. Denitrification. *Microbiol. Rev.* 46, 43–70.
- Koroleff, F., 1976. Determination of total phosphorus. *Methods Seawater Verl. Chem. Weinh.* 168172.
- Koski-Vähälä, J., Hartikainen, H., & Tallberg, P., 2001. Phosphorus mobilization from various sediment pools in response to increased pH and silicate concentration. *J. Environm. Qual.* 30(2), 546–552.
- Koskiaho, J., Ekholm, P., Rätty, M., Riihimäki, J., Puustinen, M., 2003. Retaining agricultural nutrients in constructed wetlands—experiences under boreal conditions. *Ecol. Eng.* 20, 89–103. doi:10.1016/S0925-8574(03)00006-5
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701–1710. doi:10.1016/0016-7037(94)90531-2
- Kreling, J., Bravidor, J., Engelhardt, C., Hupfer, M., Koschorreck, M., Lorke, A., 2016. The importance of physical transport and oxygen consumption for the development of a metalimnetic oxygen minimum in a lake. *Limnol. Oceanogr.* n/a-n/a. doi:10.1002/lno.10430
- Kristensen, E., 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. *Hydrobiologia* 426, 1–24. doi:10.1023/A:1003980226194
- Kroeger, K.D., Charette, M.A., 2008. Nitrogen biogeochemistry of submarine groundwater discharge. *Limnology and Oceanography* 53, 1025–1039.

- Krom, M.D., Berner, R.A., 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 25, 797–806. doi:10.4319/lo.1980.25.5.0797
- Kronvang, B., Hoffmann, C.C., Svendsen, L.M., Windolf, J., Jensen, J. P., Dørge, J., 1999. Retention of nutrients in river basins. *Aquat. Ecol.* 33(1), 29–40
- Ku, T.-L., Luo, S., Leslie, B.W., Hammond, D.E., 1992. Decay-series disequilibria applied to the study of rock-water interaction and geothermal systems, in: *Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. 2. Ed.
- Kuenen, J.G., Robertson, L.A., 1987. Ecology of nitrification and denitrification, p 162–218 In Cole JA, Ferguson SJ (ed), *The nitrogen and sulphur cycles*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Kummu, M., Tes, S., Yin, S., Adamson, P., Józsa, J., Koponen, J., Richey, J., Sarkkula, J., 2014. Water balance analysis for the Tonle Sap Lake–floodplain system. *Hydrol. Process.* 28, 1722–1733. doi:10.1002/hyp.9718
- Kuypers, M.M.M., Sliemers, A.O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B.B., Kuenen, J.G., Sinninghe Damsté, J.S., Strous, M., Jetten, M.S.M., 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature* 422, 608–611.
- L**
- Labrecque, V., Nürnberg, G., Tremblay, R., Pienitz, R., 2012. Caractérisation de la charge interne de phosphore du lac Nairne, Charlevoix (Québec). *Rev. Sci. Eau* 25, 77. doi:10.7202/1008537ar
- Lajtha, K., Harrison, A.F., 1995. Strategies of phosphorus acquisition and conservation by plant species and communities. *SCOPE-Sci. Comm. Probl. Environ. Int. Counc. Sci. UNIONS* 54, 139–148.
- Lamontagne, S., 2002. Groundwater delivery rate of nitrate and predicted change in nitrate concentration in Blue Lake, South Australia. *Mar. Freshw. Res.* 53, 1129–1142.
- Lanceleur, L., 2011. L'argent: sources, transfert et bioaccumulation: cas du système fluvio-estuarien girondin. Thèse. Université de Bordeaux I.
- Lansart, M., Ruhard, J.P., 1989. Extension de la station d'épuration des Pellegrins avec rejet des effluents traités par épandage – Etude d'impact. BRGM/RP 89 SGN 584 AQI.
- 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.
- Laplace-Treytore, C. et Moreira, S. (2016). Rapport d'activité du suivi scientifique des plans d'eau de Carcans-Hourtin, Lacanau, Cazaux-Sanguinet et Parentis-Biscarosse – Année 2014. IRSTEA, Groupement de Bordeaux, Unité de Recherche Ecosystèmes Aquatiques et Changements Globaux. Rapport, 110p.
- LaRowe, D.E., Van Cappellen, P., 2011. Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2030–2042.
- LaZerte, B.D., Scott, L., 1996. Soil water leachate from two forested catchments on the Precambrian Shield, Ontario. *Can. J. For. Res.* 26, 1353–1365. doi:10.1139/x26-151
- Lazzarotto, J., Dominik, J., Dorioz, J.-M., 2007. Spéciations et biodisponibilité du phosphore particulaire dans les sédiments et suspensions dans le milieu aquatique continental, in: *Océanis. Stocks et flux de phosphore dans les écosystèmes terrestres et aquatiques, et impacts environnementaux*. Journée, Institut océanographique, pp. 147–163.
- Le Touche, S., Larre, D., Trancart, M., Ministère de l'Environnement. Paris. FRA, 1992. Etude qualitative et quantitative des sources diffuses de mercure. Etude inter agences; hors-série. Agence de l'eau Loire-Bretagne, Orléans la Source.
- Lee, D.R., 1977. A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries. *Limnol. Oceanogr.* 22, 140–147. doi:10.4319/lo.1977.22.1.0140
- Legigan, P., 1979. L'élaboration de la formation du Sable des Landes, dépôt résiduel de l'environnement sédimentaire pliocène-pléistocène centre aquitain. In. Université de Bordeaux, Bordeaux. p. 429.
- Lemaire, E., Abril, G., De Wit, R., Etcheber, H., 2002. Distribution of phytoplankton pigments in nine European estuaries and implications for an estuarine typology. *Biogeochemistry* 59, 5–23.
- Lewandowski, J., Meinikmann, K., Nützmann, G., Rosenberry, D.O., 2015. Groundwater – the disregarded component in lake water and nutrient budgets. 2. Effects of groundwater on nutrients. *Hydrol. Process.* n/a-n/a. doi:10.1002/hyp.10384
- Lewis, J.W.M., 1983. A Revised Classification of Lakes Based on Mixing. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40, 1779–1787. doi:10.1139/f83-207
- Lewis, W.M., Wurtsbaugh, W.A., 2008. Control of Lacustrine Phytoplankton by Nutrients: Erosion of the Phosphorus Paradigm. *Int. Rev. Hydrobiol.* 93, 446–465. doi:10.1002/iroh.200811065
- Li, Y., Oldenburg, D.W., 2000. 3-D inversion of induced polarization data. *Geophysics* 65, 1931–1945.
- Li, Q.-M., Zhang, W., Wang, X.-X., Zhou, Y.-Y., Yang, H., Ji, G.-L., 2007. Phosphorus in Interstitial Water Induced by Redox Potential in Sediment of Dianchi Lake, China. *Pedosphere* 17, 739–746. doi:10.1016/S1002-0160(07)60089-7
- Lijklema, L., 1980. Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminum hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 14, 537–541.
- Likens, G.E., 1972. Eutrophication and aquatic ecosystems.
- Lin, P., Klump, J.V., Guo, L., 2016. Dynamics of dissolved and particulate phosphorus influenced by seasonal hypoxia in Green Bay, Lake Michigan. *Sci. Total Environ.* 541, 1070–1082. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.118
- Lines, L.R., Treitel, S., 1984. Tutorial: A review of least-squares inversion and its application to geophysical problems. *Geophysical Prospecting* 32, 159–186.
- Loh, P.S., Molot, L.A., Nurnberg, G.K., Watson, S.B., Ginn, B., 2013. Evaluating relationships between sediment chemistry and anoxic phosphorus and iron release across three different water bodies. *Inland Waters* 3, 105–118.
- Loke, M.H., 2001. Tutorial : 2-D and 3-D electrical imaging surveys.
- Loke, M.H., Acworth, I., Dahlin, T., 2003. A comparison of smooth and blocky inversion methods in 2D electrical imaging surveys. *Exploration Geophysics* 34, 182–187.
- Loke, M.H., Barker, R.D., 1995. Least-squares deconvolution of apparent resistivity pseudosections. *Geophysics* 60, 1682–1690.
- Loke, M.H., Barker, R.D., 1996b. Practical techniques for 3-D resistivity surveys and data inversion. *Geophysical Prospecting* 44, 499–523.
- Loke, M.H., Dahlin, T., 2002. A comparison of the Gauss–Newton and quasi-Newton methods in resistivity imaging inversion. *Journal of Applied Geophysics* 49, 149–162.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19, 81–97. doi:10.1007/BF02472006
- Loustau, D., Bert, D., Trichet, P., 1997. La productivité forestière du massif landais et sa gestion durable, in: *Actes Du IVème Colloque Arbora“ De La Gestion Au Développement Durable”*, Bordeaux. pp. 20–21.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1988. Novel Mode of Microbial Energy Metabolism: Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1472–1480.
- Lucas, J., Prévôt, L.E., 1991. Phosphates and fossil preservation. *Taphon. Releas. Data Locked Foss. Rec.* 9, 389–409.
- Lucotte, M., d'Anglejan, B., 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chem. Geol.* 48, 257–264. doi:10.1016/0009-2541(85)90050-6
- Luo, S., Ku, T.-L., Roback, R., Murrell, M., McLing, T.L., 2000. In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): decay-series disequilibrium studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 867–881. doi:10.1016/S0016-7037(99)00373-7
- Luo, X., Jiao, J.J., Wang, X., Liu, K., 2016. Temporal ²²²Rn distributions to reveal groundwater discharge into desert lakes: Implication of water balance in the Badain Jaran Desert.

- China. *J. Hydrol.* 534, 87–103. doi:10.1016/j.jhydrol.2015.12.051
- M**
- McDonald, M.G., Harbaugh, A.W., 1988. A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model, U.S. Geological Survey. *Techniques of Water-Resources Investigations* 6, Chapter A1, 586 p.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31. doi:10.1007/s002440010075
- MacIntyre, S., Wanninkhof, R., Chanton, J.P., 1995. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. *Biog. Trace Gases Meas. Emiss. Soil Water* 5297.
- Madison, A.S., Tebo, B.M., Luther III, G.W., 2011. Simultaneous determination of soluble manganese(III), manganese(II) and total manganese in natural (pore)waters. *Talanta* 84, 374–381. doi:10.1016/j.talanta.2011.01.025
- Madsen, J.D., Chambers, P.A., James, W.F., Koch, E.W., Westlake, D.F., 2001. The interaction between water movement, sediment dynamics and submersed macrophytes. *Hydrobiologia* 444, 71–84. doi:10.1023/A:1017520800568
- Magenheimer, J.F., Moore, T.R., Chmura, G.L., Daoust, R.J., 1996. Methane and carbon dioxide flux from a macrotidal salt marsh, Bay of Fundy, New Brunswick. *Estuaries* 19, 139–145. doi:10.2307/1352658
- Maguire, Y., 1997. Le bassin versant des lacs médocains (Carcans-Hourtin et Lacanau) : la gestion des eaux de surface et ses conséquences, et analyse spatiale d'un territoire, mémoire de DEA, Université de Bordeaux 3, 140p.
- Malgrange, J., Gleeson, T., 2014. Shallow, old, and hydrologically insignificant fault zones in the Appalachian orogen. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 119, 2013JB010351. doi:10.1002/2013JB010351
- Manaud, F., Maurer, D., Trut, G., Auby, I., 1994. Etude de la prolifération des algues vertes dans le bassin d'Arcachon.
- Marsden, M.W., 1989. Lake restoration by reducing external phosphorus loading: the influence of sediment phosphorus release. *Freshw. Biol.* 21, 139–162. doi:10.1111/j.1365-2427.1989.tb01355.x
- Martens, C.S., Berner, R.A., Rosenfeld, J.K., 1978. Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 2. Nutrient regeneration and phosphate removal 1. *Limnol. Oceanogr.* 23, 605–617. doi:10.4319/lo.1978.23.4.0605
- Martin, W.R., Sayles, F.L., 1996. CaCO₃ dissolution in sediments of the Ceara Rise, western equatorial Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 243–263. doi:10.1016/0016-7037(95)00383-5
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., 1996. Sources, Sinks and Biogeochemical Cycling of Mercury in the Ocean, in: Baeyens, W., Ebinghaus, R., Vasiliev, O. (Eds.), *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, NATO ASI Series. Springer Netherlands, pp. 249–272. doi:10.1007/978-94-009-1780-4_12
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3191–3198. doi:10.1016/0016-7037(94)90046-9
- Matty, J.M., Long, D.T., 1995. Early Diagenesis of Mercury in the Laurentian Great Lakes. *J. Gt. Lakes Res.* 21, 574–586. doi:10.1016/S0380-1330(95)71068-1
- McBride, M., Pfannkuch, H., 1975. the distribution of seepage within lakebeds. *US Geol Surv J Res* 3, 505–512.
- McGroddy, M.E., Daufresne, T., Hedin, L.O., 2004. Scaling of C:n:p Stoichiometry in Forests Worldwide: Implications of Terrestrial Redfield-Type Ratios. *Ecology* 85, 2390–2401. doi:10.1890/03-0351
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1958. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, in: *National Conference on Clays and Clays Minerals*. pp. 317–327.
- Meinikmann, K., Hupfer, M., Lewandowski, J., 2015. Phosphorus in groundwater discharge – A potential source for lake eutrophication. *J. Hydrol.* 524, 214–226. doi:10.1016/j.jhydrol.2015.02.031
- Meybeck, M., Helmer, R., 1989. The quality of rivers: From pristine stage to global pollution. *Glob. Planet. Change* 1(4), 283–309.
- Meybeck, M., Ragu, A., 1997. Presenting the GEMS-GLORI, a compendium of world river discharge to the oceans. In: *Freshwater Contamination*. Rabat.. vol 243. p 3-14
- Meyer, A.F., 1942. Evaporation from lakes and reservoirs. *Minn. Resour. Comm.* 12.
- Meyer, O., 1994. Functional Groups of Microorganisms, in: Schulze, P.D.E.-D., Mooney, P.D.H.A. (Eds.), *Biodiversity and Ecosystem Function, Praktische Zahnmedizin Odontostomatologie Pratique Practical Dental Medicine*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 67–96. doi:10.1007/978-3-642-58001-7_4
- Miao, S., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A., 2006. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Sci. Total Environ.* 371, 334–343. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.07.027
- Michael, H.A., Mulligan, E., Harvey, C.F., 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436, 1145–1148
- Middelburg, J.J., 1989. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1577–1581.
- Middelburg, J.J., Vlug, T., Jaco, F., Van Der Nat, W.A., 1993. Organic matter mineralization in marine systems. *Glob. Planet. Change* 8, 47–58.
- Milcent, A., 1963. Etude hydrogéologique: la nappe phréatique de la bordure occidentale du Médoc entre Lacanau et Hourtin (Gironde). *Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux*.
- Miller, D.C., Ullman, W.J., 2004. Ecological Consequences of Ground Water Discharge to Delaware Bay, United States. *Ground Water* 42, 959–970. doi:10.1111/j.1745-6584.2004.tb02635.x
- Millero, F.J., Sotolongo, S., Izaguirre, M., 1987. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 793–801. doi:10.1016/0016-7037(87)90093-7
- Miyajima, T., Miyajima, 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. *Limnol. Oceanogr.* 40, 994–1000. doi:10.4319/lo.1995.40.5.0994
- Miyajima, T., Yamada, Y., Wada, E., Nakajima, T., Koitabashi, T., Hanba, Y.T., Yoshii, K., 1997. Distribution of greenhouse gases, nitrite, and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Lake Biwa: Implications for hypolimnetic metabolism. *Biogeochemistry* 36, 205–221.
- Molot, L.A., Dillon, P.J., 1993. Nitrogen mass balances and denitrification rates in central Ontario Lakes. *Biogeochemistry* 20, 195–212. doi:10.1007/BF00000787
- Mook, W., Rozanski, K., 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle. *IAEA Publ.* 39.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C., Staverman, W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 169–176. doi:10.1016/0012-821X(74)90078-8
- Moore, W.S., 2000. Ages of continental shelf waters determined from 223Ra and 224Ra. *J. Geophys. Res. Oceans* 105, 22117–22122. doi:10.1029/1999JC000289
- Morad, M.R., Khalili, A., Roskosch, A., Lewandowski, J., 2010. Quantification of pumping rate of Chironomus plumosus larvae in natural burrows. *Aquat. Ecol.* 44, 143–153.
- Morée, A.L., Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Willems, W.J., 2013. Exploring global nitrogen and phosphorus flows in urban wastes during the twentieth century. *Glob. Biogeochem. Cycles* 27, 836–846.
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29, 543–566.
- Morris, D.P., Lewis, W.M., 1988. Phytoplankton nutrient limitation in Colorado mountain lakes. *Freshw. Biol.* 20, 315–327. doi:10.1111/j.1365-2427.1988.tb00457.x
- Morrow, F.J., Ingham, M.R., McConchie, J.A., 2010. Monitoring of tidal influences on the saline interface using resistivity

- traversing and cross-borehole resistivity tomography. *Journal of Hydrology* 389, 69–77.
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier.
- Mortimer, C.H., 1941. The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes. *J. Ecol.* 29, 280–329. doi:10.2307/2256395
- Mortimer, R.J.G., Harris, S.J., Krom, M.D., Freitag, T.E., Prosser, J.I., Barnes, J., Anschutz, P., Hayes, P.J., Davies, I.M., 2004. Anoxic nitrification in marine sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 276, 37–51.
- Moss, B., Kosten, S., Meerhof, M., Battarbee, R., Jeppesen, E., Mazzeo, N., Havens, K., Lacerot, G., Liu, Z., De Meester, L., others, 2011. Allied attack: climate change and eutrophication. *Inland Waters* 1, 101–105.
- Mountfort, D.O., Kaspar, H.F., Downes, M., Asher, R.A., 1999. Partitioning effects during terminal carbon and electron flow in sediments of a low-salinity meltwater pond near Bratina Island, McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 5493–5499.
- Mouret, A., Anschutz, P., Lecroart, P., Chaillou, G., Hyacinthe, C., Deborde, J., Jorissen, F.J., Deflandre, B., Schmidt, S., Jouanneau, J.-M., 2008. Benthic geochemistry of manganese in the Bay of Biscay, and sediment mass accumulation rate. *Geo-Mar. Lett.* 29, 133–149. doi:10.1007/s00367-008-0130-6
- Mulder, A., van de Graaf, A.A., Robertson, L.A., Kuenen, J.G., 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16, 177–183. doi:10.1111/j.1574-6941.1995.tb00281.x
- Mullin, J.B., Riley, J.P., 1955. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Analyt. Chim. Acta* 12, 162–176.
- Murata, K., Weihe, P., Araki, S., Budtz-Jørgensen, E., Grandjean, P., 1999. Evoked Potentials in Faroese Children Prenatally Exposed to Methylmercury. *Neurotoxicol. Teratol.* 21, 471–472. doi:10.1016/S0892-0362(99)00026-4
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- N**
- Nagai, T., Imai, A., Matsushige, K., Yokoi, K., Fukushima, T., 2007. Dissolved iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing rivers. *Water Res.* 41, 775–784. doi:10.1016/j.watres.2006.10.038
- Neff, B.P., Day, S.M., Piggott, A.R., Fuller, L.M., 2005. Base flow in the Great Lakes Basin (USGS Numbered Series No. 2005–5217), Scientific Investigations Report.
- Négré, P., Roy, S., 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.* 13, 941–952. doi:10.1016/S0883-2927(98)00029-8
- Nielsen, P., 1990. Tidal dynamics of the water table in beaches. *Water Resources Research* 26, 2127–2134.
- Normand, M., 1968. Introduction à l'étude des lacs du littoral atlantique.
- Norton, S.A., Mitchell, M.J., Kahl, J.S., Brewer, G.F., 1988. In-lake alkalinity generation by sulfate reduction: A paleolimnological assessment. *Water, Air, Soil Pollut.* 39, 33–45.
- Nowlin, W.H., Evarts, J.L., Vanni, M.J., 2005. Release rates and potential fates of nitrogen and phosphorus from sediments in a eutrophic reservoir. *Freshw. Biol.* 50, 301–322. doi:10.1111/j.1365-2427.2004.01316.x
- Nowroozi, Ali A., Horrocks, S.B., Henderson, P., 1999. Saltwater intrusion into the freshwater aquifer in the eastern shore of Virginia: a reconnaissance electrical resistivity survey. *Journal of Applied Geophysics* 42, 1–22.
- Nriagu, J.O., 1978. Dissolved silica in pore waters of Lakes Ontario, Erie, and Superior sediments. *Limnol. Oceanogr.* 23, 53–67. doi:10.4319/lo.1978.23.1.0053
- Nürnberg, G.K., Molot, L.A., O'Connor, E., Jarjanazi, H., Winter, J., Young, J., 2013. Evidence for internal phosphorus loading, hypoxia and effects on phytoplankton in partially polymictic Lake Simcoe, Ontario. *J. Gt. Lakes Res.* 39, 259–270. doi:10.1016/j.jglr.2013.03.016
- O**
- Ogilvy, R.D., Meldrum, P.I., Kuras, O., Wilkinson, P.B., Chambers, J.E., Sen, M., Publiado-Bosch, A., Gisbert, J., Jorrito S., Frances, I., Tsourlos, P., 2009. Automated monitoring of coastal aquifers with electrical resistivity tomography. *Near Surface Geophysics*, 367–375.
- Oldenburg, D.W., Li, Y., 1994. Inversion of induced polarization data. *Geophysics* 59, 1327–1341.
- Olsen, S.R., 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. United States Department Of Agriculture; Washington.
- Omnes, P., Slawyk, G., Garcia, N., Bonin, P., 1996. Evidence of denitrification and nitrate ammonification in the River Rhone plume (northwestern Mediterranean Sea). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 141, 275–281. doi:10.3354/meps141275
- Orderud, G.I., Vogt, R.D., 2013. Trans-disciplinarity required in understanding, predicting and dealing with water eutrophication. *Int. J. Sustain. Dev. World Ecol.* 20, 404–415. doi:10.1080/13504509.2013.814605
- Oremland, R.S., Marsh, L.M., Polcin, S., 1982. Methane production and simultaneous sulphate reduction in anoxic, salt marsh sediments. *Nature* 296, 143–145. doi:10.1038/296143a0
- Oulaaouss, Z., Mehdi, K., Sirieix, C., Malaurent, Ph., Fernandez-Martinez, J., Riss, J., 2009. Inversion de sondages verticaux par la méthode des essais spatiaux: application de l'étude du biseau d'eau sale de la région du Sahel Doukkala (Maroc). *Africa Geoscience Review* 16, 103–117.
- Özen, A., Karapınar, B., Kucuk, İ., Jeppesen, E., Beklioglu, M., 2010. Drought-induced changes in nutrient concentrations and retention in two shallow Mediterranean lakes subjected to different degrees of management. *Hydrobiologia* 646, 61–72. doi:10.1007/s10750-010-0179-x
- Özkan, K., Jeppesen, E., Davidson, T.A., Bjerring, R., Johansson, L.S., Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Svenning, J.-C., 2016. Long-Term Trends and Temporal Synchrony in Plankton Richness, Diversity and Biomass Driven by Re-Oligotrophication and Climate across 17 Danish Lakes. *Water* 8, 427.
- P**
- Pachauri, R.K., Reisinger, A., 2008. Bilan 2007 des changements climatiques: Rapport de synthèse. GIEC.
- Paerl, H.W., 2009. Controlling Eutrophication along the Freshwater–Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions are Essential. *Estuaries Coasts* 32, 593–601. doi:10.1007/s12237-009-9158-8
- Paerl, H.W., 1990. Physiological Ecology and Regulation of N₂ Fixation in Natural Waters, in: Marshall, K.C. (Ed.), *Advances in Microbial Ecology*, Advances in Microbial Ecology. Springer US, pp. 305–344. doi:10.1007/978-1-4684-7612-5_8
- Paerl, H.W., Scott, J.T., McCarthy, M.J., Newell, S.E., Gardner, W.S., Havens, K.E., Hoffman, D.K., Wilhelm, S.W., Wurtsbaugh, W.A., 2016. It Takes Two to Tango: When and Where Dual Nutrient (N & P) Reductions Are Needed to Protect Lakes and Downstream Ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10805–10813. doi:10.1021/acs.est.6b02575
- Parker, S.R., Poulson, S.R., Gammons, C.H., DeGrandpre, M.D., 2005. Biogeochemical Controls on Diel Cycling of Stable Isotopes of Dissolved O₂ and Dissolved Inorganic Carbon in the Big Hole River, Montana. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7134–7140. doi:10.1021/es0505595
- Paul, E.A., Clark, F.E., 1996. Carbon cycling and soil organic matter. *Soil Microbiol. Biochem. San Diego Acad.* 130–155.
- Peel, M., McMahon, T.A., 2014. Estimating evaporation based on standard meteorological data – progress since 2007. *Prog. Phys. Geogr.* doi:10.1177/0309133314522283
- Penman, H.L., 1948. Natural Evaporation from Open Water, Bare Soil and Grass. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 193, 120–145. doi:10.1098/rspa.1948.0037
- Penn, M.R., Auer, M.T., Doerr, S.M., Driscoll, C.T., Brooks, C.M., Effler, S.W., 2000. Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57, 1033–1041. doi:10.1139/f00-035
- Perkins, A.K., Santos, I.R., Sadat-Noori, M., Gatland, J.R., Maher, D.T., 2015. Groundwater seepage as a driver of CO₂ evasion in a coastal lake (Lake Ainsworth, NSW, Australia). *Environ. Earth Sci.* 74, 779–792. doi:10.1007/s12665-015-4082-7

- Persson, J., Wittgren, H.B., 2003. How hydrological and hydraulic conditions affect performance of ponds. *Ecol. Eng.* 21, 259–269. doi:10.1016/j.ecoleng.2003.12.004
- Phillips, E.J.P., Lovley, D.R., 1987. Determination of Fe(III) and Fe(II) in Oxalate Extracts of Sediment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 938–941. doi:10.2136/sssaj1987.03615995005100040021x
- Phillips, G., Pietiläinen, O.-P., Carvalho, L., Solimini, A., Solheim, A.L., Cardoso, A.C., 2008. Chlorophyll–nutrient relationships of different lake types using a large European dataset. *Aquat. Ecol.* 42, 213–226. doi:10.1007/s10452-008-9180-0
- Pinho, L., Duarte, C.M., Marotta, H., Enrich-Prast, A., 2016. Temperature dependence of the relationship between pCO₂ and dissolved organic carbon in lakes. *Biogeosciences* 13, 865–871. doi:10.5194/bg-13-865-2016
- Pizarro, J., Belzile, N., Filella, M., Leppard, G.G., Negre, J.-C., Perret, D., Noëll, C., Viala, C., 1995. Coagulation/sedimentation of submicron iron particles in a eutrophic lake. *Water Res.* 29, 617–632. doi:10.1016/0043-1354(94)00167-6
- Plus, M., Dalloyau, S., Trut, G., Auby, I., de Montaudouin, X., Emery, E., Noëll, C., Viala, C., (2010) Long-term evolution (1988-2008) of *Zostera* spp. meadows in Arcachon Bay (Bay of Biscay). *Estuar., Coast. Shelf Sci.* 87, 357–366. doi:10.1016/j.ecss.2010.01.016
- Polsenaere, P., Abril, G., 2012. Modelling CO₂ degassing from small acidic rivers using water pCO₂, DIC and δ¹³C-DIC data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 91, 220–239.
- Porcella, D.B., Huckabee, J.W., Wheatley, B., 2012. Mercury as a Global Pollutant: Proceedings of the Third International Conference held in Whistler, British Columbia, July 10–14, 1994. Springer Science & Business Media.
- Porcelli, D., 2008. Investigating groundwater processes using U- and Th-series nuclides. *Radioact. Environ.* 13, 105–153.
- Postma, D., Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3169–3175. doi:10.1016/0016-7037(96)00156-1
- Poulenard, J., Dorioz, J.-M., Elsass, F., 2008. Analytical Electron-Microscopy Fractionation of Fine and Colloidal Particulate-Phosphorus in Riverbed and Suspended Sediments. *Aquat. Geochem.* 14, 193–210. doi:10.1007/s10498-008-9032-5
- Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chem. Geol.* 214, 209–221. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.09.003
- Prairie, Y.T., Bird, D.F., Cole, J.J., 2002a. The summer metabolic balance in the epilimnion of southeastern Quebec lakes. *Limnol. Oceanogr.* 47, 316–321. doi:10.4319/lo.2002.47.1.0316
- Prairie, Y.T., Bird, D.F., Cole, J.J., 2002b. The summer metabolic balance in the epilimnion of southeastern Quebec lakes. *Limnol. Oceanogr.* 47, 316–321. doi:10.4319/lo.2002.47.1.0316
- Psenner, R., 1988. Alkalinity generation in a soft-water lake: Watershed and in-lake processes. *Limnol. Oceanogr.* 33, 1463–1475.
- Psenner, R., Boström, B., Dinka, M., Pettersson, K., Pucsko, R., Sager, M., 1988. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnol* 30, 98–103.
- Ptacek, C.J., 1998. Geochemistry of a septic-system plume in a coastal barrier bar, Point Pelee, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* 33, 293–312. doi:10.1016/S0169-7722(98)00076-X
- Pullin, M.J., Cabaniss, S.E., 2003. The effects of pH, ionic strength, and iron–fulvic acid interactions on the kinetics of non-photochemical iron transformations. I. Iron(II) oxidation and iron(III) colloid formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4067–4077. doi:10.1016/S0016-7037(03)00366-1
- Q**
- Quay, P.D., Emerson, S.R., Quay, B.M., Devol, A.H., 1986. The carbon cycle for Lake Washington— a stable isotope study. *Limnol. Oceanogr.* 31, 596–611.
- Quinn, F.H., Guerra, B., 1986. Current Perspectives on the Lake Erie Water Balance. *J. Gt. Lakes Res.* 12, 109–116. doi:10.1016/S0380-1330(86)71705-X
- R**
- Ramlal, P.S., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Furutani, A., 1993. Sites of Methyl Mercury Production in Remote Canadian Shield. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50, 972–979. doi:10.1139/f93-112
- Ramm, K., Scheps, V., 1997. Phosphorus balance of a polytrophic shallow lake with the consideration of phosphorus release, in: Kufel, L., Prejs, A., Rybak, J.I. (Eds.), *Shallow Lakes '95, Developments in Hydrobiology*. Springer Netherlands, pp. 43–53. doi:10.1007/978-94-011-5648-6_5
- Ramsing, N.B., Gundersen, J.K., 2011. Seawater and gases. *Limnol Ocean.* 37, 1307–1312.
- Raymond, P.A., Caraco, N.F., Cole, J.J., 1997. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson River. *Estuaries* 20, 381–390.
- Reddy, K.R., Kadlec, R.H., Flaig, E., Gale, P.M., 1999. Phosphorus Retention in Streams and Wetlands: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29, 83–146. doi:10.1080/10643389991259182
- Redfield, A.C., 1934. On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. university press of liverpool James Johnstone memorial volume.
- Reeves, H.W., 2010. Water availability and use pilot: A multiscale assessment in the US Great Lakes Basin. US Geological Survey.
- Revsbech, N.P., 1989. An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnol. Oceanogr.* 34, 474–478. doi:10.4319/lo.1989.34.2.0474
- Ribaud, C., Bertrin, V., Dutartre, A., 2014. Dissolved gas and nutrient dynamics within an *Egeria densa* Planch. bed. *Acta Bot. Gallica* 161, 233–241. doi:10.1080/12538078.2014.932703
- Ribaud, C., Jan, G., Bertrin, V., 2016. Distribution spatiale des herbiers d'hydrophytes exotiques dans les grands lacs aquitains – Rapport 2015. IRSTEA, Groupement de Bordeaux, Unité de Recherche Ecosystèmes Aquatiques et Changements Globaux. Rapport, 110p.
- Ribaud, C., Bertrin, V., Jan, G., Anschutz, P., Abril, G., 2017. Benthic production, respiration and methane oxidation in *Lobelia dortmanna* lawns. *Hydrobiologia* 784, 21–34. doi:10.1007/s10750-016-2848-x
- Rickard, D., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 115–134. doi:10.1016/S0016-7037(96)00321-3
- Rickard, D., Schoonen, M.A.A., Luther, G.W., 1995. Chemistry of Iron Sulfides in Sedimentary Environments, in: *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 168–193. doi:10.1021/bk-1995-0612.ch009
- Rickard, D.T., 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Am J Sci* 275, 636–652.
- Righi, D., Fao, V. (Austria) J.F.D. of A.E. in F. and A. eng. Symposium on Soil Organic Matter Studies eng 6 Sep 1976 Braunschweig (Germany, F.R.), Guillet, B., 1977. Datations par le carbone-14 naturel de la matière organique d'horizons spodiques de podzols des Landes du Medoc (France).
- Righi, D., Wilbert, J., 1984. Les sols sableux podzolisés des Landes de Gascogne (France). Répart. Caractères Principaux *Sci Sol* 4, 253–254.
- Rimmelin, P., Dumon, J.-C., 1998. Etude des apports allochtones d'azote inorganique dissous parvenant à un système lagunaire : le Bassin d'Arcachon = Study of allochthonous dissolved inorganic nitrogen inputs into a coastal lagoon: the Arcachon Lagoon, France [WWW Document]. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=191673> (accessed 6.21.16).
- Rimmelin, P., Dumon, J.-C., Burdloff, D., Maneux, E., 1999. Atmospheric deposits of dissolved inorganic nitrogen in the southwest of France. *Sci. Total Environ.* 226, 213–225. doi:10.1016/S0048-9697(98)00401-X
- Rimmelin, P., Dumon, J.-C., Maneux, E., Gonçaves, A., 1998. Study of Annual and Seasonal Dissolved Inorganic Nitrogen Inputs into the Arcachon Lagoon, Atlantic Coast (France).

- Estuar. Coast. Shelf Sci. 47, 649–659. doi:10.1006/ecs.1998.0384
- Robain, H., Albouy, Y., Dabas, M., Descloitres, M., Camerlynck, C., Mechler, P., Tabbagh, A., 1999. The location of infinite electrodes in pole-pole electrical surveys: consequences for 2D imaging. *Journal of applied Geophysics* 41, 313–333.
- Robertson, W.D., 2008. Irreversible phosphorus sorption in septic system plumes? *Ground Water* 46 (1), 51–60.
- Robertson, D., Rose, W., Saad, D., 2005. water quality, hydrology, and phosphorus loading to little St. Germain - Google Scholar.
- Robinson, C., 2015. Review on groundwater as a source of nutrients to the Great Lakes and their tributaries. *J. Gt. Lakes Res.* 41, 941–950.
- Robinson, C., Li, L., Barry, D.A., 2007. Effect of tidal forcing on a subterranean estuary. *Advances in Water Resources* 30, 851–865.
- Rodier, J., 1976. *L'analyse de l'eau*. Dunod. ed. Paris.
- Rodier, N., Tien, V., Guittard, M., 1976. Sulfures mixtes du type CeYb3S6 formes par deux elements IIIA (scandium, yttrium et lanthanides). *Mater. Res. Bull.* 11, 1209–1218. doi:10.1016/0025-5408(76)90023-4
- Rohwer, C., 1931. Evaporation from free water surfaces. US Department of Agriculture.
- Romero, J.R., Kagalou, I., Imberger, J., Hela, D., Kotti, M., Bartzokas, A., Albanis, T., Evmirides, N., Karkabounas, S., Papagiannis, J., Bithava, A., 2002. Seasonal water quality of shallow and eutrophic Lake Pamvotis, Greece: implications for restoration. *Hydrobiologia* 474, 91–105. doi:10.1023/A:1016569124312
- Rosenberry, D.O., Lewandowski, J., Meinikmann, K., Nützman, G., 2015. Groundwater - the disregarded component in lake water and nutrient budgets. Part 1: effects of groundwater on hydrology. *Hydrol. Process.* 29, 2895–2921. doi:10.1002/hyp.10403
- Roustan, Y., Bocquet, M., Musson-Genon, L., Sportisse, B., 2006. Modélisation du mercure, du plomb et du cadmium à l'échelle européenne [WWW Document]. [Htpirevuesinistfrpollution-Atmospherique](http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=1530). URL <http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=1530> (accessed 5.6.16).
- Roy, J.W., Robillard, J.M., Watson, S.B., Hayashi, M., 2009. Non-intrusive characterization methods for wastewater-affected groundwater plumes discharging to an alpine lake. *Environ. Monit. Assess.* 149 (1–4), 201–211.
- Roza, T.F., Taillefert, M., Trouwborst, R.E., Glazer, B.T., Ma, S., Herszage, J., Valdes, L.M., Price, K.S., Luther III, G.W., 2002. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. *Limnol. Oceanogr.* 47, 1346–1354.
- Ruberg, S.A., Coleman, D.F., Johengen, T.H., Meadows, G.A., Van Sumeren, H.W., Lang, G.A., Biddanda, B.A., 2005. Groundwater plume mapping in a submerged sinkhole in Lake Huron. *Mar. Technol. Soc. J.* 39, 65–69.
- Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Furutani, A., 1986. The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments I. *Limnol. Oceanogr.* 31, 1281–1291. doi:10.4319/lo.1986.31.6.1281
- Rulliere, G., Ferrand, M., Janet, F., Ceccon, T., 1972. assainissement des eaux du Lac d'Annecy. *Options Mediterr.*
- Ruttenberg, K.C., 2003. The global phosphorus cycle. *Treatise Geochem.* 8, 682.
- Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1460–1482.
- Ruttenberg, K.C., Berner, R.A., 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 991–1007. doi:10.1016/0016-7037(93)90035-U
- Ruttenberg, K.C., Goni, M.A., 1997. Phosphorus distribution, elemental ratios, and stable carbon isotopic composition of arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar Geol* 139, 123–145.
- Ruttenberg, K.C., Ogawa, N.O., Tamburini, F., Briggs, R.A., Colasacco, N.D., Joyce, E., 2009. Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method. *Limnol. Oceanogr. Methods* 7, 319–333.
- Rysgaard, S., Risgaard-Petersen, N., Niels Peter, S., Kim, J., Lars Peter, N., 1994. Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1643–1652. doi:10.4319/lo.1994.39.7.1643

S

- Sadat-Noori, M., Santos, I.R., Tait, D.R., McMahon, A., Kadel, S., Maher, D.T., 2016. Intermittently Closed and Open Lakes and/or Lagoons (ICOLLs) as groundwater-dominated coastal systems: Evidence from seasonal radon observations. *J. Hydrol.* 535, 612–624. doi:10.1016/j.jhydrol.2016.01.080
- S.A.G.E Lacs Médocains, 2005. Diagnostic.
- Saint Pe, M.A., 1966. Etude Hydrogéologique et Géochimique: la Nappe Phréatique du Nord-est du Bassin d'Arcachon et son Influence sur l'Alimentation des Aquifères Sous-Jacents. In: Université de Bordeaux. p 439
- Salomons, W., Mook, W.G., 1986. Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. *Handb. Environ. Isot. Geochem.* 2, 239–269.
- Santos, I.R., Machado, M.I., Niencheski, L.F., Burnett, W., Milani, I.B., Andrade, C.F.F., Peterson, R.N., Chanton, J., Baisch, P., 2008. Major Ion Chemistry in a Freshwater Coastal Lagoon from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): Influence of Groundwater Inputs. *Aquat. Geochem.* 14, 133–146. doi:10.1007/s10498-008-9029-0
- Saunders, D.L., Kalf, J., 2001. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia* 443, 205–212. doi:10.1023/A:1017506914063
- Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., Bossy, C., 2006. Mercury in the Lot–Garonne River system (France): Sources, fluxes and anthropogenic component. *Appl. Geochem.* 21, 515–527. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.12.004
- Schäfer, J., Castelle, S., Blanc, G., Dabrin, A., Masson, M., Lancelot, L., Bossy, C., 2010. Mercury methylation in the sediments of a macrotidal estuary (Gironde Estuary, southwest France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 90, 80–92. doi:10.1016/j.ecss.2010.07.007
- Schelske, C.L., Stoermer, E.F., 1971. Eutrophication, silica depletion, and predicted changes in algal quality in Lake Michigan. *Science* 173, 423–424.
- Schindler, D.W., 1986. The significance of in-lake production of alkalinity. *Water. Air. Soil Pollut.* 30, 931–944. doi:10.1007/BF00303358
- Schindler, D.W., 1977. Evolution of phosphorus Limitation in lakes. *Sci. New Ser.* 195, 260–262.
- Schindler, D.W., Fee, E.J., 1974. Experimental Lakes Area: Whole-Lake Experiments in Eutrophication. *J. Fish. Res. Board Can.* 31, 937–953. doi:10.1139/f74-110
- Schindler, D.W., Hecky, R.E., Findlay, D.L., Stainton, M.P., Parker, B.R., Paterson, M.J., Beaty, K.G., Lyng, M., Kasian, S.E.M., 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 11254–11258. doi:10.1073/pnas.0805108105
- Schindler, D.W., Turner, M.A., Hesslein, R.H., 1985. Acidification and alkalization of lakes by experimental addition of nitrogen compounds. *Biogeochemistry* 1, 117–133.
- Schindler, D.W., Turner, M.A., Stainton, M.P., Linsey, G.A., 1986. Natural Sources of Acid Neutralizing Capacity in Low Alkalinity Lakes of the Precambrian Shield. *Science* 232, 844–847. doi:10.1126/science.232.4752.844
- Schlesinger, W.H., Melack, J.M., 1981. Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus* 33, 172–187. doi:10.3402/tellusa.v33i2.10706
- Schmidt, A., Gibson, J.J., Santos, I.R., Schubert, M., Tattree, K., Weiss, H., 2010. The contribution of groundwater discharge to the overall water budget of two typical Boreal lakes in Alberta/Canada estimated from a radon mass balance. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 14, 79–89.
- Schmidt, A., Schubert, M., 2007. Using radon-222 for tracing groundwater discharge into an open-pit lignite mining lake – a case study. *Isotopes Environ. Health Stud.* 43, 387–400. doi:10.1080/10256010701705419

- Schmidt, A., Stringer, C.E., Haferkorn, U., Schubert, M., 2009. Quantification of groundwater discharge into lakes using radon-222 as naturally occurring tracer. *Environ. Geol.* 56, 855–863. doi:10.1007/s00254-008-1186-3
- Schmidt, I., Slikkers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuennen, J.G., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 481–492.
- Schnetger, B., Lehnert, C., 2014. Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III)chloride as a reduction agent. *Mar. Chem.* 160, 91–98. doi:10.1016/j.marchem.2014.01.010
- Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric Transport, Chemistry and Deposition of Mercury Atmospheric mercury—An overview. *Atmos. Environ.* 32, 809–822.
- Schubert, M., Kopitz, J., Chalupnik, S., 2014. Sample volume optimization for radon-in-water detection by liquid scintillation counting. *J. Environ. Radioact.* 134, 109–113.
- Schuffert, J.D., Kastner, M., Emanuele, G., Jahnke, R.A., 1990. Carbonate-ion substitution in francolite: A new equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2323–2328.
- Seitzinger, S., Harrison, J.A., Bohlke, J.K., Bouwman, A.F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C., Van Drecht, G., 2006. Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. *Ecol. Appl.* 16, 2064–2090.
- Seitzinger, S.P., Kroeze, C., Bouwman, A.F., Caraco, N., Dentener, F., Styles, R.V., 2002. Global patterns of dissolved inorganic and particulate nitrogen inputs to coastal systems: Recent conditions and future projections. *Estuaries* 25, 640–655.
- Seitzinger, S.P., Styles, R.V., Boyer, E.W., Alexander, R.B., Billen, G., Howarth, R.W., Mayer, B., Van Breemen, N., 2002. Nitrogen retention in rivers: model development and application to watersheds in the northeastern United States. *Biogeochemistry* 57, 199–237.
- Shaw, R.D., Shaw, J.F.H., Fricker, H., Prepas, E.E., 1990. An integrated approach to quantify groundwater transport of phosphorus to Narrow Lake, Alberta. *Limnol. Oceanogr.* 35, 870–886.
- Sholkovitz, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.* 41, 77–86. doi:10.1016/0012-821X(78)90043-2
- Shuttleworth, W.J., 2007. Putting the “vap” into evaporation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 11, 210–244.
- Sieyes, N.R., Yamahara, K.M., Layton, B.A., Joyce, E.H., Boehm, A.B., 2008. Submarine discharge of nutrient-enriched fresh groundwater at Stinson Beach, California is enhanced during neap tides. *Limnology and Oceanography* 53, 1434–1445.
- Sigua, G.C., Hubbard, R.K., Coleman, S.W., 2009. Quantifying phosphorus levels in soils, plants, surface water, and shallow groundwater associated with bahiagrass-based pastures. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 210–219. doi:10.1007/s11356-009-0226-1
- Sirieux, C., Riss, J., Rey, F., Prétou, F., Lastenet, R., 2014. Electrical resistivity tomography to characterize a karstic Vauclusean spring: Fontaine d’Orbe (Pyrénées, France). *Hydrogeology Journal* 22, 911–924.
- Siver, P.A., Ricard, R., Goodwin, R., Giblin, A.E., 2003. Estimating historical in-lake alkalinity generation from sulfate reduction and its relationship to lake chemistry as inferred from algal microfossils. *J. Paleolimnol.* 29, 179–197.
- Slater, L.D., Sandberg, S.K., 2000. Resistivity and induced polarization monitoring of salt transport under natural hydraulic gradients. *Geophysics* 65, 408–420.
- Slomp, C.P., Epping, E.H.G., Helder, W., Raaphorst, W.V., 1996a. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *J. Mar. Res.* 54, 1179–1205. doi:10.1357/0022240963213745
- Slomp, C.P., Van der Gaast, S.J., Van Raaphorst, W., 1996b. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. *Mar. Chem.* 52, 55–73. doi:10.1016/0304-4203(95)00078-X
- Slomp, C.P., van Raaphorst, W., 1993. Phosphate adsorption in oxidized marine sediments. *Chem. Geol., Third International Symposium on the Geochemistry of the Earth Surface* 107, 477–480. doi:10.1016/0009-2541(93)90235-B
- Smil, V., 2001. *Enriching the Earth Fritz Haber, Carl Bosch and the Transformation of World Agriculture.* The MIT Press, Cambridge, MA.
- Smith, V.H., 1992. Effects of nitrogen: phosphorus supply ratios on nitrogen fixation in agricultural and pastoral ecosystems. *Biogeochemistry* 18, 19–35. doi:10.1007/BF00000424
- Smith, V.H., Bennett, S.J., 1999. Nitrogen: phosphorus supply ratios and phytoplankton community structure in lakes: Nutrient ratios. *Arch. Für Hydrobiol.* 146, 37–53.
- Smith, V.H., Tilman, G.D., Nekola, J.C., 1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.* 100, 179–196.
- Smith, V.H., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems: A global problem. *Environm. Sci. Pollut. Res.* 10(2), 126–139.
- Smolders, A.J.P., Lucassen, E.C.H.E.T., Bobbink, R., Roelofs, J.G.M., Lamers, L.P.M., 2009. How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry* 98, 1–7. doi:10.1007/s10533-009-9387-8
- Snucins, E., Gunn, J., 2000. Interannual variation in the thermal structure of clear and colored lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1639–1646.
- Sobek, S., Algesten, G., Bergström, A.-K., Jansson, M., Tranvik, L.J., 2003. The catchment and climate regulation of pCO₂ in boreal lakes. *Glob. Change Biol.* 9, 630–641. doi:10.1046/j.1365-2486.2003.00619.x
- Sobek, S., Tranvik, L.J., Cole, J.J., 2005. Temperature independence of carbon dioxide supersaturation in global lakes: Carbon dioxide supersaturation in global lakes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 19, n/a-n/a. doi:10.1029/2004GB002264
- Sobota, D.J., Harrison, J.A., Dahlgren, R.A., 2009. Influences of climate, hydrology, and land use on input and export of nitrogen in California watersheds. *Biogeochemistry* 94, 43–62. doi:10.1007/s10533-009-9307-y
- Soetaert, K., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1019–1040. doi:10.1016/0016-7037(96)00013-0
- Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506–509, 135–145. doi:10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd
- Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 1999. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes, in: Walz, N., Nixdorf, B. (Eds.), *Shallow Lakes '98, Developments in Hydrobiology.* Springer Netherlands, pp. 145–152.
- Sparr Eskilsson, C., Björklund, E., 2000. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *J. Chromatogr. A, Preconcentration and Sample Enrichment Techniques* 902, 227–250. doi:10.1016/S0021-9673(00)00921-3
- Spears, B.M., Carvalho, L., Perkins, R., Kirika, A., Paterson, D.M., 2007. Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake: spatio-temporal variation in phosphorus pools and release. *Hydrobiologia* 584, 37–48. doi:10.1007/s10750-007-0610-0
- Staehr, P.A., Sand-Jensen, K., Raun, A.L., Nilsson, B., Kidmose, J., 2010. Drivers of metabolism and net heterotrophy in contrasting lakes. *Limnol. Oceanogr.* 55, 817–830.
- Stephen, D., Moss, B., Phillips, G., 1997. Do rooted macrophytes increase sediment phosphorus release? *Hydrobiologia* 342–343, 27–34. doi:10.1023/A:1017019713123
- Stewart, J.W.B., Tiessen, H., 1987. Dynamics of soil organic phosphorus. *Biogeochemistry* 4, 41–60.
- Stewart, R.B., Rouse, W.R., 1976. A simple method for determining the evaporation from shallow lakes and ponds. *Water Resour. Res.* 12, 623–628.
- Stieglitz, T., Rapaglia, J., Bokuniewicz, H., 2008. Estimation of submarine groundwater discharge from bulk ground electrical conductivity measurements. *Journal of Geophysical Research* 113, C08007.
- Stieglitz, T.C., van Beek, P., Souhaut, M., Cook, P.G., 2013. Karstic groundwater discharge and seawater recirculation through sediments in shallow coastal Mediterranean lagoons, determined from water, salt and radon budgets. *Mar. Chem., Radium and Radon Tracers in Aquatic Systems* 156, 73–84. doi:10.1016/j.marchem.2013.05.005

- Stookey, L.L., 1970. Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42, 779–781. doi:10.1021/ac60289a016
- Strand, J.A., Weisner, S.E.B., 2013. Effects of wetland construction on nitrogen transport and species richness in the agricultural landscape—Experiences from Sweden. *Ecol. Eng., Bringing Together Science and Policy to Protect and Enhance Wetland Ecosystem Services in Agriculture* 56, 14–25. doi:10.1016/j.ecoleng.2012.12.087
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Bulletin of Fisheries Research Board of Canada*, 167, Ottawa. p. 310.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. Determination of reactive silicate. *Pract. Handb. Seawater Anal.* 65–70.
- Strous, M., Kuennen, J.G., Jetten, M.S.M., 1999. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 3248–3250.
- Stumm, W., Lee, G.F., 1961. Oxygenation of Ferrous Iron. *Ind. Eng. Chem.* 53, 143–146. doi:10.1021/ie50614a030
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996a. Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. *Environ. Sci. Technol. Ser.*
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996b. Chemical equilibria and rates in natural waters. *Aquat. Chem.* 521–531.
- Stumm, W., Sulzberger, B., 1992. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3233–3257. doi:10.1016/0016-7037(92)90301-X
- Su, N., Burnett, W.C., MacIntyre, H.L., Liefer, J.D., Peterson, R.N., Viso, R., 2014. Natural Radon and Radium Isotopes for Assessing Groundwater Discharge into Little Lagoon, AL: Implications for Harmful Algal Blooms. *Estuaries Coasts* 37, 893–910. doi:10.1007/s12237-013-9734-9
- Sun, M.-Y. i, Aller, R.C., Lee, C., Wakeham, S.G., 2002. Effects of oxygen and redox oscillation on degradation of cell-associated lipids in surficial marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2003–2012. doi:10.1016/S0016-7037(02)00830-X
- Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N., Alfonso, M., 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1129–1145. doi:10.4319/lo.1992.37.6.1129
- Sundby, B., Martinez, P., Gobeil, C., 2004. Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2485–2493. doi:10.1016/j.gca.2003.08.011
- Sunderland, E.M., Gobas, F.A.P.C., Branfireun, B.A., Heyes, A., 2006. Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Mar. Chem., 8th International Estuarine Biogeochemistry Symposium - Introduction* 102, 111–123.
- Swarzenski, P.W., Simonds, F.W., Paulson, A.J., Kruse, S. and Reich, C., 2007a. A Geochemical and Geophysical Examination of Submarine Groundwater Discharge and Associated Nutrient Loading Estimates into Lynch Cove, Hood Canal, WA. *Environmental Science and Technology* 41, 7022–7029
- Swarzenski, P.W., Kruse, S., Reich, C. and Swarzenski, W.V., 2007b. Multi-channel resistivity investigations of the fresh water / saltwater interface: A new tool to study an old problem. In, *A New Focus on Groundwater-Seawater Interactions*. Eds W. Sanford, C. Langevin, M. Polemio, and P. Povinec. IAHS Publ. 312: 100–108.
- Syrett, P.J., 1981. Nitrogen metabolism of microalgae. *Can. Bull. Fish. Aquat. Sci.*
- T**
- Taniguchi, M., 1993. Evaluation of vertical groundwater fluxes and thermal properties of aquifers based on transient temperature-depth profiles. *Water Resour. Res.* 29, 2021–2026. doi:10.1029/93WR00541
- Taniguchi, M., Burnett, W.C., Smith, C.F., Paulsen, R.J., O’rourke, D., Krupa, S.L., Christoff, J.L., 2003. Spatial and temporal distributions of submarine groundwater discharge rates obtained from various types of seepage meters at a site in the Northeastern Gulf of Mexico. *Biogeochemistry* 66, 35–53.
- Tesoriero, A.J., Liebscher, H., Cox, S.E., 2000. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resour. Res.* 36, 1545–1559. doi:10.1029/2000WR900035
- Thackeray, S.J., George, D.G., Jones, R.I., Winfield, I.J., 2006. Statistical quantification of the effect of thermal stratification on patterns of dispersion in a freshwater zooplankton community. *Aquat. Ecol.* 40, 23–32. doi:10.1007/s10452-005-9021-3
- Thode, H.G., Shima, M., Rees, C.E., Krishnamurty, K.V., 1965. Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate, and metal ions. *Can. J. Chem.* 43, 582–595.
- Tomer, M.D., Schilling, K.E., Cambardella, C.A., Jacobson, P., Drobney, P., 2010. Groundwater nutrient concentrations during prairie reconstruction on an Iowa landscape. *Agric. Ecosyst. Environ.* 139, 206–213.
- Tran Ngoc Lan & Jallet, A. (1974). Mesure par capacité électrique de la teneur en eau des sables sur bande transporteuse. *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.* – 71. p. 109–115.
- Tranvik, L.J., 1988. Availability of dissolved organic carbon for planktonic bacteria in oligotrophic lakes of differing humic content. *Microb. Ecol.* 16, 311–322. doi:10.1007/BF02011702
- Tranvik, L.J., Downing, J.A., Cotner, J.B., Loiselle, S.A., Striegl, R.G., Ballatore, T.J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L.B., Kortelainen, P.L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D.M., McCallister, S.L., McKnight, D.M., Melack, J.M., Overholt, E., Porter, J.A., Prairie, Y., Renwick, W.H., Roland, F., Sherman, B.S., Schindler, D.W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M.J., Verschoor, A.M., von Wachenfeldt, E., Weyhenmeyer, G.A., 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.* 54, 2298–2314.
- Treguer, P., Nelson, D.M., Van Bennekom, A.J., DeMaster, D.J., others, 1995. The silica balance in the world ocean: a reestimate. *Science* 268, 375.
- Tricca, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D., Baskaran, M., 2001. The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1187–1210. doi:10.1016/S0016-7037(00)00617-7
- Trichet, P., Jolivet, C., Arrouays, D., Loustau, D., Bert, D., Ranger, J., 1999. Le maintien de la fertilité des sols forestiers landais dans le cadre de la sylviculture intensive du pin maritime. *Étude Gest. Sols* 6, 197–214.
- Tse, K.C., Jiao, J.J., 2008. Estimation of submarine groundwater discharge in Plover Cove, Tolo Harbour, Hong Kong by 222 Rn. *Mar. Chem.* 111, 160–170.
- Turner, I.L., Acworth, R.I., 2004. Field Measurements of Beach face Salinity Structure using Cross-Borehole Resistivity Imaging. *Journal of Coastal Research* 20, 753 – 760.
- Turner, R.E., 2002. Element ratios and aquatic food webs. *Estuaries* 25, 694–703. doi:10.1007/BF02804900
- U**
- Ullman, W.J., Chang, B., Miller, D.C., Madsen, J.A., 2003. Groundwater mixing, nutrient diagenesis, and discharges across a sandy beach face, Cape Henlopen, Delaware (USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 539–552.
- Urban, N.R., 1994. Retention of sulfur in lake sediments. *Adv. Chem. CHEM SER* 1994.
- V**
- Valderrama, J.C., 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Mar. Chem.* 10, 109–122. doi:10.1016/0304-4203(81)90027-X
- Vale, C., Catarino, F.M., Cortesão, C., Caçador, M.I., 1990. Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus Estuary, Portugal. *Sci. Total Environ., Fate and Effects of Toxic Chemicals in Large Rivers and Their Estuaries* 97, 617–626. doi:10.1016/0048-9697(90)90265-V
- Van Cappellen, P., Ingall, E.D., 1996. Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity. *Science* 271, 493.
- Van Cappellen, P., Maavara, T., 2016. Rivers in the Anthropocene: Global scale modifications of riverine nutrient fluxes by damming. *Ecohydrol. Hydrobiol., New Challenges and Dimensions of Ecohydrology, Part II* 16, 106–111. doi:10.1016/j.ecohyd.2016.04.001

- Van Dam, J.C., 1997. Seawater intrusion in coastal aquifers: guidelines for study, monitoring and control. *FAO Water Reports* 11, 152 p.
- Van Dam, J.C., Meulenkamp J.J., 1966. Some results of the geoelectrical resistivity method in ground water investigation in the Netherlands, presented at the twenty-eighth meeting of the European association of exploration geophysicists, held in Amsterdam, June 1966.
- Van der Grift, B., Rozemeijer, J.C., Griffioen, J., van der Velde, Y., 2014. Iron oxidation kinetics and phosphate immobilization along the flow-path from groundwater into surface water. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 4687–4702.
- Van Zijl, J.S.U., 1985. A Practical Manual on the Resistivity Method. Geophysical Division, Nat. Phys. Res. Lab., Council for Scientific and Ind. Res., South Africa.
- Vanden Berghen, C., 1964. La végétation des rives du lac de Hourtin (Gironde, France). *Bull. Jard. Bot. L'État Brux.* 34, 243–267. doi:10.2307/3667215
- Vardavas, I.M., Fountoulakis, A., 1996. Estimation of lake evaporation from standard meteorological measurements: application to four Australian lakes in different climatic regions. *Ecol. Model.* 84, 139–150.
- Venkiteswaran, J.J., Schiff, S.L., Wallin, M.B., 2014. Large carbon dioxide fluxes from headwater boreal and sub-boreal streams. *PLoS One* 9, e101756.
- Veraart, A.J., Klein, J.J.M. de, Scheffer, M., 2011. Warming Can Boost Denitrification Disproportionately Due to Altered Oxygen Dynamics. *PLOS ONE* 6, e18508. doi:10.1371/journal.pone.0018508
- Vertessy, R.A., Zhang, L., Dawes, W.R., 2003. Plantations, river flows and river salinity. *Aust. For.* 66, 55–61. doi:10.1080/00049158.2003.10674890
- Vink, S., Chambers, R.M., Smith, S.V., 1997. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol., Phosphorus Cycling and Sedimentation in Marine and Freshwater Systems* 139, 157–179. doi:10.1016/S0025-3227(96)00109-0
- 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. *Appl. Geochem.* 15, 785–790. doi:10.1016/S0883-2927(99)00097-9
- Vitousek, P.M., Cassman, K., Cleveland, C., Crews, T., Field, C.B., Grimm, N.B., Howarth, R.W., Marino, R., Martinelli, L., Rastetter, E.B., Sprent, J.I., 2002. Towards an ecological understanding of biological nitrogen fixation. *Biogeochemistry* 57–58, 1–45. doi:10.1023/A:1015798428743
- Vitousek, P.M., Howarth, R.W., 1991. Nitrogen limitation on land and in the sea: How can it occur? *Biogeochemistry* 13, 87–115. doi:10.1007/BF00002772
- Vitousek, P.M., Mooney, H.A., Lubchenco, J., Melillo, J.M., 1997. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science* 277, 494–499. doi:10.1126/science.277.5325.494
- Vogel, J.C., Grootes, P.M., Mook, W.G., 1970. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.* 230, 225–238.
- Vollenweider, R.A., 1976. Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Mem. Dell'Istituto Ital. Idrobiol. Dott Marco Marchi Verbania Pallanza.*
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ., Contaminants in Natural and Constructed Wetlands: Pollutant Dynamics and Control* Wetland Pollution and Control Special Issue 380, 48–65. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.09.014
- W**
- Walling, D.E., Webb, B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments. *Mar. Pollut. Bull.* 16, 488–492.
- Wang, X., Veizer, J., 2000. Respiration–photosynthesis balance of terrestrial aquatic ecosystems, Ottawa area, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3775–3786.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res. Oceans* 97, 7373–7382. doi:10.1029/92JC00188
- Ward, S.H., 1990. Resistivity and induced polarization methods. *Investigations in Geophysics 5, Geotechnical and Environmental Geophysics, Vol. I* (ed. S. Ward), 147–189.
- Wedepohl, H. K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232. doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2
- Weisner, S.E.B., Eriksson, P.G., Granéli, W., Leonardson, L., 1994. Influence of Macrophytes on Nitrate Removal in Wetlands. *Ambio* 23, 363–366.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2, 203–215. doi:10.1016/0304-4203(74)90015-2
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Gulf Professional Publishing.
- Wetzel, R.G., 1975. *Limnology*, WB Saunders Co. Phila. USA 743.
- Williams, J.D.H., Jaquet, J.-M., Thomas, R.L., 1976. Forms of Phosphorus in the Surficial Sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.* 33, 413–429. doi:10.1139/f76-063
- Wilson, S.R., Ingham, M., McConchie, J.A., 2006. The applicability of earth resistivity methods for saline interface definition. *Journal of Hydrology* 316, 301–312.
- Wilson, J., Rocha, C., 2014. A remote sensing and geochemical tracing approach for localising groundwater discharge to lakes. p. 92391A–92391A–11. doi:10.1117/12.2065264
- Windolf, J., Jeppesen, E., Jensen, J.P., Kristensen, P., 1996. Modelling of seasonal variation in nitrogen retention and in-lake concentration: A four-year mass balance study in 16 shallow Danish lakes. *Biogeochemistry* 33, 25–44. doi:10.1007/BF00000968
- Winter, T.C., 1999. Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeol.* 7, 28–45.
- Winter, T.C., 1981. Uncertainties in Estimating the Water Balance of Lakes. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 17, 82–115. doi:10.1111/j.1752-1688.1981.tb02593.x
- Winter, T.C., Pfannkuch, H.O., 1984. Effect of anisotropy and groundwater system geometry on seepage through lakebeds: 2. Numerical simulation analysis. *J. Hydrol.* 75, 239–253.
- Winter, T.C., Rosenberry, D.O., Sturrock, A.M., 1995. Evaluation of 11 Equations for Determining Evaporation for a Small Lake in the North Central United States. *Water Resour. Res.* 31, 983–993. doi:10.1029/94WR02537
- Withers, P.J.A., Haygarth, P.M., 2007. Agriculture, phosphorus and eutrophication: a European perspective. *Soil Use Manag.* 23, 1–4. doi:10.1111/j.1475-2743.2007.00116.x
- Withers, P.J.A., Jarvie, H.P., 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 379–395. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.002
- Wolfe, A.P., Van Gorp, A.C., Baron, J.S., 2003. Recent ecological and biogeochemical changes in alpine lakes of Rocky Mountain National Park (Colorado, USA): a response to anthropogenic nitrogen deposition. *Geobiology* 1, 153–168.
- Wollast, R., 1994. The relative importance of biomineralization and dissolution of CaCO₃ in the global carbon cycle. *Bull. Inst. Océan.* 13–35.
- Woods, H.A., Makino, W., Cotner, J.B., Hobbie, S.E., Harrison, J.F., Acharya, K., Elser, J.J., 2003. Temperature and the chemical composition of poikilothermic organisms. *Funct. Ecol.* 17, 237–245. doi:10.1046/j.1365-2435.2003.00724.x
- Z**
- Zhang, J., Quay, P.D., Wilbur, D.O., 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 107–114.
- Zhang, Y.-C., Slomp, C.P., Broers, H.P., Bostick, B., Passier, H.F., Böttcher, M.E., Omeregge, E.O., Lloyd, J.R., Poly, D.A., Van Cappellen, P., 2012. Isotopic and microbiological signatures of pyrite-driven denitrification in a sandy aquifer. *Chem. Geol.* 300–301, 123–132. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.024
- Zhao, G., Du, J., Jia, Y., Lv, Y., Han, G., Tian, X., 2012. The importance of bacteria in promoting algal growth in eutrophic lakes with limited available phosphorus. *Ecol. Eng.* 42, 107–111. doi:10.1016/j.ecoleng.2012.02.007
- Zheng, C., Wang, P.P., 1998. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, U.S. Army Corps of Engineers, Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss., USA.

Annexes

Annexe 1 : Principes et protocoles des analyses de mercure effectuées sur la fraction solide

- **Mercur particulaire total HgTp :**

La teneur en Hg total dans les sédiments (HgTP) est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide après incinération sous flux d'O₂. En absorption atomique, à l'inverse de la fluorescence atomique, c'est la quantité d'énergie absorbée par les atomes de Hg lors de leur excitation qui est déterminée. Cette absorbance (A_λ) est fonction de la quantité de matière de Hg présente (q). Selon la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon_\lambda * l * q$$

Où ε_λ le coefficient d'absorption molaire, l la longueur du trajet optique, I_0 l'intensité initiale de la source lumineuse (rayonnement de référence), et I_t l'intensité transmise après avoir traversé l'échantillon.

La technique utilisée pour l'analyse de HgTP se fait par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) avec l'appareil Direct Mercury Analyzer 80 (DMA 80) et l'appareil Advanced Mercury Analyser (AMA 254). Ils sont constitués d'un premier four dans lequel va avoir lieu le séchage et la combustion de l'échantillon à 160°C sous flux d'O₂, puis un deuxième four à 850°C contenant un tube catalytique permettant la décomposition des gaz résultant de la combustion ainsi que la réduction de mercure en Hg⁰. Les vapeurs de Hg⁰ entraînées par le flux d'oxygène sont fixées et ainsi pré-concentrées sur un piège d'or. Celui-ci est alors chauffé très rapidement et les vapeurs de Hg⁰ sont envoyées vers le détecteur. Les différentes étapes de calcination, séchage, fixation et détection sont gérées de façon automatique par le même appareil, équipé d'un passeur automatique d'échantillons. La limite de détection ne dépasse pas 1 à 2 µg.kg⁻¹. La justesse est évaluée à 94% et la précision de la mesure est meilleure que 5% (Castelle, 2008; Schäfer et al., 2006). Le protocole expérimental est relativement simple, il suffit de peser environ 100 mg de sédiments secs et broyés dans cupules, puis elles sont déposées dans le passeur automatique. Au préalable des blancs sont effectués. Des matériaux de références certifiés sont également dosés tous les 10 échantillons afin de vérifier la précision et la répétabilité de l'appareil. Les certifiés utilisés sont : PACS-2 et MESS-3.

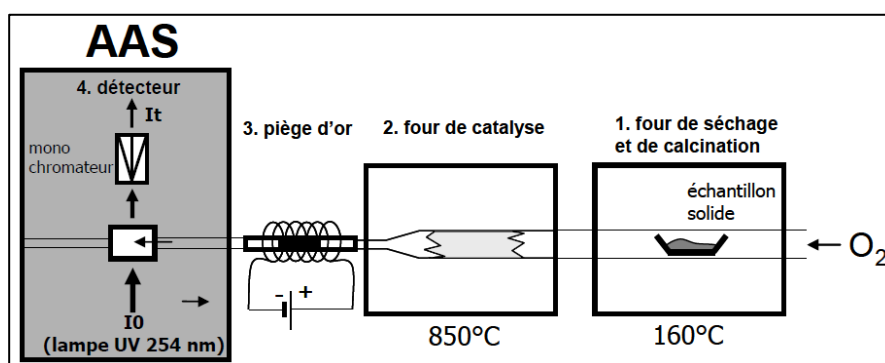


Schéma du spectromètre d'absorption atomique

- **Monométhylmercure MMHg:** (Castelle, 2008; Clemens, 2011)

La détermination des concentrations en MMHg dans les sédiments passe par plusieurs étapes.

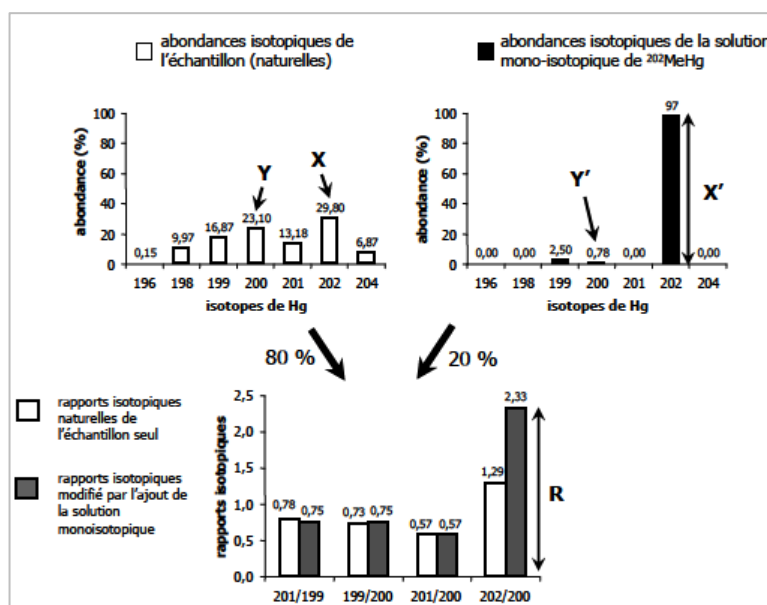
a) Extraction

En amont de la séparation et de la détection des espèces mercurielles, une étape d'extraction est cruciale pour la mise en solution des espèces de mercure contenues dans les sédiments. La méthode « microwave assisted extraction » (MAE) est une extraction assistée par micro-ondes. Pour cela, une masse de sédiments secs et broyés (~250 mg) est introduit dans 5 ml de HNO₃ 6N, puis introduit dans un système micro-ondes *Discover*. Celui-ci permet de réduire significativement le temps d'extraction conventionnel (de quelques heures à 4 minutes). Après l'extraction, les échantillons sont centrifugés.

b) Dilution isotopique

Lorsque que nous dosons des traces, il faut tenir compte de l'effet de matrice c'est-à-dire l'influence de l'environnement chimique sur l'élément à doser. Cet effet a une très grande importance car il peut conduire à de

fortes erreurs sur la quantification, par défaut ou par excès, si nous n'en tenons pas compte. Pour compenser cet effet, nous avons utilisé la méthode de la dilution isotopique. Cette dernière consiste à ajouter une quantité connue de standard isotopiquement enrichi de l'espèce à doser, à l'échantillon (^{199}Hg pour quantifier le IHg et Me^{201}Hg pour le MMHg). Il s'agit de réaliser un unique ajout dosé que l'on pourrait considérer comme « idéal » car il a la même forme chimique mais avec une composition isotopique différente de celle de l'élément à doser. Cet ajout qui est appelé "spike" permettra de corriger les dérives sur toute la chaîne analytique. Cette méthode est applicable aux éléments possédant au moins deux isotopes stables pouvant être analysés par spectrométrie de masse sans interférences spectrales ce qui est bien le cas du mercure. De plus, la dilution isotopique présente moins d'inconvénients que l'étalonnage interne étant donné que le dopage est réalisé avec un élément contenu dans l'échantillon. En effet, nous nous affranchissons du choix de l'étalon interne qui peut s'avérer être compliqué du fait qu'il ne doit pas être présent dans l'échantillon naturel. La dilution isotopique procure également de nombreux avantages car elle permet de corriger les dérives au niveau de la préparation de l'échantillon (réactions, non quantitatives, pertes, dilutions) et de l'analyse. Tous les isotopes d'un même élément sont affectés de façon analogue pendant l'analyse ce qui ne modifie pas les rapports isotopiques. Grâce au traceur isotopique, nous pouvons suivre les transformations ou les dégradations (méthylation et déméthylation) au cours de la préparation chimique. L'inconvénient de cette méthode est que sa mise en place peut être longue, car elle nécessite de caractériser précisément la composition isotopique et la concentration des standards enrichis.



Principe de la dilution isotopique (Castelle, 2008)

L'analyse par GC-ICPMS permet de déterminer le rapport R correspondant à l'aire du pic de l'isotope Me^{202}Hg divisé par l'aire du pic de l'isotope Me^{200}Hg : $R = \text{isotope X} / \text{isotope Y}$. Connaissant ce rapport R, on peut alors résoudre l'équation de dilution isotopique permettant ainsi de retrouver la concentration en MMHg de l'échantillon, tous les autres termes de l'équation étant connus.

$$c = \frac{c' w' A_r (R Y' - X')}{w A_r' (X - R Y)}$$

c : concentration en MMHg de l'échantillon (ng/kg)

c' : concentration en MMHg de la solution mono-isotopique ajoutée

w : masse de la prise d'essai de l'échantillon (kg)

w' : masse de l'ajout mono-isotopique (kg)

A_r : masse atomique relative de Hg naturelle ($200,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A_r' : masse atomique relative de Hg dans la solution mono-isotopique ($201,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

X : abondance de l'isotope X dans l'échantillon (abondance naturelle ; %)

X' : abondance de l'isotope X dans la solution mono-isotopique (%)

Y : abondance de l'isotope Y dans l'échantillon (abondance naturelle ; %)

Y' : abondance de l'isotope Y dans la solution mono-isotopique (%)

R : rapport isotopique entre les isotopes X et Y mesuré par GC-ICPMS

c) Dérivation

La Chromatographie en phase Gazeuse (GC) est la technique la plus utilisée pour la détermination des composés méthylés du Hg. Elle a une excellente sensibilité car l'échantillon est introduit dans sa totalité sous forme de gaz dans le détecteur et possède un plus grand pouvoir de résolution que les autres techniques de séparation. Pour augmenter la stabilité thermique des composés ioniques organométalliques, ces derniers doivent être convertis par une réaction de dérivation en composés volatils non polaire. Le choix du réactif de dérivation dépend de la nature de l'espèce à dériver, de sa concentration et de la matrice étudiée. Ici nous avons choisi le tétraéthylborate de sodium (NaBEt₄). La GC ne peut se faire qu'en phase organique car il faut volatiliser efficacement l'échantillon pendant l'injection pour réaliser la séparation chromatographique entre une phase stationnaire (la colonne GC) et une phase mobile (le gaz vecteur : l'hélium dans notre cas). Si l'échantillon est en phase aqueuse, il se volatiliserait difficilement, se recondenserait en liquide dans la colonne et il ne se mélangerait pas bien avec l'hélium et les analytes ne sortiraient jamais de la colonne. Après l'étape de dérivation (éthylation), qui transforme les analytes du Hg en composés volatils totalement substitués (MMHgEt et Et₂Hg) et donc chromatographiables. On réalise donc une extraction liquide/liquide en agitant pendant vingt minutes la solution aqueuse contenant les analytes dérivés et l'isooctane. Les analytes du Hg passent dans l'isooctane car devenus hydrophobes et en même temps on préconcentre les espèces du Hg dans un faible volume de solvant (cela permet d'augmenter la sensibilité et les performances analytiques). L'isooctane est injecté dans la colonne GC (à 250°C) et un gradient de température est appliqué à la colonne. La rétention chimique sur la phase stationnaire freine les analytes et le gradient de température les sépare progressivement en fonction de leur point d'ébullition

d) Analyse ICPMS

L'identification simultanée de différents composés mercuriels peut être obtenue à l'aide de méthodes dites « couplées ». Elles associent en ligne une séparation chromatographique avec un détecteur spécifique. La chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur ICPMS est la technique la plus employée pour l'analyse des espèces méthylées dans des sols. Le couplage GC-ICPMS se divise en trois parties : la GC, la ligne de transfert et l'ICPMS.

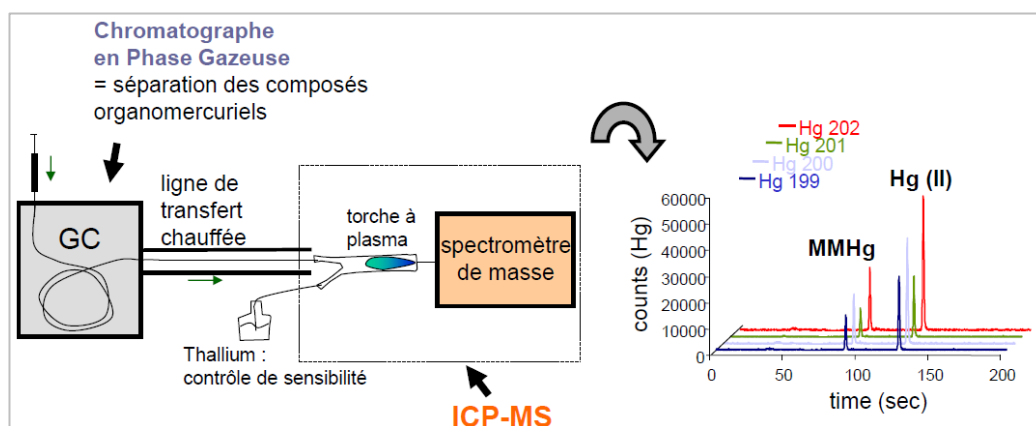


Schéma du couplage GC avec ICPMS

- **La GC** est une méthode séparative dont le système est basé sur trois caractéristiques physiques des molécules : la solubilité, l'absorption et la volatilité. Son principe est de vaporiser les différents constituants d'un mélange à l'entrée d'une colonne. Dans notre cas, l'échantillon est sous la forme d'un liquide volatil. Il est introduit en tête de colonne par une micro-seringue qui va traverser le septum dans l'injecteur. Ensuite, l'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz porteur d'hélium pendant quelques secondes dans le liner avant d'être transféré dans la colonne. Les constituants de l'échantillon vont être séparés selon leur affinité pour la phase stationnaire dans la colonne. Ainsi, chaque constituant va parcourir la colonne pendant un temps spécifique appelé temps de rétention. Pour ces analyses, les composés sont chromatographiables grâce à l'étape précédente de dérivation, où le MeHg et le IHg deviennent le MMHgEt et le Et₂Hg. Ainsi, sur le chromatogramme le « IHg » sort après le « MeHg » car il est plus lourd.

- **La ligne de transfert** permet de relier la GC avec la torche de l'ICPMS. Ainsi, les analytes sous forme gazeuse sont transportés de la GC vers la torche de l'ICPMS à l'aide d'un gaz d'appoint d'argon nommé gaz « make-up ». Pour éviter la condensation dans l'interface, celle-ci est enveloppée d'un manteau thermostaté afin d'être chauffée en permanence. La colonne GC est introduite dans la ligne de transfert, à 10 cm en retrait de la torche. Le gaz make-up est raccordé, via un « T », en entrée de ligne de transfert permettant le gainage du flux d'hélium et son introduction efficace dans le plasma.

- **Le spectromètre de masse couplé à un plasma induit (ICPMS)**, est un détecteur très sensible, rapide, sélectif et permet une analyse multi-élémentaire et multi-isotopique. Il est constitué des éléments majeurs suivants :

-*Le nébuliseur et la chambre de nébulisation* constituent le système d'introduction où les analytes sont introduits directement dans le plasma par la GC. Néanmoins, le nébuliseur et sa chambre sont utilisés pour introduire en continu un étalon interne liquide (solution de thalium, 0,5 ppb) permettant la correction de biais en masse nécessaire à l'application de la dilution isotopique. De plus, l'oxygène dissous dans l'aérosol liquide est indispensable pour assurer la combustion du solvant organique de la GC et ainsi éviter des dépôts de carbone sur les cônes de l'ICPMS. Cette configuration dite en « plasma humide » assure la stabilité des conditions d'ionisation et d'introduction des analytes vers le détecteur.

-*La torche à plasma* permet d'atomiser et d'ioniser les atomes, le plasma est constitué d'un gaz ionisé formé de particules chargées. Les analyses menées ont été réalisées avec un plasma d'argon dont la température est de l'ordre de 3000°C.

-*L'interface* assure le transfert des ions créés dans le plasma, à pression atmosphérique et à température élevée, vers le spectromètre de masse à pression réduite et à température ambiante. Elle est composée de deux cônes successifs, généralement en nickel ou en platine, percés d'un orifice en leur centre, afin de permettre le passage sélectif des espèces. A partir de là, un système de vide accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles ioniques.

-*L'analyseur* permet de séparer les ions produits par la source en fonction du rapport masse/charge. L'analyseur quadripolaire utilisé est composé de quatre barres cylindriques soumises deux à deux à un potentiel composé d'une tension continue et d'une tension alternative. Les ions formés dans la source entrent dans l'analyseur et subissent l'effet du champ quadripolaire. Selon les valeurs des tensions, certains ions adoptent des trajectoires stables, ils traversent le quadripôle ; ils ne sont pas déchargés et peuvent donc être détectés. D'autres, au rapport m/z différent, percutent les barres du quadripôle et donc perdent leur charge empêchant leur détection.

-*Le détecteur* collecte les ions fragments et amplifie le signal associé aux ions. Il est suivi d'un ensemble informatique qui traite le signal et transforme les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

- e) Matériaux de référence certifiés, limite de quantification et de détection

Le certifié utilisé est **IAEA-405**, les valeurs de références et les concentrations mesurées sont données dans le tableau 5. Le pourcentage d'erreur de cette méthode est d'environ 1 – 1,7% pour les concentrations finales obtenues pour les sédiments.

Concentrations de référence du certifié et concentrations mesurées réellement

IAEA-405	Hg				MMHg			
	n	moyenne	Ecart type	RSD %	n	moyenne	Ecart type	RSD %
Valeur certifié (ng.g ⁻¹)		810	40	5		5,49	0,53	9,7
Valeur mesuré (ng.g ⁻¹)	9	855	8	1	9	5,23	0,09	1,7

La limite de détection (**LD**) est la plus petite concentration d'un analyte pouvant être détectée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. La limite de quantification (**LQ**) est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. Les limites de détection et de quantification ont été estimées comme, respectivement, 3 et 6 fois l'écart-type de la moyenne des 9 blancs spikés. Dans notre cas la LQ et LD pour le MMHg sont données dans le tableau suivant :

Valeurs des limites de détection et de quantification du MMHg

MMHg	
LD (ng.g ⁻¹)	LQ (ng.g ⁻¹)
0,03	0,092

Date	Point	points mission	N (°)	W (°)	heure	DOC (mg/l)	Talk (meq/l)	DIC (µM)	CH ₄ (µM)	δ ¹³ C-DIC (‰)	MES (mg/l)	POC (mg/l)	Fe _{tot} (µM)	Fe _{no3} (µM)	P _{tot} (µM)	P _{no3} (µM)	POP (µM)	COP (%)
25/04/14		I16			13:30	10,0	0,251				14,6	1,29	12	0,3	0,30	0,04	0,16	9%
27/05/14		K16			13:00	11,9	0,233				18,3	1,71	11	0,6	0,29	0,06	0,09	9%
17/06/14		L18			13:30	9,7	0,264				15,8	1,22	14	0,5	0,28	0,04	0,10	8%
17/07/14		O16			13:30	10,2	0,288		0,13		13,6	1,39						10%
29/08/14		Q14			12:40	9,7	0,274		0,60		15,3	1,24						8%
19/09/14		R12			11:50	8,5	0,231		0,26		13,4	1,17						9%
22/10/14		V11			14:25	9,5	0,224				11,1	0,93						8%
14/11/14		W15			13:00	8,2	0,184	389	0,08		9,1	0,94						10%
11/12/14		Y22			11:20	10,4	0,240		0,25		10,0	0,99						10%
08/01/15		AA12			11:30	10,3	0,229		0,14		0,7	0,51						78%
19/03/15		GG12			15:25													
29/04/15		JJ12 (2)			15:20													
29/05/15		KK11			14:40													
05/01/16		Haute résolution			12:50													
06/01/16		Haute résolution			13:45													
07/01/16	caillava amont	Haute résolution	45,16615	-1,03919	14:20													
08/01/16		Haute résolution			17:15													
10/01/16		Haute résolution			10:40													
12/01/16		Haute résolution			12:15													
14/01/16		Haute résolution			11:10													
15/01/16		Haute résolution			17:25													
17/01/16		Haute résolution			14:50													
18/01/16		Haute résolution			17:45													
19/01/16		Haute résolution			15:05													
20/01/16		Haute résolution			16:45													
21/01/16		Haute résolution			11:10													
22/01/16		Haute résolution			13:30													
25/01/16		Haute résolution			16:50													
26/01/16		Haute résolution			15:40													
27/01/16		Haute résolution			17:10													
28/01/16		Haute résolution			10:20													
21/01/14		B11			18:20	8,5	0,120		0,52	-19,96								
19/02/14		C3			9:40	10,3	0,113		0,55	-21,50	6,1	1,56	13	0,3	0,10	0,02	0,04	25%
21/03/14		E3			10:26	7,8	0,169		0,45	-18,68	4,0	0,96	18	0,0	0,10	0,01	0,17	24%
24/04/14		I4			11:00	7,7	0,221		0,17	-18,51	2,8	0,65	19	0,0	0,09	0,01	0,06	23%
26/05/14		K4			11:00	9,5	0,161			-18,41	3,5	0,72	15	0,0	0,06	0,01	0,15	20%
16/06/14		L4			10:50	7,7	0,282			-17,76	2,9	0,61	23	0,0	0,07	0,02	0,03	21%
16/07/14		O4			10:50	6,5	0,320		0,13	-18,02	2,5	0,79						32%
28/08/14		Q4			10:25	5,4	0,326		0,13	-16,94	3,4	0,92						27%
18/09/14		R3			10:35	5,7	0,333		0,09	-17,40	3,8	0,93						25%
22/10/14		V3			9:35	4,0	0,314			-18,51	2,8	0,64						23%
13/11/14		W3			11:30	4,3	0,254	463	0,28	-17,59	7,2	1,52						21%
09/12/14		Y7			11:15	7,8	0,233		0,20	-16,96	2,3	0,55						24%
06/01/15		AA3			11:20	7,7	0,149		0,26		2,2	0,40						18%
19/03/15		GG2			09:50	8,9	0,152		0,29		3,2	0,68						22%
29/04/15		JJ2			10:15	7,4	0,254		0,43		3,3	0,71						22%
29/05/15		KK2			9:20	7,1	0,287		0,19		3,0							
08/10/15		Rad3			11:00	4,8	0,258		0,18									
05/01/16		Haute résolution			10:40													
06/01/16	Caupos	Haute résolution	44,93113	-1,07041	12:10													
07/01/16		Haute résolution			13:15													
08/01/16		Haute résolution			18:20													
10/01/16		Haute résolution			11:30													
12/01/16		Haute résolution			11:10													
14/01/16		Haute résolution			10:00													
15/01/16		Haute résolution			15:30													
17/01/16		Haute résolution			15:30													
18/01/16		Haute résolution			15:40													
19/01/16		Haute résolution			16:10													
20/01/16		Haute résolution			15:40													
21/01/16		Haute résolution			09:55													
22/01/16		Haute résolution			12:45													
25/01/16		Haute résolution			15:50													
26/01/16		Haute résolution			14:45													
27/01/16		Haute résolution			15:40													
28/01/16		Haute résolution			11:30													
17/03/16		PP1			9:30	8,7	0,115											

Annexe 6 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements dans les puits du bassin versant des lacs médocains

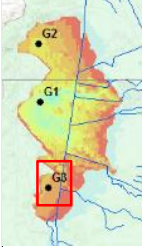

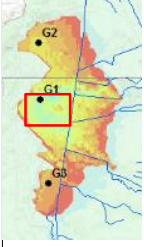

Date	Point	Ref. ech.	Localisation	N (°)	W (°)	Cote NGF (m)	prof.ouvrage/margelle (m)	prof. eau (m)	hauteur margelle (m)	heure	σ (μS/cm)	DO (%)	T (°C)	pH	pCO ₂ (ppmv)	NH ₄ ⁺ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)	NO ₃ ⁻ (μM)							
15/01/15	DFCI 146	CC9	est cousseau	45,04673	-1,08148	18,0		1,04	0,47	16:00	185	1	13,2	5,28											
11/03/15		FF4						12:50		185	2	12,6	5,37	37000	19,6	0,0	0,1								
23/04/15		II4						12:10		164	2	12,6	5,27	38300	9,0	0,2	0,0								
11/06/15		MM4						11:25		167	2	12,8	5,50	28380	9,5	0,3	0,0								
19/11/15								16:45																	
11/12/14	Puit Réserve		est cousseau	45,03712	-1,12362	15,0		1,50		15:05															
08/01/15		AA20						15:00		194	1	13,8	5,78		13,3	0,0	0,5								
17/03/15		FF13						13:15		196	4	13,8	5,75	35100	13,6	0,1	1,1								
24/04/15		II18						15:30		251	2	13,7	5,52	36340	19,5	0,0	0,0								
17/06/15		MM17						16:00		255	1	13,6	5,80	37600	12,0	0,3	0,0								
10/12/14	DFCI 107		est hourtin	45,20768	-1,07868	16,0		4,90	0,40	17:45															
15/01/15		CC8						14:50		320	1	16,1	5,52	46600	10,5	0,1	2,4								
11/03/15		FF5						13:50		319	2	15,0	5,54	43600	9,5	0,2	0,0								
23/04/15		II8						16:00		316	2	14,3	5,32	44800	14,8	0,5	0,0								
11/06/15		MM8						14:50		310	2	14,4	5,65	47680	11,0	0,1	0,1								
19/11/15		15:00																							
04/12/14	DFCI 137/37	Y3	est hourtin	45,09207	-1,01492	23,0		2,33	0,47	13:40	143	1	15,2	5,51		4,6	0,4	1,0							
15/01/15		CC4						11:45		150	1	14,8	5,30	23770	3,3	0,2	0,0								
19/11/15								16:20																	
27/10/14	DFCI 141/36	V18	est hourtin	45,11047	-1,06593	17,1	18,51	1,87	0,40	18:00	170	0	15,4	5,57		5,3	0,2	0,0							
15/01/15		CC5						12:30		168	1	14,3	5,53	35200	5,3	0,0	0,0								
11/03/15		FF8						16:50		182	2	13,0	5,75	33900	7,3	0,3	0,4								
23/04/15		II5						13:30		189	2	13,1	5,66	35600	13,0	0,0	0,0								
11/06/15		MM5						12:45		192	2	13,5	5,93	38100	12,0	0,1	0,0								
19/11/15		16:10																							
27/10/14	DFCI 2	V17	est hourtin	45,14486	-1,06479	18,0		2,53		17:30	233	0	15,6	5,57		6,2	0,2	0,0							
15/01/15		CC6						13:10		284	1	14,6	5,39	20100	6,6	0,0	0,0								
11/03/15		FF7						15:50		284	2	13,2	5,60	35050	5,6	0,0	0,7								
23/04/15		II6						14:30		282	2	13,1	5,65	37600	4,9	0,0	0,0								
11/06/15		MM6						13:30		275	2	13,7	5,78	38240	8,0	0,0	0,2								
19/11/15		15:50																							
04/12/14	DFCI 83	Y4	est hourtin	45,17999	-0,98818	24,0		1,55	0,46	14:30	230	2	14,9	5,39		4,7	0,1	0,0							
15/01/15		CC7						14:00		236	2	14,5	5,41	25900	4,6	0,0	0,0								
11/03/15		FF6						15:00		236	2	13,6	5,39	34800	4,1	0,0	0,2								
23/04/15		II7						15:10		237	2	13,3	5,38	34400	5,1	0,0	0,0								
11/06/15		MM7						14:05		237	2	13,9	5,63	14280	3,0	0,0	0,1								
19/11/15		15:20																							
27/10/14	DFCI 106		est lacanau	44,91028	-1,09998	18,0		2,31	0,58	8:30	174	0	14,7	5,56											
15/01/15		CC1						9:00		178	1	14,2	5,72	24580	11,4	0,1	0,0								
11/03/15		FF1						10:00		185	3	13,9	5,69	24830	11,6	0,0	1,8								
23/04/15		II1						09:20		170	2	13,7	5,53	25000	4,9	0,0	0,0								
11/06/15		MM1						09:20		220	2	13,8	5,84	28000	12,4	0,0	0,0								
19/11/15		17:25																							
24/03/16																									
27/10/14	DFCI 345/42	V14	est lacanau	45,01573	-1,06599	20,0	17,80	2,27	0,41	11:30	170	0	17,5	5,30		5,8	0,2	0,0							
04/12/14		Y2						12:15		161,5	1	15,8	5,21		4,9	0,2	0,0								
15/01/15		CC3						10:30		171	1	14,7	5,29	33350	3,8	0,1	0,0								
11/03/15		FF3						11:40		168	2	12,8	5,34	31500	3,5	0,1	0,0								
23/04/15		II3						10:50		173	2	12,7	5,37	32600	6,5	0,1	0,0								
11/06/15	MM3	10:40	165	2	13,6	5,51	33550	3,4	0,2	0,4															
02/11/15	Rad 7	15:00	141	1	16,3	5,35		2,4	0,3	0,1															
24/03/16		12:30	151	3	13,4																				
27/10/14	DFCI 349/44	V13	est lacanau	44,95582	-1,05508	21,0	17,72	2,12	0,29	9:15	134	0	16,3	5,21		2,2	0,2	0,0							
04/12/14		Y1						11:30		138	1	15,2	5,24		1,9	0,2	0,5								
15/01/15		CC2						10:00		141	1	13,6	5,11	17500	2,4	0,0	0,0								
11/03/15		FF2						10:50		136,3	2	11,7	5,28	15300	2,1	0,0	0,1								
23/04/15		II2						10:06		141,5	2	11,4	5,30	20500	1,9	0,0	0,0								
11/06/15		MM2						10:00		136,4	2	12,5	5,48	18920	2,2	0,0	0,5								
08/10/15		Rad6						16:20		138	2	16,4	5,50	18158,5	2,0	0,2	0,0								
02/11/15		Rad 16						15:50		126	2	15,6	5,28		2,0	0,2	0,6								
24/03/16								11:30		141	3	12,0													
21/12/15		Pz 1						OO3		Ouest Lacanau	44,95728	-1,13128	14,2		2,00	0,97	9:30	230	3	14,5	5,54		1,4	0,3	0,0
16/02/16								OO4							9:45		457	4	13,4	5,60	21150	1,6	0,6	0,0	
19/05/16								1,78		10:50															
21/12/15	Pz 2	OO2	Ouest Lacanau	44,95716	-1,13065	13,5		1,12	0,82	11:10	216	3	13,4	5,48		0,9	1,1	0,0							
16/02/16		OO5						11:05		341	4	11,6	5,48		1,1	1,8	0,0								
19/05/16								0,89		10:43															
21/12/15	Pz 3	OO7	Ouest Lacanau	44,98127	-1,13608	15,7	3,44	3,27	0,78	16:10															
16/02/16								12:46		155,4	40	12,6	4,85	11800	0,1	0,6	0,0								
19/05/16										11:26															
21/12/15	Pz 4	OO8	Ouest Lacanau	44,98097	-1,13540	13,9	1,48	0,97	0,34	15:52															
16/02/16								14:00		124	4	11,2	5,65	8700	0,7	0,5	0,0								
19/05/16										11:00															

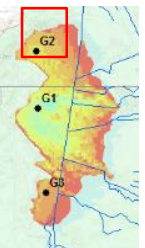

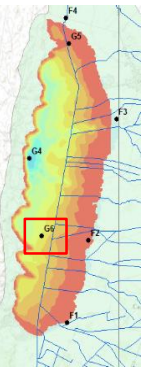

Date	Point	Ref. ech.	Localisation	DIP (µM)	DOP (µM)	Si _o (µM)	Fe _o (µM)	Mn _o (µM)	SO ₄ ²⁻ (µM)	DOC (mg/l)	Talk (meq/l)	δ ¹³ C-DIC (‰)	CH ₄ (µM)	
15/01/15	DFCI 146	CC9	est cousseau	0,2	0,2	288	23	1,2	52	12,3	0,247		3,09	
11/03/15		FF4		0,3	0,0	174	25	1,1	13	9,9	0,312	-25,5	3,00	
23/04/15		II4		0,4	0,0	233	20	1,0	96	19,3	0,183	-26,1	3,15	
11/06/15		MM4		0,3	0,1	231	18	0,9		17,1	0,212	-26,0		
19/11/15														
11/12/14	Puit Réserve	AA20	est cousseau	0,8	0,0	182	53	2,4	20	9,0	0,615		12,51	
08/01/15		FF13		0,8	0,0	332	56	1,4	0	6,7	0,596		16,08	
17/03/15		II18		0,9	1,1	202	60	1,2	59	10,2	0,478		8,02	
24/04/15		MM17		1,0	0,0	270	63	1,7		6,6	0,422			
17/06/15														
10/12/14	DFCI 107	CC8	est hourtin	1,0	0,0	289	12	1,0	197	12,7	0,481	-24,6	2,69	
15/01/15		FF5		0,7	0,0	225	10	0,8	220	12,6	0,503	-25,4	3,23	
11/03/15		II8		0,8	0,0	228	9	0,7	151	12,5	0,426	-25,1	3,76	
23/04/15		MM8		0,8	0,0	226	10	0,1		12,9	0,459	-25,1		
11/06/15														
19/11/15														
04/12/14	DFCI 137/37	Y3	est hourtin	0,2	0,2	193	25	1,8	12	21,1	0,303	-23,2	17,34	
15/01/15		CC4		0,2	0,3	203	37	0,8	12	19,5	0,198	-23,4	18,72	
19/11/15														
27/10/14	DFCI 141/36	V18	est hourtin	0,1	0,1	155	15	1,4		16,7	0,518	-21,8		
15/01/15		CC5		0,2		245	14	1,0	156	14,8	0,642	-21,0	4,99	
11/03/15		FF8		0,1	0,0	212	14	0,7	104	15,6	0,740	-21,5	12,63	
23/04/15		II5		0,2	0,0	155	12	0,9	92	17,5	0,637	-21,3	13,57	
11/06/15		MM5		0,2	0,0	185	13	1,1		18,7	0,668			
19/11/15														
27/10/14	DFCI 2	V17	est hourtin	0,9	0,0	195	32	1,7		8,5	0,376	-24,6		
15/01/15		CC6		0,8		246	35	1,3	121	9,0	0,397	-24,3	1,80	
11/03/15		FF7		0,3	0,0	260	15	1,1	72	6,8	0,487	-23,6	0,15	
23/04/15		II6		0,7	0,0	114	29	0,5	12	8,2	0,642	-24,2	1,43	
11/06/15		MM6		1,2	0,0	197	33			10,2	0,408	-25,0		
19/11/15														
04/12/14	DFCI 83	Y4	est hourtin	1,0	0,0	215	13	1,2	165	8,3	0,477	-24,4	0,38	
15/01/15		CC7		0,9	0,6	230	12	0,6	150	6,1	0,320	-24,6	0,66	
11/03/15		FF6		0,5	0,0	137	6	0,6	173	8,9	0,318	-24,8	0,32	
23/04/15		II7		0,7	0,0	229	8	0,6	145	6,0	0,269	-25,1	0,40	
11/06/15		MM7		1,0	0,0	224	12	0,7		6,3	0,287	-25,4		
19/11/15														
27/10/14	DFCI 106	CC1	est lacanau	1,9		393	50	1,5	23	4,5	0,430	-24,1	0,96	
15/01/15		FF1		2,3	0,0	416	58	1,4	13	4,5	0,564	-24,0	1,08	
11/03/15		II1		0,9		308	21	0,6	22	4,0	0,472	-23,6	0,32	
23/04/15		MM1		1,6	0,0	264	50	0,2		5,9	0,300			
11/06/15														
19/11/15														
24/03/16														
27/10/14	DFCI 345/42	V14	est lacanau	0,2	0,0	202	20	1,6		12,4	0,241	-25,9		
04/12/14		Y2		0,2	0,3	176	21	1,4	145	12,3	0,243	-25,6	0,67	
15/01/15		CC3		0,1	0,4	234	24	0,7	136	11,4	0,252	-25,8	1,21	
11/03/15		FF3		0,1	0,0	207	27	1,1	100	10,5	0,265	-26,7	1,13	
23/04/15		II3		0,2	0,3	182	21	0,7	105	9,8	0,171	-27,1	0,98	
11/06/15		MM3		0,1	0,0	184	21	0,2		11,7	0,205			
02/11/15		Rad 7		0,2		181	17	4,0	103	12,1	0,181	-25,6	1,82	
24/03/16														
27/10/14	DFCI 349/44	V13	est lacanau	0,2	0,0	180	20	1,3		8,5	0,098	-26,0		
04/12/14		Y1		0,2	0,1	146	21	1,2	107	7,7	0,111	-26,9	0,54	
15/01/15		CC2		0,3	0,2	217	19	0,6	101	8,0	0,296	-26,0	0,30	
11/03/15		FF2		0,2	0,0	100	19	0,8	78	7,2	0,118	-26,7	1,12	
23/04/15		II2		0,2		171	18	0,4	59	7,6	0,095	-26,8	1,76	
11/06/15		MM2		0,2	0,1	174	17	0,4		7,1	0,082	-26,1		
08/10/15		Rad6		0,3		167	14	3,5	87	6,4	0,078	-25,6	1,12	
02/11/15		Rad 16		0,3		174	14	2,8	87	7,7	0,088	-25,3	1,53	
24/03/16														
21/12/15	Pz 1	OO3	Ouest Lacanau	2,1		328	60	2,1	65	25,3	0,272	-18,5	81,64	
16/02/16		OO4		2,1	0,0	359	104	0,4	225	56,8	0,150		24,64	
19/05/16														
21/12/15	Pz 2	OO2	Ouest Lacanau	0,6		184	75	2,7	12	12,0	0,384	-23,2	56,72	
16/02/16		OO5		1,1	0,0	335	87	1,5	68	50,2	0,300		49,95	
19/05/16														
21/12/15	Pz 3	OO7	Ouest Lacanau	1,2	0,1	261	19	0,1	92	41,7	0,103		0,14	
16/02/16														
19/05/16														
21/12/15	Pz 4	OO8	Ouest Lacanau	0,6	0,0	188	16	0,0	105	20,3	0,067		1,03	
16/02/16														
19/05/16														

Date	Point	Ref. ech.	Localisation	N (")	W (")	Cote NGF (m)	prof.ouvrage/margelle (m)	prof. eau (m)	hauteur margelle (m)	heure	σ (µS/cm)	DO (%)	T (°C)	pH	pCO ₂ (ppmv)	NH ₄ ⁺ (µM)	NO ₂ (µM)	NO ₃ (µM)					
10/12/14	DFCI 339	Y17	ouest cousseau	45,02463	-1,15229	16,0		4,10		14:55	387	1	14,0	5,28		7,5	0,5	0,4					
11/12/14								3,82															
22/01/15		CC13	ouest cousseau	45,03922	-1,14931	16,6		3,81		14:40	303	1	14,3	5,70	47130	32,2	0,3	12,5					
17/03/15	FF12							11:45	303	2	14,4	5,70	44180	34,3	0,0	0,1							
24/04/15	II11							13:30	303	2	14,4	5,70	43600	8,8	0,9	0,0							
17/06/15	MM12							12:05	300	2	14,3	5,81	45370	34,0	0,7	0,9							
27/10/14	DFCI 1/139	V15						ouest hourtin	44,08734	-1,17604	13,0	10,27	4,19		13:30	488	0	15,9	5,54		0,7	0,5	4,8
10/12/14								4,02		16:20													
27/10/14								5,23		15:50	419	0	15,0	5,84									
10/12/14								5,22		17:35													
22/01/15		CC16	ouest hourtin	45,20470	-1,15500	19,8	14,46	5,26		17:00	358	3	14,2	5,79	21750	2,0	0,0	9,5					
17/03/15	FF18							16:30	376	7	13,6	5,73	21230	1,1	0,6	14,6							
24/04/15	II15							18:00	330	11	13,5	5,95	20100	7,5	0,0	8,8							
17/06/15	MM15							14:30	398	3	13,8	5,92	21900	2,6	0,1	12,8							
27/10/14													4,80		15:25	411	0	15,2	5,66				
10/12/14	DFCI 102		ouest hourtin	45,17830	-1,15172	19,0		4,69		17:10													
27/10/14		V16						3,85		15:00	285	0	15,0	6,23		12,6	0,3	0,3					
10/12/14								3,71		17:00													
22/01/15		CC15	ouest hourtin	45,15954	-1,16196	15,9		3,74		16:04	305	1	14,5	6,18	15700	14,1	0,2	3,6					
17/03/15	FF17							15:50	303	2	14,1	6,20	13470	14,9	0,2	2,5							
24/04/15	II14							14:25	306	2	13,9	6,02	16640	23,8	0,0	0,3							
17/06/15	MM14							14:00	306	1	14,1	6,39	15620	16,2	0,4	1,9							
27/10/14	DFCI 148							ouest hourtin	45,09774	-1,17115	11,0		4,08		14:00	357	0	15,5	5,78				
10/12/14								4,03		16:25													
27/10/14								8,10		14:30													
10/12/14		Y19	ouest hourtin	45,12614	-1,16772	15,4		8,04		16:35	333	1	14,9	6,09		13,3	0,2	1,3					
22/01/15	CC14							15:20	339	1	14,7	6,28	14690	15,8	0,0	1,0							
17/03/15	FF16							15:10	344	4	14,5	6,30	15030	13,2	0,0	3,2							
24/04/15	II13							17:00	336	3	14,4	6,57	15000	13,8	0,0	0,1							
17/06/15	MM13							13:30	331	2	14,4	6,34	15200	13,4	0,0	0,2							
10/12/14	DFCI 337	Y16	ouest lacanau	44,96738	-1,18048	16,0		3,99		13:30	341	1	14,8	5,58		3,3	0,2	1,8					
10/12/14		Y14						2,29		10:30	86	2	15,4	5,27		2,1	0,3	10,8					
22/01/15		CC10	ouest lacanau	44,94658	-1,14696	17,0		2,04		9:30	120	1	14,6	5,65	16600	5,0	0,2	3,9					
17/03/15	FF9							09:15	119,1	3	13,4	5,66	18000	4,1	0,1	4,7							
24/04/15	II9							10:30	131	3	13,3	5,75	16900	6,7	0,8	2,9							
17/06/15	MM9							09:45	130	2	13,7	5,79	14900	5,5	0,0	1,6							
08/10/15	Rad4							14:20	134	3	15,5	5,87	16985,5	4,9	0,1	1,5							
02/11/15	Rad 18							16:40	123	2	15,2	5,92		4,8	1,4	2,1							
10/12/14		Y15											2,35		11:15	226	1	15,5	5,97		5,0	0,7	0,8
22/01/15		CC11											2,16		10:30	228	1	14,7	6,00	23500	3,9	1,1	0,1
17/03/15		FF10											2,08		10:00	240	2	13,3	6,10	23480	4,8	0,7	1,1
24/04/15		II10											2,22		11:15	248	2	13,2	6,10	23500	4,8	1,0	0,0
17/06/15		MM10						2,40		10:30	236	1	13,5	6,12	23620	7,5	0,1	0,2					
08/10/15		Rad5						2,66		15:20	231	3	15,5	6,22	24235,5	4,3	0,7	0,9					
02/11/15		Rad 17						2,70		17:20	209	2	15,5	6,12		4,3	0,9	0,3					
24/03/16								2,11		11:00	232	3	13,7										
22/01/15		CC12	ouest hourtin	45,07834	-1,17128	15,6		5,92		12:40	532	2	15,5	6,02	32800	24,9	0,3	417,6					
17/03/15	FF11							10:45	480	4	14,5	6,05	30700	14,4	0,3	336,6							
24/04/15	II12							16:10	468	4	14,0	6,03	29600	32,8	0,5	274,9							
17/06/15	MM11							11:15	470	4	14,0	6,10	28450	7,3	0,2	67,6							
													6,09										

Date	Point	Ref. ech.	Localisation	DIP (µM)	DOP (µM)	Si _o (µM)	Fe _o (µM)	Mn _o (µM)	SO ₄ ²⁻ (µM)	DOC (mg/l)	Talk (meq/l)	δ ¹³ C-DIC (‰)	CH ₄ (µM)		
10/12/14	DFCI 339	Y17	ouest cousseau	2,0	0,0	530	78	2,6	301	26,1	0,501	-22,0	13,82		
11/12/14															
22/01/15	Puits Grange	CC13	ouest cousseau	0,9	0,0	366	80	2,3	12	13,3	0,636	-6,4	277,34		
17/03/15		FF12		1,1	0,0	369	83	2,3	3	12,8	0,598		271,60		
24/04/15		II11		1,1	0,0	191	65	3,5	22	16,8	0,538		335,26		
17/06/15		MM12		1,0	0,0	293	62	2,2		14,2	0,517				
27/10/14	DFCI 1/139	V15	ouest hourtin	1,3	0,0	379	13	1,9		12,1	0,254	-22,9			
10/12/14															
27/10/14															
10/12/14	DFCI 101		ouest hourtin												
22/01/15		CC16		2,1	2,1	633	7	0,7	223	5,5	0,369	-22,5	0,14		
17/03/15		FF18		1,6	0,0	655	5	0,6	238	5,9	0,322	-22,4	0,13		
24/04/15		II15		2,4	1,2	563	14	0,0	173	6,6	0,375	-21,7	1,10		
17/06/15		MM15		2,1	0,0	540	8	0,4		5,6	0,343	-22,5			
27/10/14	DFCI 102		ouest hourtin												
10/12/14															
27/10/14		V16		10,1	0,0	574	87	2,4		9,1	0,538	-22,9			
10/12/14	DFCI 103		ouest hourtin												
22/01/15		CC15		11,1	0,0	402	109	1,8	110	7,7	0,617	-22,8	1,08		
17/03/15		FF17		11,6	0,0	587	112	1,7	60	7,8	0,657	-22,6	0,90		
24/04/15		II14		11,2	0,0	569	92	2,6	49	8,1	0,626	-22,7	1,34		
17/06/15		MM14		11,7	0,0	553	94	5,5		7,7	0,587	-22,7			
27/10/14	DFCI 148		ouest hourtin												
10/12/14															
27/10/14	DFCI 149		ouest hourtin												
10/12/14		Y19		7,7	0,0	616	41	2,6	110	5,7	0,657	-21,4	0,27		
22/01/15		CC14		8,3	0,0	576	49	1,7	93	5,8	0,671	-22,3	0,65		
17/03/15		FF16		7,4	0,0	580	44	1,2	97	5,4	0,612	-21,5	2,17		
24/04/15		II13		7,9	0,0	515	39	2,6	80	6,6	0,598	-21,6	0,75		
17/06/15		MM13		7,6	0,0	515	39	1,1		6,9	0,571	-22,2			
10/12/14	DFCI 337	Y16	ouest lacanau	3,0	0,0	364	25	1,6	176	11,7	0,379	-22,1	21,11		
10/12/14		Y14		1,0	0,0	224	50	2,3	58	7,7	0,156	-25,4	0,85		
22/01/15	DFCI 348	CC10	ouest lacanau	2,3	0,0	335	95	3,3	61	5,7	0,469	-25,3	1,92		
17/03/15		FF9		1,9	0,0	309	98	3,0	38	5,6	0,125	-25,9	2,95		
24/04/15		II9		1,6	0,0	244	87	2,3	34	6,1	0,092	-26,4	3,47		
17/06/15		MM9		2,2	0,0	263	77	1,6		5,5	0,106	-25,9			
08/10/15		Rad4		2,5		255	79	4,0	21	4,9	0,104	-25,2	1,24		
02/11/15		Rad 18		2,4		257	79	3,7	24	5,5	0,105	-24,9	4,81		
10/12/14		DFCI 350		Y15	ouest lacanau	5,5	0,0	301	146	3,1	208	9,9	0,598	-20,1	1,25
22/01/15	CC11		5,2	0,0		383	141	2,2	171	19,0	0,588	-20,5	1,59		
17/03/15	FF10		5,3	0,0		348	149	2,1	132	17,1	0,650	-21,1	1,77		
24/04/15	II10		5,5	0,0		325	134	2,9	126	19,7	0,586	-21,2	1,94		
17/06/15	MM10		5,6	0,0		307	120	1,9		17,2	0,563	-20,7			
08/10/15	Rad5		5,3			277	110	3,5	90	19,2	0,600	-20,4	3,00		
02/11/15	Rad 17		5,4			289	106	4,4	87	20,3	0,592	-20,4	3,13		
24/03/16															
22/01/15	DFCI 147		CC12	ouest hourtin		24,9	1,9	419	1	2,3	228	6,7	0,898	-19,8	1,14
17/03/15			FF11			23,2	0,0	436	2	1,7	267	8,0	0,798		0,15
24/04/15		II12	27,4		0,0	368	3	1,7	185	7,0	0,684		0,09		
17/06/15		MM11	28,1		0,0	362	1	0,9		5,3	0,738				

Annexe 7 : Résultats des analyses effectuées sur les carottes sédimentaires des lacs médocains

position	photo	Date	saison	Ref. ech.	prof. (m)	prof. (cm)	remarques	Porosité (%)	DOC (mg/l)	Fer (µM)	Fer _{ox} (µmol/g)	Fer _{tot} (µmol/g)	DIP (µM)	P _{ox} (µmol/g)	P _{tot} (µmol/g)															
		08/04/14	printemps	G3	2,1	Surface	220 µS/cm; pH:7.3; Ox:100%; 16.9°C	77%		9			0,05	0,10	0,6	0,1														
						0 à 1	sédiment organique marron	78%	51	85	8	0,10	0,6	0,1																
						1 à 2		59%	49	42	4	0,05	0,3	0,0																
						2 à 3		67%	49	34	4	0,10	0,4	0,1																
						3 à 4		49%	65	19	2	0,05	0,3	0,1																
						4 à 5	sable beige	50%	37	11	1	0,14	0,3	0,0																
						5 à 6		41%	59	10	1	0,24	0,3	0,0																
						6 à 8		43%	35	8	1	0,19	0,3	0,0																
		8 à 10	44%	47	7	1		0,29	0,3	0,0																				
		30/09/14	été	T3	2	Surface	260 µS/cm; pH:7.69; Ox:102%; 21.1°C			5			0,10																	
						0à2	sédiment organique marron	79%	317	24	4	0,05	0,1	0,0																
						2à4		72%	246	21	4	0,05	0,1	0,1																
						4à6		49%	198	8	2	0,05	0,0	0,0																
						6à8	sable beige	41%	138	2	1	0,05	0,0	0,0																
						8à10		46%	144	5	1	0,05	0,0	0,0																
		10à12	45%	141	5	1		0,05	0,0	0,0																				
		03/11/15	automne	Lito 3	2	Surface				1					0,09															
						0à1				sédiment organique verdâtre	92%	6	68		0,00	1,0														
						1à2					84%	134	26		0,00	0,5														
						2à3					77%	201	24		0,00	0,6														
3à5	sable noir					63%				129	18		0,05	0,3																
5à7						43%				92	5		0,05	0,5																
7à9						40%				100	2		0,00	0,5																
9à11	sable beige					41%				91	2		0,00	0,3																
11à13						50%				75	14		0,05	0,5																
13à15						42%				97	8		0,05	0,7																
15à17	sable marron					38%				98	6		0,10	0,5																
17à22						38%				90	6		0,05	0,3																
Surface																														
0à1	organique rouille															77%	49	50		0,00	0,4									
1à2																72%	162	27		0,05	0,1									
2à4																47%	218	11		0,05	0,0									
4à6	sable beige															42%	257	5		0,19	0,0									
6à8																41%	220	3		0,05	0,5									
8à10																41%	260	4		0,05	0,0									
10à12	50%															275	37		0,05	0,1										
12à14	55%															287	31		0,05	0,2										
																08/04/2014	printemps	G1	6,7	Surface	274 µS/cm; pH:7.1; Ox:84%; 14.8°C			8			0,00			
																				0 à 5	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	8				0,00				
																				5 à 10		99				0,10				
		10 à 15	98%	70	123	74	0,10	6,7	2,0																					
		15 à 20	98%	139	136	74	0,24	7,7	2,7																					
		20 à 24	98%	121	135	79	0,19	8,2	3,2																					
		30/09/2014	été	T1	6,2	Surface	258 µS/cm; pH:7.02; Ox:88%; 20.1°C			10			0,05																	
						0à2	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	94%	141	248	91	0,05	7,1	1,1																
						2à4		98%	120	195	89	0,05	9,2	0,9																
						4à6		96%	96	228	83	0,05	10,8	1,1																
						6à8	lacune car retournement de carotte	98%	84	203	82	0,05	7,5	0,8																
						8à10		98%	147	140	71	0,05	7,7	1,4																
						10à12		97%	166	112	67	0,10	6,8	1,7																
						12à16	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	98%	181	105	69	0,14	7,2	2,4																
						18à22		96%	244	101	72	0,96	7,3	2,9																
						22à26		96%	221	113	86	0,91	8,0	3,5																
						26à30	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	96%	199	177	82	2,12	8,4	3,2																
						30à34		97%	148	102	70	1,15	7,8	4,2																
		34à38	96%	147	94	78		0,82	7,6	4,4																				
		38à42	96%	136	99	73	1,06	7,8	4,5																					
		03/11/2015	automne	Lito 1	6,5	Surface																								
						0à1												sédiment non cohésif très organique, noirâtre	99%	22	194		0,00	6,8						
						1à2													98%	64	190		0,00	10,0						
						2à3													99%	13,9	141	191		0,00	6,1					
						3à4													98%	14,0	142	172		0,05	6,6					
						4à6													98%	15,7	268	172		0,00	5,8					
						6à8													98%	13,9	258	178		0,00	8,0					
						8à10													98%	12,4	245	162		0,00	7,4					
						10à12													98%	12,1	257	140		0,05	7,3					
						12à14													98%	11,5	235	105		0,00	5,8					
						14à16													98%	11,0	251	121		0,10	7,0					
						16à20													98%	10,9	280	108		0,34	7,3					
						20à25													98%	11,7	318	130		0,53	9,2					
						25à30													98%	8,2	401	140		0,77	8,0					
						30à35													98%	10,1	487	156		0,96	8,5					
						35à40													97%	12,8	474	143		0,53	7,6					
		19/01/2015	hiver	DD2	6,5	Surface	263 µS/cm; pH:7.29; Ox:98%; 7.4°C			3			0,00																	
						0à2	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	86%	3	173		0,00	6,9																	
						2à4		94%	198	170		0,00	7,5																	
						4à6		94%	228	159		0,05	7,7																	
6à8	87%					168		189		0,00	7,1																			
8à10	97%					178		159		0,00	7,3																			
10à12	95%					129		186		0,00	8,0																			
12à14	96%					103		146		0,00	9,8																			
14à16	97%					110		151		0,05	5,0																			
16à20	93%					132		90		0,19	8,2																			
20à24	93%					163		101		0,47	10,1																			
24à28	92%					205		90		0,62	7,7																			
28à32	95%	240	103		0,76	7,2																								

position	photo	Date	saison	Ref. ech.	prof. (m)	prof. (cm)	remarques	Porosité (%)	DOC (mg/l)	Fer (µM)	Fer _{ox} (µmol/g)	Fer _{red} (µmol/g)	DIP (µM)	P _{ox} (µmol/g)	P _{red} (µmol/g)						
		08/04/2014	printemps	G2	3,5	Surface	257 µS/cm; pH:7; Ox:91%; 15.7°C			10			0,05								
						0 à 1		93%	31	216	43	0,05	2,6	0,9							
						1 à 2		91%	55	125	36	0,05	2,1	0,7							
						2 à 3		86%	57	67	25	0,05	1,8	0,6							
						3 à 4	matière organique, non cohésif	88%	41	42	16	0,10	1,2	0,5							
						4 à 5		85%	40	40	10	0,05	0,9	0,4							
						5 à 6		84%	8	30	7	0,10	0,9	0,2							
						6 à 8		82%	16	27	8	0,10	0,9	0,3							
						8 à 10		76%	21	20	6	0,05	0,8	0,2							
						10 à 12		47%	27	6	0	0,05	0,6	0,0							
						12 à 14		sable marron, noirâtre	48%	45	30	4	0,05	0,5	0,1						
						14 à 16			46%	86	16	0	0,05	0,4	0,0						
						16 à 18		sable beige	47%	48	14	0	0,05	0,4	0,0						
						30/09/2014		été	T2	3,2	Surface	260 µS/cm; pH:7.2; Ox:94%; 20.5°C				3			0,00		
							0à2bis				sable organique	82%	131	45	12	0,05	0,7	0,1			
							2à4					79%	253	35	11	0,05	0,4	0,1			
							4à6				sable noirâtre	60%	73	10	3	0,14	0,4	0,1			
							6à8					67%	143	7	4	0,05	0,3	0,1			
8à10	51%	175	3	2	0,05		0,1					0,1									
10à12	61%	142	6	2	0,05		0,2					0,1									
12à14	sable beige	62%	161	2	0		1,01				0,0	0,0									
03/11/2015	automne	Lito 2	3,3	Surface								2				0,00	4,9				
				0à1	matière organique, non cohésif		95%				5	147		0,00	3,4						
				1à3			93%				133	134		0,00	2,5						
				3à5			92%				106	97		0,00	2,5						
				5à7		91%	97	93		0,19	2,8										
				7à9		91%	93	82		0,00	3,7										
				9à11		57%	50	8		0,00	0,5										
				11à13	sable avec matière organique	53%	83	4		0,00	0,4										
				13à15	sable noirâtre	68%	113	14		0,00	0,7										
				15à17		61%	55	8		0,00	0,6										
				17à19	sable beige avec racine	59%	183	6		0,10	0,4										
				19à21		61%	144	12		0,05	0,5										
19/01/2015	hiver	DD1	3,3	Surface	246 µS/cm; pH:7.23; Ox:97%; 7.5°C				2			0,05									
				0à2	organique	92%	5	206		0,00	1,7										
				2à4		82%	130	47		0,05	1,4										
				4à6		80%	188	29		0,05	0,2										
				6à8		73%	58	31		0,00	0,3										
				8à10		65%	196	14		0,09	0,2										
				10à12		organique et sableux	56%	159	8		0,09	0,3									
						10/04/2014	printemps	G6	4,5	Surface	296 µS/cm; pH:7.57; Ox:105%; 15.7°C			3			0,05				
										0 à 2	sable vaseux gris-marron	99%	2	121	20	0,00	4,2	1,1			
										2 à 3		94%	2	13	6	0,43	2,9	0,5			
										3 à 4		59%	2	0	0	0,24	0,3	0,1			
										4 à 5		69%	1	0	0	0,57	0,6	0,0			
5 à 6	67%	1	0							0		0,52	0,3	0,1							
6 à 8	48%	1	0							0		0,48	0,3	0,0							
8 à 10	46%	4	1							0		0,05	0,3	0,0							
10 à 12	sable noir	51%	11							1		0	0,05	0,3	0,0						
02/10/2014	été	T6	4							Surface		308 µS/cm; pH:7.98; Ox:101%; 21.3°C				1			0,00		
										0à1		niveau vaseux vert-noir avec tige	99%	1	137	2	0,05	3,2	0,6		
										1à2	99%		1	112	2	0,10	2,3	0,4			
										2à3	95%		2	18	1	0,14	1,1	0,5			
										3à4	68%		1	1	0	0,87	0,1	0,0			
										4à6	59%		1	1	0	0,91	0,0	0,1			
										6à8	34%		0	1	0	0,53	0,0	0,0			
										8à10	sable marbré	38%	0	0	0	0,48	0,0	0,0			
										10à12		42%	1	1	0	0,14	0,0	0,0			
				12à16	43%	14	2	0	0,00	0,0		0,0									
				16à20	42%	23	4	0	0,00	0,3		0,1									
				20à24	sable noir	43%	27	4	0	0,00	0,1	0,0									
24à28	43%	31	4	0		0,00	0,1	0,1													
28à32	44%	41	7	2		0,77	0,1	0,3													
32à36	43%	46	6	1		0,00	0,1	0,3													
36à40	43%	47	6	0		0,00	0,1	0,3													
40à44	1					0,00															
10/11/2015	automne	Lito 6	4,35	Surface				1			0,00										
				0à1	Nitella	99%	0	136		0,00	7,5										
				1à2		99%	1	122		0,00	4,2										
				2à3	niveau vaseux vert-noir avec tige	99%	2	113		0,00	3,5										
				3à4		Vase	91%	2	9		0,10	2,3									
				4à6	sable vaseux	65%	0	1		0,10	0,8										
				6à8		46%	0	1		0,25	0,9										
				8à10	sable noir	46%	2	1		0,25	0,4										
				10à12		45%	8	3		0,05	0,6										
				12à14		44%	12	4		0,10	0,5										
				14à16		43%	18	4		0,05	0,4										
				16à18		47%	23	4		0,05	0,5										
18à20																					
20/01/2015	hiver	DD6	4,35	Surface				0			0,00										
				0à1	organique avec verdure et tige	97%		50		0,22	1,9										
				1à2		84%	2	3		0,66	0,7										
				2à3	sable verdâtre	62%	0	1		0,47	0,0										
				3à4		50%	0	0		0,66	0,0										
				4à5	sable beige	41%	0	0		0,66	0,4										
5à6	40%	0	0			0,52	0,0														

position	photo	Date	saison	Ref. ech.	prof. (m)	prof. (cm)	NO ₃ ⁻ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)	NH ₄ ⁺ (μM)	Mn _{ox} (μM)	Mn _{red} (μM)	Mn _{total} (μM)	Si ₄ (μM)	SO ₄ ²⁻ (μM)	POC (%)	S (%)	P _i (μmol/g)	Mn _{ox} (μmol/g)	Fe _{ox} (μmol/g)	prof. (cm)	CH ₄ (μM)											
		08/04/2014	printemps	G2	3,5	Surface	0,19	24,5	13	1,1			43	182																		
						0 a 1	0,26	0,4	42	20,8	5,0	1,3	40	114	11,8																	
						1 a 2	0,32	0,6	70	10,3	0,5	1,0	66	0	10,3																	
						2 a 3	0,30	1,0	80	7,1	0,4	0,8	68	0	7,2																	
						3 a 4	0,30	0,7	94	5,6	1,1	0,7	35	0	7,6																	
						4 a 5	0,24	0,4	115	5,2	1,1	0,0	76	8	6,5																	
						5 a 6	0,15	1,1	120	4,0	1,2	0,7	39	45	3,0																	
						6 a 8	0,26	0,5	121	4,4	1,4	0,7	73	8	3,0																	
						8 a 10	0,19	1,9	145	3,9	1,3	0,8	47	8	4,3																	
						10 a 12	0,24	4,3	146	3,9	1,6	0,6	0	0	0,7																	
						12 a 14	0,04	10,1	147	3,8	2,0	0,7	0	0	3,1																	
						14 a 16	0,52	12,4	181	6,1	1,8	0,0	0	0	1,1																	
						16 a 18	0,37	6,4		6,0	2,0	0,7			1,8																	
								30/09/2014	été	T2	3,2	Surface	0,10	0,0	1	0,9			8	203												
												0a2bs	0,13	1,2	103	14,9	2,2		45	156			8,3	4,4	481							
												2a4	0,10	0,8	244	23,1	1,9		54	23	7,6			5,2	2,3	301						
												4a6	0,26	2,4	378	21,5	1,6		122	23												
												6a8	0,16	2,9	460	18,0	1,3		90	8	3,0											
8a10	0,20	3,5	464	18,9	0,6								158	23																		
10a12	0,30	6,1	544	14,2	0,7								352	23	1,1			2,1	1,6	116												
12a14	0,46	10,2	481	10,2	1,0								307	0																		
surface	0,00	0,0	1	2,0																						-0,5	150					
0a1	0,10	2,0	8	8,5	3,3								0	177													-1,5	70				
1a3	0,36	4,8	152	10,5	3,7								55	65													-2,5	251				
3a5	0,73	3,1	182	8,1	0,9								79	0													-3,5	209				
5a7	0,36	1,7	208	11,6	1,9		66	0													-4,5	285										
7a9	0,36	3,4	275	7,6	1,8		95	0													-6	273										
9a11	0,39	7,9	323	7,0	1,1		103	0													-8	582										
11a13	0,73	7,6	349	3,4	0,7		125	0													-10	2984										
13a15	0,34	3,1	353	9,4	0,7		129	0													-12	4158										
15a17	0,31	4,5	437	7,5	0,8		167	0													-14	1666										
17a19	0,49	6,8	479	10,6	1,2		214	0													-16	2035										
19a21	0,73	6,9	491	11,1	1,2		220	0													-18	1906										
																						-20	1331									
																							-22	732								
		19/01/2015	hiver	D01	3,3	Surface	0,13	13,0	12	0,6			21	242																		
						0a2	0,87	7,3	40	7,3	11,5		36	192	8,8	0,7																
						2a4	0,23	1,8	92	11,7	2,4		50	10	3,7	0,4																
						4a6	0,31	0,0	136	13,2	1,5		121	0	4,3	0,2																
						6a8	0,10	1,3	167	3,9	1,1		105	10	1,3	0,3																
						8a10	0,19	0,0	192	14,2	1,0		413	23	0,7	0,2																
						10a12	0,20	0,0	235	12,4	1,2		274	10	1,5	0,2																

Annexe 8 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Carcans-Hourtin

n° Benne	Latitude	Longitude	Description sédiment	Profondeur (m)	CT (%)	ST (%)	HgTp (µg.kg ⁻¹)
CH-1	45,14569	-1,086860	Sable	0,1	0,15	0,08	0,8
CH-2	45,14553	-1,08751	Sable+plantes	0,1	0,14	0,06	1,0
CH-3	45,14554	-1,0889	Sable	0,2	0,19	0,07	0,7
CH-4	45,14544	-1,09029	Sable	0,2	0,12	0,03	1,2
CH-5	45,14542	-1,0917	Sable	0,3	0,23	0,05	0,8
CH-6	45,14542	-1,0917	Sable	0,3	0,26	0,07	0,7
CH-7	45,14529	-1,09305	Sable	0,6	0,53	0,07	1,3
CH-8	45,14547	-1,09444	Sable	0,8	0,45	0,09	0,8
CH-9	45,14549	-1,09724	Sable	1,1	0,46	0,04	1,2
CH-10	45,14534	-1,09862	Sable	1,5	0,73	0,09	2,0
CH-11	45,14539	-1,10003	Sable	1,8	0,35	0,06	1,7
CH-12	45,14543	-1,10138	Sable	2,1	0,36	0,08	1,9
CH-13	45,14541	-1,10277	Sable	2,2	0,37	0,06	2,7
CH-14	45,14536	-1,10417	Sable	2,3	0,58	0,06	1,7
CH-15	45,14529	-1,10556	Sable	2,6	0,54	0,08	2,4
CH-16	45,14544	-1,10696	Sable	2,9	0,27	0,04	2,2
CH-17	45,14535	-1,10834	Sable	3	0,49	0,05	1,3
CH-18	45,14542	-1,10971	Sable	3,3	0,77	0,05	7,8
CH-19	45,14538	-1,11111	Sable	3,5	0,67	0,10	8,9
CH-20	45,14552	-1,11251	Sable	3,7	0,22	0,04	2,8
CH-21	45,14548	-1,11389	Sable	3,7	1,01	0,16	7,9
CH-22	45,14539	-1,11528	Sable	3,6	0,13	0,05	3,1
CH-23	45,14541	-1,11667	Sable	3,4	0,45	0,05	3,0
CH-24	45,14542	-1,11805	Sable	3,3	0,39	0,05	2,7
CH-25	45,14535	-1,11944	Sable	3,4	0,05	0,01	2,4
CH-26	45,14537	-1,12085	Sable	3,4	0,68	0,09	4,4
CH-27	45,14534	-1,12223	Sable	3,4	0,26	0,07	3,4
CH-28	45,14528	-1,12364	Sable	4,3	0,49	0,07	2,6
CH-29	45,14559	-1,125	Sable	6,7	1,41	0,11	9,9
CH-30	45,14537	-1,12638	Depots_organiques	6,6	17,2	4,59	259,4
CH-31	45,14528	-1,12778	Depots_organiques	7	17,8	3,94	284,3
CH-32	45,1455	-1,12915	Depots_organiques	7,4	14,6	4,07	329,1
CH-33	45,14545	-1,13055	Depots_organiques	7,8	14,8	4,12	282,6
CH-34	45,14531	-1,13195	Depots_organiques	8,2	15,6	3,73	184,2
CH-35	45,14542	-1,13334	Depots_organiques	8,7	13,9	1,71	215,1
CH-36	45,14546	-1,13473	Depots_organiques	9,1	20,5	2,47	200,0
CH-37	45,14544	-1,13612	Depots_organiques	8,8	21,1	2,72	239,8
CH-38	45,1454	-1,1375	Depots_organiques	5,5	15,1	2,9	280,0
CH-39	45,14531	-1,1389	Depots_organiques	1,2	13,8	1,78	164,1
CH-40	45,14532	-1,13942	Sable+plantes	0,5	0,04		0,4
CH-41	45,14533	-1,1391	Sable	0,2	0,21		2,9
CH-42	45,06332	-1,12777	Sable	0,1	0,67		2,5
CH-43	45,06658	-1,1278	Sable	0,8	0,57		4,5
CH-44	45,07226	-1,12784	Sable	1,7	0,67		5,1
CH-45	45,07782	-1,12775	Sable+plantes	2,3	32,1	1,08	55,2
CH-46	45,08337	-1,12786	Sable+plantes	2,9	35,7	1,12	39,0
CH-47	45,09015	-1,12808	Sable+plantes	2	5,43	0,204	23,6
CH-48	45,09447	-1,12772	Vase	3,1	29,5	1,25	85,6
CH-49	45,1	-1,1278	Vase	3,6	18,3	0,922	150,0
CH-50	45,10558	-1,12779	Biofilm	4	13,1	0,715	100,0
CH-51	45,11117	-1,12774	Biofilm	4,6	21,5	2,48	164,0
CH-52	45,11669	-1,12756	Biofilm	4,7	18,5	2,13	218,4
CH-53	45,12224	-1,12792	Biofilm	5,2	7,6	1,58	72,7
CH-54	45,1278	-1,12759	Depots_organiques+sable	5,5	5,95	1,12	94,0
CH-55	45,13334	-1,12785	Depots_organiques	6	11,3	2,27	288,5
CH-56	45,13892	-1,12777	Depots_organiques	6,4	6,25	1,32	137,5
CH-57	45,14445	-1,12758	Depots_organiques	7,1	17,7	3,1	352,8
CH-58	45,15002	-1,12778	Depots_organiques	6,7	4,49	0,903	168,4
CH-59	45,15558	-1,12783	Depots_organiques	6,4	6,13	0,947	90,3
CH-60	45,16112	-1,12779	Depots_organiques+sable	6,5	10,2	1,85	50,0
CH-61	45,16669	-1,12779	Depots_organiques	6,1	10,4	2,32	180,0
CH-62	45,1722	-1,1278	Sable	1	0,09		0,9
CH-63	45,17778	-1,12779	Depots_organiques	1,8	17,7	2,58	156,0
CH-64	45,18333	-1,12764	Depots_organiques	6,4	14,4	2,47	186,0
CH-65	45,18889	-1,12782	Depots_organiques	5,6	10,8	1,08	106,6
CH-66	45,19444	-1,1223	Sable+plantes	1,1	0,52		8,1
CH-67	45,19999	-1,11497	Sable	0,4	0,11		1,2
CH-68	45,20556	-1,11981	Depots_organiques+sable	1,4	3,12	0,494	40,3
CH-69	45,21018	-1,12436	Vase	1,4	19,2	2,27	415,6
CH-70	45,19495	-1,10827	Sable	1,6	0,54		2,5
CH-71	45,18693	-1,10082	Sable	1	0,11		1,1

Annexe 9 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Lacanau

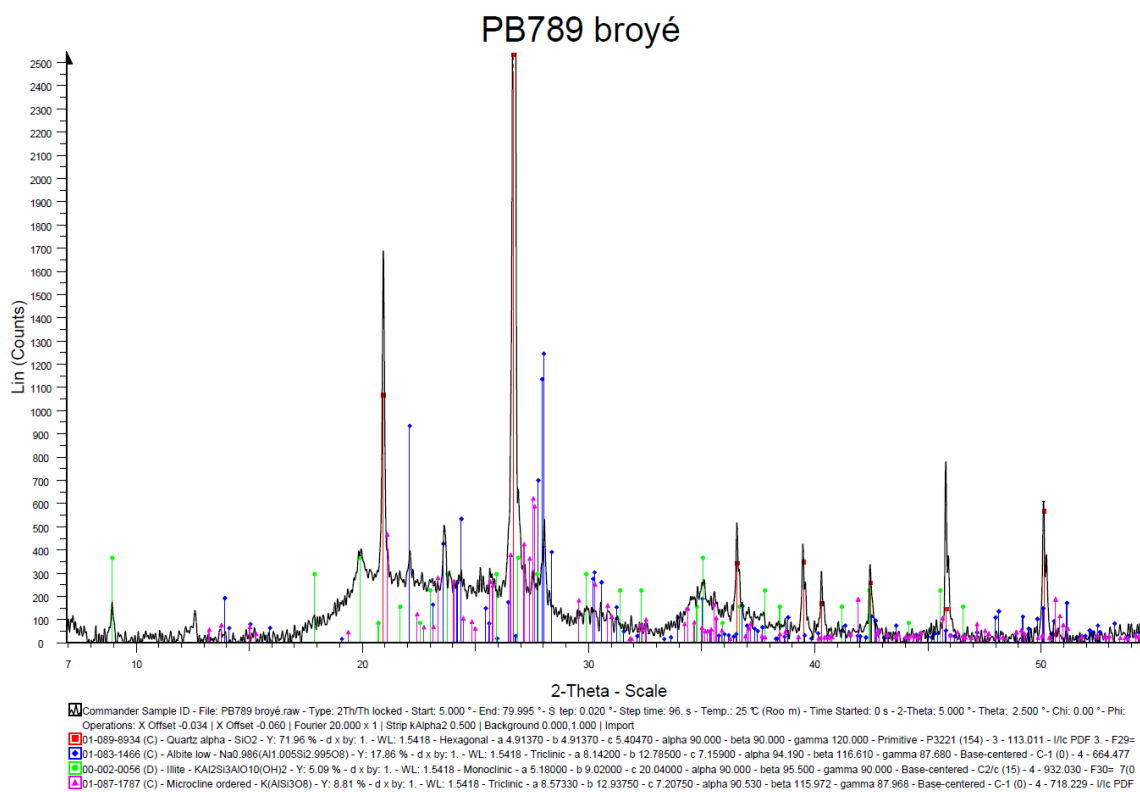
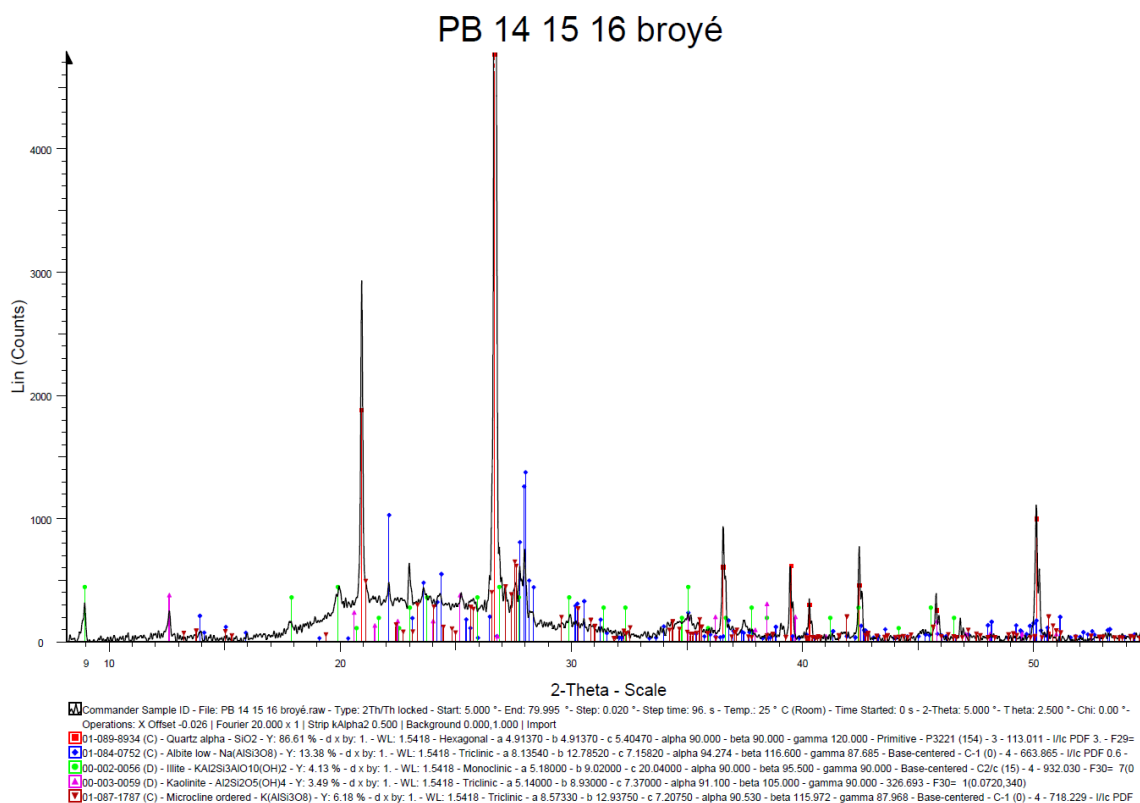
n° Benne	Latitude	Longitude	Description sédiment	Profondeur (m)	CT (%)	ST (%)	HgTp(µg.kg-1)
L1	44,97659	-1,09912	Sable	2,2	0,38	0,12	2,0
L2	44,97656	-1,1	Sable	2,9	0,32	0,10	1,4
L3	44,97659	-1,10144	Sable	2,6	0,41	0,10	1,5
L4	44,97657	-1,10277	Sable	1,5	0,49	0,12	2,8
L5	44,9766	-1,10419	Sable	2,4	0,71	0,13	2,7
L6	44,97658	-1,10559	Sable	3,2	0,25	0,08	8,3
L7	44,97659	-1,10697	Sable	3,3	0,48	0,12	2,4
L8	44,97657	-1,10838	Sable	4,3	0,34	0,10	1,9
L9	44,97656	-1,10976	Depots_organiques+sable	4,4	9,80	1,33	112,6
L10	44,97661	-1,11111	Sable_organique	4,9	0,46	0,12	4,2
L11	44,97655	-1,11254	Sable_organique	4,1	1,31	0,19	2,3
L12	44,9766	-1,1139	Sable_organique	4,2	0,50	0,09	2,5
L13	44,97656	-1,11529	Sable_organique	5,1	0,99	0,11	4,4
L14	44,97659	-1,11668	Sable_organique	4,7	0,26	0,09	4,0
L15	44,9766	-1,11807	Sable_organique	5,2	0,28	0,08	3,0
L16	44,97661	-1,11945	Depots_organiques	4,7	14,20	2,51	134,0
L17	44,97654	-1,12084	Sable_organique	4,5	0,57	0,09	9,6
L18	44,97656	-1,1222	Sable_organique	4,7	0,57	0,10	4,0
L19	44,9766	-1,12362	Sable_organique	3,9	1,27	0,14	14,5
L20	44,97659	-1,125	Depots_organiques	6,7	15,00	2,72	186,2
L21	44,97658	-1,1264	Depots_organiques	7,1	17,70	2,29	138,4
L22	44,97659	-1,1278	Depots_organiques	7,3	17,40	2,94	317,7
L23	44,97665	-1,12917	Depots_organiques	7	17,80	2,19	288,9
L24	44,9766	-1,13055	Depots_organiques	6,5	18,40	2,69	221,7
L25	44,97659	-1,13196	Depots_organiques	6,2	18,40	2,30	219,5
L26	44,97654	-1,13333	Depots_organiques	5,9	19,00	2,16	204,0
L27	44,97659	-1,13474	Depots_organiques	5,4	17,30	1,74	171,6
L28	44,9766	-1,13611	Depots_organiques	5,3	16,40	1,77	227,4
L29	44,97644	-1,1375	Depots_organiques	0,6	18,40	1,43	81,5
L30	44,97643	-1,13816	Plantes	0,5			
L31	44,97649	-1,1386	Sable	0,4	0,09	0,07	0,6
L32	44,93696	-1,12404	Sable	0,6	0,34	0,10	1,2
L33	44,94073	-1,12187	Sable	0,8	0,60	0,12	3,2
L34	44,94305	-1,12142	Sable	1	0,58	0,11	1,8
L35	44,94584	-1,1211	Sable	1	0,72	0,11	2,8
L36	44,94861	-1,12142	Sable	1,3	0,61	0,09	2,8
L37	44,95139	-1,12225	Sable_organique	1,6	1,68	0,15	24,9
L38	44,95418	-1,12355	Sable_organique	4,2	4,42	0,48	58,7
L39	44,95694	-1,12481	Sable_organique	2,4	0,19	0,08	1,7
L40	44,95972	-1,12589	Sable	3,6	0,34	0,08	3,6
L41	44,96251	-1,12667	Sable	4	0,70	0,10	6,2
L42	44,9653	-1,12771	Depots_organiques	5,2	15,90	2,22	248,3
L43	44,96804	-1,1284	Sable_organique	6,4	0,49	0,15	9,2
L44	44,97083	-1,12861	Depots_organiques	5,9	16,90	1,55	213,8
L45	44,97363	-1,12894	Depots_organiques	5,1	17,10	3,18	211,0
L46	44,97639	-1,12909	Depots_organiques	7	15,60	1,75	242,2
L47	44,97917	-1,12911	Depots_organiques	5,2	15,80	2,13	137,3
L48	44,98194	-1,12867	Sable	3,6	0,99	0,16	13,6
L49	44,98473	-1,128	Sable	3,6	0,83	0,14	6,2
L50	44,9875	-1,12779	Sable	3,6	0,36	0,08	1,9
L51	44,99027	-1,12934	Sable	2,9	0,44	0,09	3,5
L52	44,99305	-1,13101	Sable	3,1	0,96	0,12	7,8
L53	44,99584	-1,13274	Sable_organique	3	1,02	0,16	34,8
L54	44,99863	-1,13424	Sable_organique	2,8	1,02	0,18	11,4
L55	44,99275	-1,14137	Plantes	2,4			
L56	44,99278	-1,13847	Plantes	3,2			
L57	44,98944	-1,12739	Sable	2,9	0,13	0,08	2,0

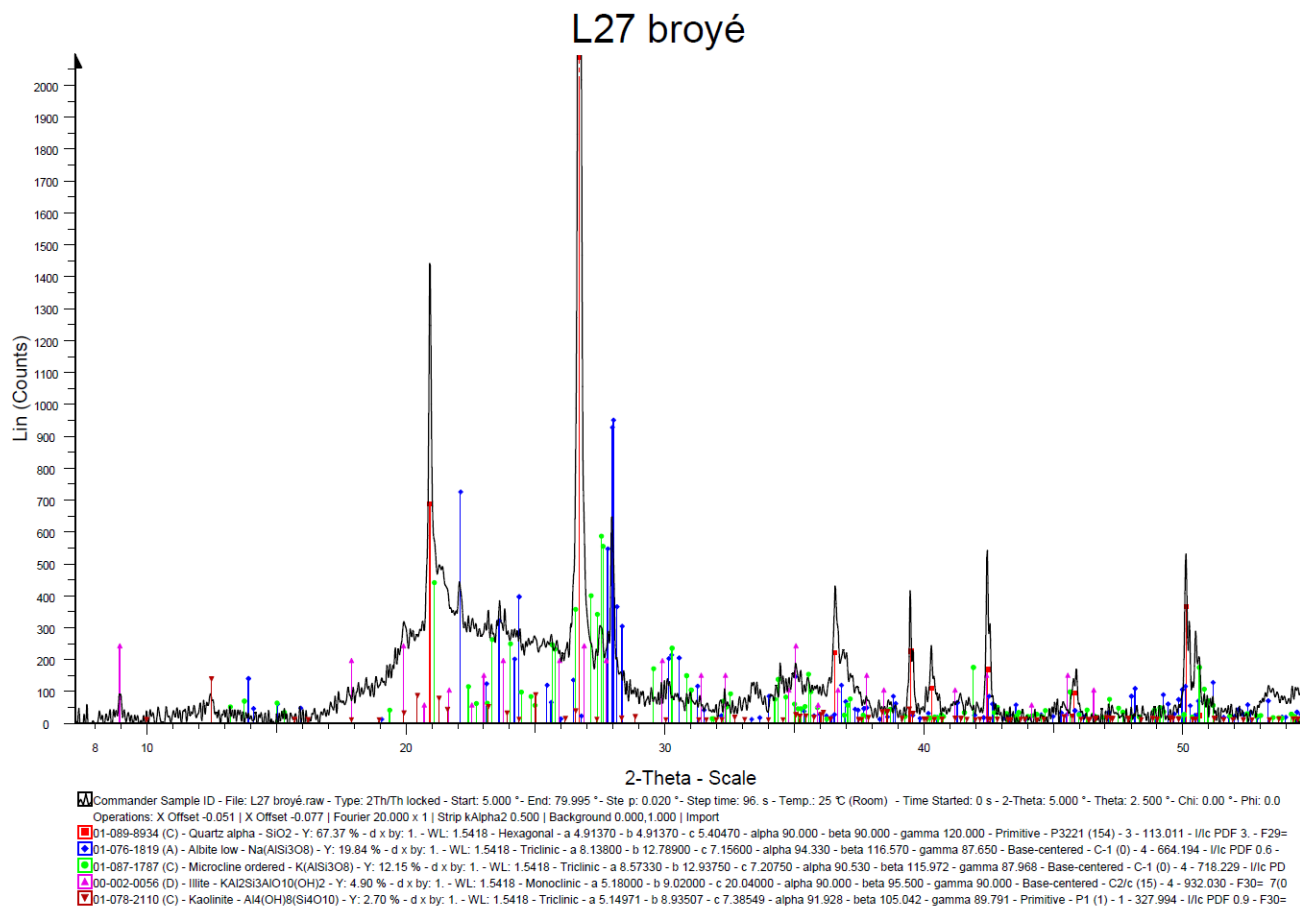
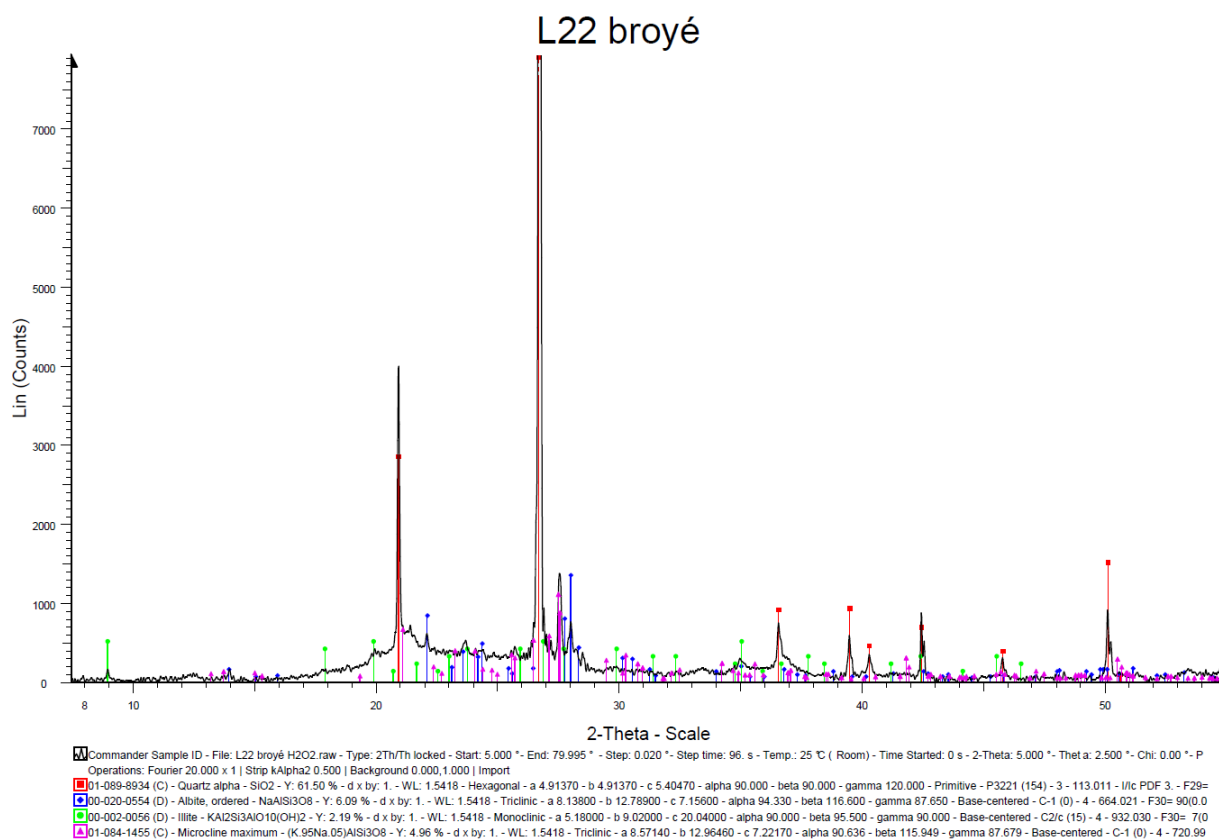
**Annexe 10 : (a) Résultats de la granulométrie réalisée sur les sédiments sableux;
(b) résultats de la granulométrie réalisée sur les sédiments organiques attaqués à l'H₂O₂**

a	Sample Name	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	Sample Name	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
	CH1	271,1	413,9	633,3	L1	243,1	372,2	553,9
CH3	212,3	353,8	565,5	L2	276,4	404,0	591,7	
CH4	278,8	409,1	599,8	L3	267,7	391,4	573,8	
CH6	282,5	416,5	619,2	L5	237,4	362,3	541,8	
CH7	243,1	400,3	658,1	L7	210,1	348,2	554,9	
CH8	271,7	411,6	624,1	L31	244,0	334,9	462,6	
CH9	276,1	421,0	643,8	L32	245,3	372,5	566,1	
CH10	256,3	404,1	635,9	L35	270,1	413,0	609,7	
CH11	243,5	388,8	617,5	L41	166,9	367,1	609,7	
CH12	269,5	409,6	623,9	L50	258,1	391,6	596,6	
CH13	254,4	390,0	596,4	L52	139,6	343,3	579,7	
CH14	290,3	442,1	675,7	L57	256,4	378,8	559,5	
CH15	271,8	427,3	670,3	PB2	193,3	295,0	436,6	
CH16	284,1	453,6	742,9	PB20	55,7	326,1	588,4	
CH18	269,2	450,0	727,0	PB21	33,5	321,3	522,9	
CH19	295,2	453,4	700,3	PB23	202,1	341,1	553,3	
CH20	288,5	461,0	742,9	PB26	20,7	163,7	529,3	
CH21	273,4	484,0	852,8	PB30	211,4	357,9	628,2	
CH22	286,9	443,0	685,6	PB32	196,7	331,1	544,1	
CH23	272,1	461,4	844,5	PB34	210,3	338,9	529,7	
CH24	267,5	442,2	738,7	PB37	240,6	421,3	727,0	
CH25	278,8	452,7	731,3	PB38	192,6	362,9	684,7	
CH26	284,1	457,9	760,0	PB41	202,1	300,7	449,3	
CH27	284,1	436,7	674,4	PB44	230,9	341,5	505,1	
CH28	280,8	429,1	658,6	CS23	253,9	361,1	515,4	
CH29	283,7	466,9	758,6	CS15	280,6	456,3	737,6	
CH40	291,1	401,7	554,0	CS49	228,8	314,2	429,5	
CH41	249,4	359,3	519,6	CS7	241,9	415,6	704,2	
CH42	260,3	390,4	582,6	CS59	231,8	322,0	446,2	
CH43	276,2	404,3	591,3	CS9	271,2	444,7	731,6	
CH44	212,7	352,0	549,3	RS3	70,0	410,0	729,9	
CH62	233,3	345,2	510,3	RS13	244,1	376,8	583,8	
CH66	203,1	313,6	460,9	RS18	61,4	368,6	620,5	
CH67	259,7	355,6	486,4	RS26	220,4	344,3	534,5	
CH70	244,8	388,4	611,8	RS29	55,6	344,7	604,5	
CH71	270,2	383,3	544,6	RS40	248,7	374,4	565,1	

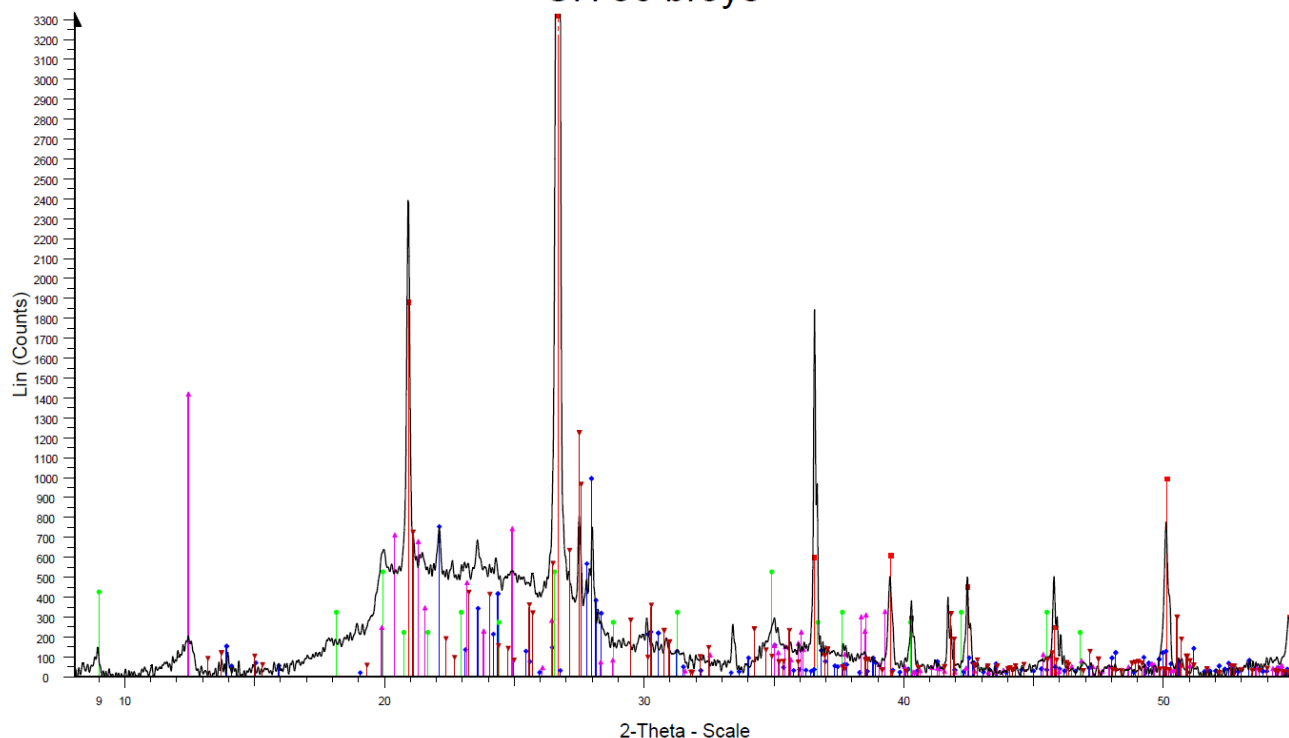
b	Sample Name	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
CH36	3,044	19,574	76,55	
CH39	2,413	15,475	69,599	
L22	2,288	13,555	64,701	
L27	2,272	13,155	61,525	
CS32,33,34	1,811	10,959	59,344	
CS42,43,44	2,249	13,73	65,432	
PB7,8,9	1,807	10,392	48,445	
PB14,15,16	2,042	13,268	50,736	

Annexe 11 : Résultats des diffractogrammes RX sur les sédiments organiques attaqués à l'H₂O₂





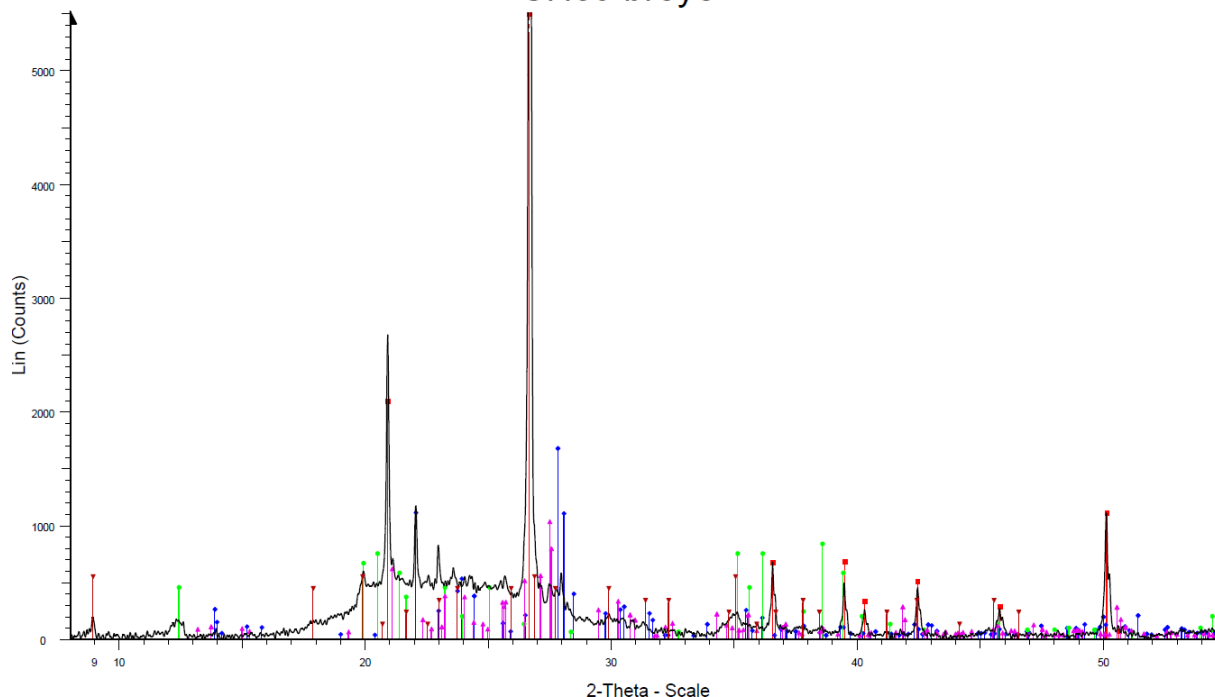
CH 36 broyé



Commander Sample ID - File: CH 36 broyé.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 79.995 ° - S tep: 0.020 ° - Step time: 96. s - Temp.: 25 °C (Room m) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0
 Operations: X Offset 0.000 | Fourier 20.000 x 1 | Strip kAlpha2 0.500 | Background 0.000,1.000 | Import

- 01-089-8934 (C) - Quartz alpha - SiO₂ - Y: 94.35 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Hexagonal - a 4.91370 - b 4.91370 - c 5.40470 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.011 - I/c PDF 3 - F29=
- 01-074-0603 (A) - Albite low - Na(AlSi₃O₈) - Y: 10.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 664.194 - I/c PDF 0.6 -
- 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 - K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H₂O - Y: 5.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Monoclinic - a 5.20000 - b 9.00000 - c 20.00000 - alpha 90.000 - beta 95.500 - gamma 90.000 - 931.691 - F23= 1(0.0610,563)
- 01-079-1570 (A) - Kaolinite 1A - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - Y: 15.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 5.15540 - b 8.94480 - c 7.40480 - alpha 91.700 - beta 104.862 - gamma 89.822 - Base-centered - C1 (0) - 2 - 329.893 - I/c PDF
- 01-084-1455 (C) - Microcline maximum - (K₉₅Na₀₅)AlSi₃O₈ - Y: 12.99 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.57140 - b 12.96460 - c 7.22170 - alpha 90.636 - beta 115.949 - gamma 87.679 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 720.9

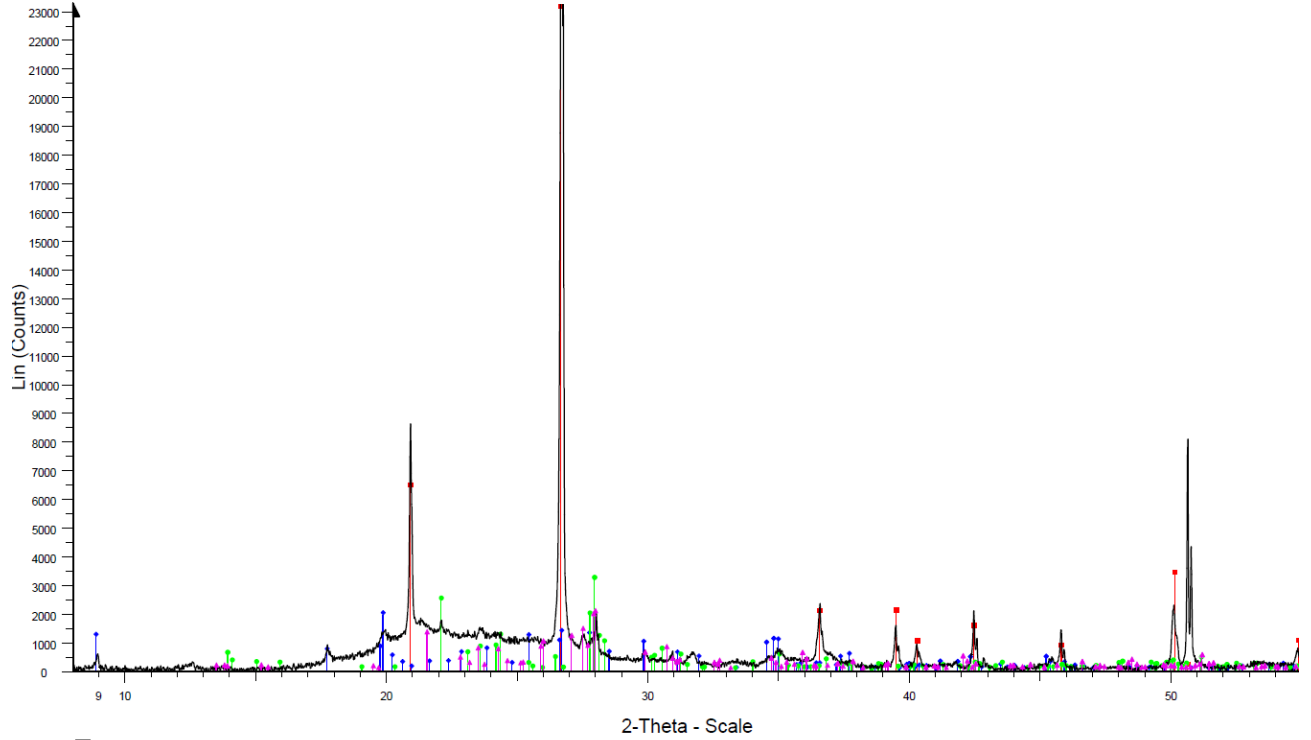
CH39 broyé



Commander Sample ID - File: CH39 broyé.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 79.995 ° - S tep: 0.020 ° - Step time: 96. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0
 Operations: X Offset -0.026 | X Offset -0.034 | Fourier 20.000 x 1 | Strip kAlpha2 0.500 | Background 0.000,1.000 | Import

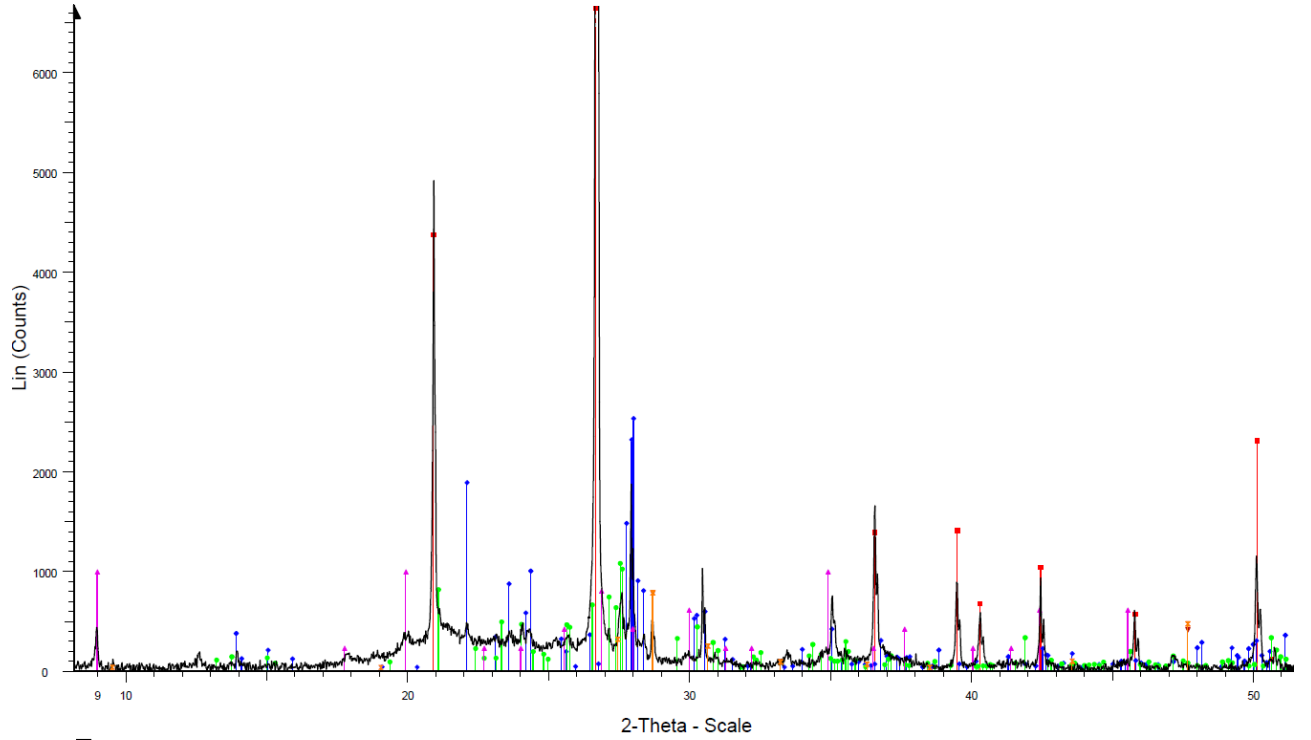
- 01-089-8934 (C) - Quartz alpha - SiO₂ - Y: 81.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Hexagonal - a 4.91370 - b 4.91370 - c 5.40470 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.011 - I/c PDF 3 - F29=
- 01-078-1995 (C) - Albite intermediate - Na(AlSi₃O₈) - Y: 13.85 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.14900 - b 12.84000 - c 7.12000 - alpha 93.830 - beta 116.470 - gamma 89.510 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 665.212 - I/c P
- 00-012-0447 (D) - Kaolinite 1T - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - Y: 7.15 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 5.14000 - b 8.93000 - c 6.91250 - alpha 91.800 - beta 104.500 - gamma 90.000 - 307.017 - F30= 1(0.1220,195)
- 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAlSi₃O₈ - Y: 8.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.57260 - b 12.96180 - c 7.21880 - alpha 90.570 - beta 115.920 - gamma 87.750 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 720.857 - I/c PD
- 00-002-0056 (D) - Illite - KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Y: 4.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Monoclinic - a 5.18000 - b 9.02000 - c 20.04000 - alpha 90.000 - beta 95.500 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 932.030 - F30= 7(0

C5 42 43 44



Commander Sample ID - File: C5 42 43 44 raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 79.995 ° - S tep: 0.020 ° - Step time: 192. s - Temp.: 25 °C (Ro om) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0
Operations: Strip kAlpha2 0.000 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.000,1.000 | Import
[Red square] 01-089-8934 (C) - Quartz alpha - SiO2 - Y: 63.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Hexagonal - a 4.91370 - b 4.91370 - c 5.40470 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.011 - I/c PDF 3 - S-Q
[Blue square] 01-070-3754 (C) - Illite - K(AH4Si2O9(OH)3) - Y: 4.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Monoclinic - a 5.22300 - b 9.01800 - c 20.14300 - alpha 90.000 - beta 95.700 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 944.065 - I/c PDF 0
[Green square] 01-075-1142 (C) - Albite high - Na(AlSi3O8) - Y: 6.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 664.194 - I/c PDF 0.6 -
[Purple square] 01-087-1789 (C) - Microcline ordered - K(AlSi3O8) - Y: 4.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.37220 - b 12.89900 - c 7.13280 - alpha 90.380 - beta 116.290 - gamma 87.930 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 690.128 - I/c PDF

C5 32 33 34



Commander Sample ID - File: C5 32 33 34 raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 79.995 ° - S tep: 0.020 ° - Step time: 96. s - Temp.: 25 °C (Ro om) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0
Operations: Strip kAlpha2 0.500 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.000,1.000 | Import
[Red square] 01-089-8934 (C) - Quartz alpha - SiO2 - Y: 125.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Hexagonal - a 4.91370 - b 4.91370 - c 5.40470 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.011 - I/c PDF 3 - F29
[Blue square] 01-084-0752 (C) - Albite low - Na(AlSi3O8) - Y: 15.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.13540 - b 12.78520 - c 7.15820 - alpha 94.274 - beta 116.600 - gamma 87.685 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 663.865 - I/c PDF 0.6 -
[Green square] 01-087-1787 (C) - Microcline ordered - K(AlSi3O8) - Y: 6.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Triclinic - a 8.57330 - b 12.93750 - c 7.20750 - alpha 90.530 - beta 115.972 - gamma 87.968 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 718.229 - I/c PDF
[Purple square] 00-002-0058 (D) - Muscovite - H2KA13Si3O12 - Y: 5.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Monoclinic - a 5.18000 - b 9.02000 - c 20.04000 - alpha 90.000 - beta 95.500 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 932.030 - F25= 4
[Red triangle] 01-089-2874 (C) - Sphalerite, cobaltian, syn - Zn0.7544Co0.2456S - Y: 4.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Cubic - a 5.39180 - b 5.39180 - c 5.39180 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - F-43m (216) - 4 - 1
[Orange square] 01-089-2739 (A) - Wurtzite-6H - ZnS - Y: 4.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5418 - Hexagonal - a 3.81200 - b 3.81200 - c 18.69000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P63mc (186) - 6 - 235.205 - I/c PDF 3.2 - F29=

Annexe 12 : Article (Buquet et al., 2016)

Estuarine, Coastal and Shelf Science 179 (2016) 79–89



Contents lists available at ScienceDirect

Estuarine, Coastal and Shelf Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ecss



Shape of the shallow aquifer at the fresh water–sea water interface on a high-energy sandy beach



Damien Buquet ^{a, b, *}, Colette Sirieix ^a, Pierre Anschutz ^b, Philippe Malaurent ^a, Céline Charbonnier ^b, Fabien Naessens ^a, Stéphane Bujan ^b, Pascal Lecroart ^b

^a Laboratory I2M GCE, University of Bordeaux, Allée Geoffroy St Hilaire, CS 50023, 33615 Pessac Cedex, France
^b EPOC, University of Bordeaux, CNRS, Allée Geoffroy St Hilaire, CS 50023, 33615 Pessac Cedex, France

Abstract

Inland aquifers are connected to the ocean through permeable coastal sediments. The mixing zone between sea water and fresh-groundwater forms a so-called subterranean estuary. The dynamics and the shape of this interface influence fluxes of fresh water to the coastal zone. On tidal sandy beaches, tide and waves actions lead to the formation of an intertidal saline circulation cell that complements the structure of the subterranean estuary between sea water and fresh water. The upper beach corresponds to the recharge zone, where large volumes sea water penetrate the sediment at high tide, whereas the lower beach corresponds to the discharge zone of older pore water that remains in the sand for several tidal cycles. The objective of our study was to characterize the shape and the evolution of this saline cell in a high-energy macro-tidal beach, the Truc Vert beach (SW France). In order to assess the distribution of saline, brackish and fresh water in this high-energy beach aquifer, we conducted electrical resistivity tomography (ERT) measurements from the lower beach face to the sand dune in winter 2012–2013. We also measured water table elevation and salinity in three piezometers situated at the base of the dune and in pore waters at low tide on tidal cross-shore transects. Results show that the intertidal saline plume can be identified and localized with the ERT method. The fresh-saline water interface is almost vertical in the upper beach. The saline circulation cell occupies the upper part of the tidal beach over a thickness of 5 m deep. Below this saline cell, a brackish water flows to the ocean: about 30% of fresh water was found in pore water in the lower part of the beach. Shifting of the vertical front between saline and fresh waters of about 2 to 5 m occurred during the spring-neap tidal cycle. This migration is small relative to the beach size, suggesting that the transition zone is relatively stable. The variations in salinity of the circulation cell suggest that the position of the saline plume is controlled by the spring tide level. Our results differ slightly from studies based on modeling and piezometric measurement made in less exposed micro-tidal sandy beaches. Our data would allow to better constrain numerical models that would enable to quantify water residence time and solute fluxes in subterranean estuaries of high-energy beaches.

1. Introduction

The population growth, the expansion of coastal cities and the climate change have made the study of the sea water-fresh water interface essential for several years (Van Dam, 1997; Creel, 2003). The world's population is mainly located along coasts. This population uses coastal aquifers for drinking water, agriculture and industry (Cheng and Ouazar, 2003) making them more sensitive to the salt water intrusion. Both knowledge of the hydrogeological context, of the coastal dynamics and of the evolution of water needs are key elements to assess the risk induced by the infiltration of saltwater into fresh water aquifers.

Recent studies have shown that a mixing between groundwater and sea water in a coastal aquifer defines an area of important biogeochemical reactions. These reactions are characterized by a strong physical and chemical gradient. This area, called subterranean estuary may influence the cycle of trace elements and reduces the impact of continental anthropogenic contaminants for the ocean (Kroeger and Charette, 2008; Charette and Sholkovitz, 2002).

From a hydrogeological point of view, the first works made to characterize the fresh water - saltwater interface was done by Badon-Ghyben (1889) and Herzberg (1901). Two kinds of approaches coexist to characterize fresh

water – saltwater interface: models with sharp interface, where fresh water flows from the continent to the ocean on a static salty groundwater; models of diffuse interfaces where we consider the convergence of the flows of fresh and salt water from the continent to the ocean in a mixing zone (Boufadel, 2000; Robinson et al., 2007).

Recently, Bakhtyar et al. (2012) have used the code SEAWAT (Guo and Langevin, 2002). This code couples MODFLOW for the flow (McDonald and Harbaugh, 1988) and MT3DMS for multispecies solute transport (Zheng and Wang, 1998). The authors have achieved a numerical analysis to characterize the transport with variable density. The model combines the flows in the groundwater and the transport of dissolved substances with different physical forcing. In these studies, the authors have incorporated the effect of the tide and waves on transfers taking place in a beach aquifer. The modeling showed that in addition to the characteristic shape of the salt water intrusion as defined by the model of Ghyben Herzberg, wave action and the tide induce the formation of a saline circulation cell on the beach. With a constant hydraulic gradient upstream, the effect of tide is more important than the effect of waves to form the salt water cell. Their combined effects are additive (Bakhtyar et al., 2012). The upper beach corresponds to the recharge zone of the cell, where large volumes of sea water penetrate the permeable sediment at high tide, whereas the lower beach corresponds to the discharge zone of older pore water that can remain in the sand for several tidal cycles.

The shape and the dynamics of saline cells has been identified from direct measurements based on piezometer placed on cross-shore transect of tidal beaches (e.g. Turner and Acworth, 2004; Charette et al., 2005; Heiss and Michael, 2014). In high-energy beaches, the installation of piezometer on cross-shore profiles is precluded, because of topographic changes due to sand movements. Geophysics can be used to provide information on the fresh water-salt water interface and its evolution as a function of forcing (Swarzenski et al., 2007a; Swarzenski et al., 2007b). Among the geophysical methods, direct current methods can be used to characterize the interface because the resistivity of the soil depends on the conductivity of the pore water and water saturation (Archie, 1942). The large electrical resistivity contrast between sand saturated with sea water ($0.2 \Omega\text{m}$) and brackish to fresh water ($> 5 \Omega\text{m}$) makes it possible to map the subsurface groundwater salinity distribution using geophysical techniques. Three types of electrical methods have been commonly used in coastal environments: vertical electrical survey (VES, 1D) (Van Dam and Meulenkaamp, 1966; Nowrooziet al., 1999, Wilson et al., 2006; Goes et al., 2009; Oulaaross et al., 2009), electrical resistivity tomography (ERT, 2D) (Chouteau et al., 2012; Dimova et al., 2012; Stieglitz et al., 2008; Wilson et al., 2006; Abdul Nassir et al., 2000; Morrow et al., 2010; Ogilvy et al., 2009), and induced polarization (IP) (Slater and Sandberg, 2000). These methods allowed to measure spatial variations in subsurface resistivity and to map the interface between fresh and salt water and therefore discharges of groundwater (Chouteau et al., 2012; Dimova et al., 2012; Stieglitz et al., 2008). Two-dimensional resolution of ERT is more suitable than the VES for complex interfaces (saline plume, dipping broadcast area...). Recent devices reduce acquisition time.

ERT measurements were performed on different beaches (Lanyon et al., 1982), and the tide impact on continental groundwater has been described in many studies. The electrical data obtained by Slater and Sandberg (2000) showed a phase shift between salinity changes and groundwater level in the coastal subsurface during a tidal cycle. Previous studies have estimated the water recirculation flow and solute fluxes in high energy beaches. These results were obtained using modeling (e.g., Nielsen, 1990; Robinson et al., 2007, Chassagne et al., 2012; Bakhtyar et al., 2012), tracer experiments (Heiss and Michael, 2014) or direct quantification based on the results of ERT under appropriate conditions (Dimova et al., 2012; Stieglitz et al., 2008). Our study shows for the first time ERT data on high-energy macrotidal sandy beach. It provides information on the geometry of the subterranean estuary. This data will be useful to better understand the biogeochemical fluxes (Anschutz et al., 2009; Charbonnier et al., 2013a; Charbonnier et al., 2013b) and to constrain the coupled transport-biogeochemistry model (Chassagne et al., 2012) in this context.

2. Material and methods

2.1. Study site

The study site is located in the southwest of France, on the Aquitaine coast (Figure 1). The sandy coastline is 240km long. It is located between the Gironde and Adour estuaries and is bordered by high sandy dunes. From a geological point of view, the first 40 meters of our prospection area are characterized by marine, lake and ancient paths rivers deposits (Féniès and Lericolais, 2005).

Truc Vert Beach is representative of the Aquitaine coast beaches with a system of double bars (Castelle et al., 2007). Sandy formations (dune, interdune and foreshore) are an aquifer with high transmissivity and permeability. The foreshore is sand with an average grain size of 300 to 400 microns and a porosity between 0.38 and 0.42 (Charbonnier et al., 2013b). Less permeable zone with more clay, corresponding to the Pliocene would be present at a depth of -30 to -40m (based on Féniès and Lericolais, 2005). Prospected volumes consisted of the sandy sediment exclusively.

The topography of this area is explained by the presence of recent dunes deposited by wind and the present of sand deposited by the ocean on the beach. It can be modified cross-shore depending on the swell, tidal regime

and meteorology. Accretions or erosions of more than 1m were observed within two weeks (Charbonnier et al., 2013b). The precise topographic survey was done for each measurement survey. The average tidal range is 3.2 m, up to 5m during spring tides. This range is under conditions of high energy with swell average amplitude of 1.5 m. This amplitude can reach 10m during winter storms (Butel et al., 2002). The 0 m NGF (Figure 1) corresponds to the mean sea level.

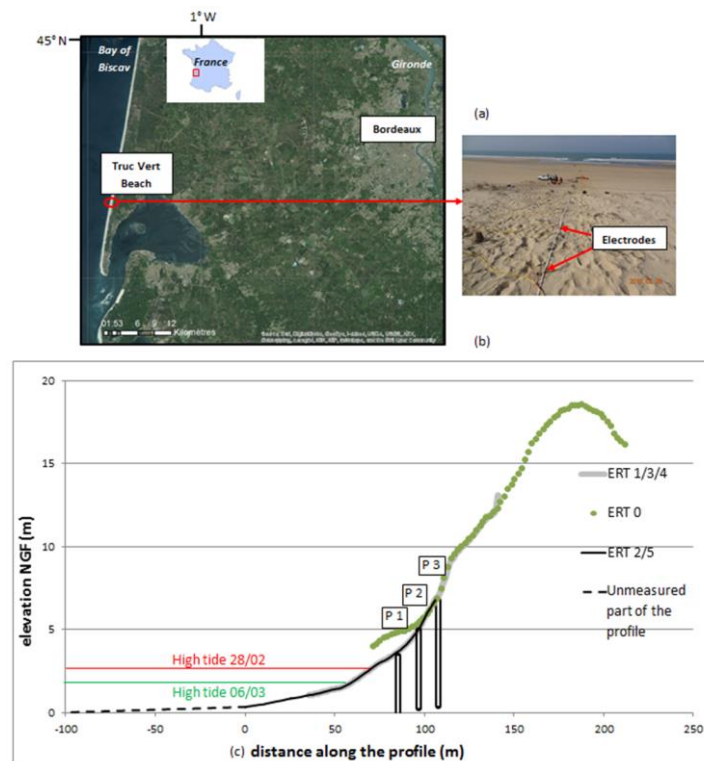


Figure 1 : Location of the study site (WGS84) (a) and photography of the beach (b) and profile (c) representing the position of the ERT and boreholes (P1, 2 and 3) installed on the beach with the topography measured by DGPS. The distance on the horizontal axis is the same in figures 1, 2, 4 6, and 7. The position - 100 m corresponded approximately to low tide on March 6. The 0 m position corresponded to the lowermost ERT investigation on the tidal beach (figure 7)

2.2. Electrical survey

We performed geophysical investigations, which could provide large-scale information on the aquifer. We realized five electrical resistivity tomography (ERT) profiles (see location on Figure 1). ERT is an active geoelectrical prospecting technique used to obtain 2D images of the subsurface electrical resistivity distribution. The electrical resistivity of soils is highly dependent on their water content, ionic concentrations and clay content. This geoelectrical method consists in the injection of current into the ground through a set of electrodes, and the measurement of the resulting electrical potential differences between another set of electrodes at the surface. The mathematical association between electric currents and voltage measurements provides the apparent resistivity distribution of the ground called pseudo-sections. In order to have a better spatial resolution, we used a Dipole-dipole configuration. For 2D profiles acquisition, we used a fast resistivity-meter (Syscal-Pro-Switch 72, Iris Instruments).

The measurements were performed on 19 November 2012 (ERT0), on 28 February 2013 (ERT1, 2 and 3), and on 6 March 2013 (ERT4 and 5). Table 1 shows the profiles for different ocean conditions studied (ERT1, 2 and 3 during spring tide and ERT4 and 5 during neap tide). The profile ERT 0 was performed with 72 electrodes spaced by 2m with the pole-dipole array, which permitted deeper investigation. The other profiles were made with the dipole-dipole array and 72 electrodes spaced by 1.5 m. Measurements in the lower part of the beach and in the upper part of the beach were performed for the dipole-dipole measurements to cover the maximum range of the beach (Table 1).

Table 1 : Synthesis of measurement conditions for ERT profiles.

Measurement name	Array	Length (m)	Electrode spacing (m)	Date and time of measurement	Low tide		High tide	
					Time	Elevation (m)	Time	Elevation (m)
ERT 0	Pole-dipole 72 electrodes	142	2	19/11/12 15h39- 16h44	15h16	-1.53 m	8h59	1.47 m
ERT 1 Upper beach	Dipole-dipole 72 electrodes	106.5	1.5	28/02/13 11h44- 12h16				
ERT 2 Lower beach	Dipole-dipole 72 electrodes	106.5	1.5	28/02/13 12h26-12h58	13h10	-1.93 m	6h51/ 19h12	2.70m / 2.65m
ERT 3 Upper beach	Dipole-dipole 72 electrodes	106.5	1.5	28/02/13 13h06-13h39				
ERT 4 Upper beach	Dipole-dipole 72 electrodes	106.5	1.5	6/03/13 16h-16h30	18h17	-1.03 m		
ERT 5 Lower beach	Dipole-dipole 72 electrodes	106.5	1.5	6/03/13 17h22-17h57	18h17	-1.03 m	12h24	2.10 m

DGPS measurements were used to determine at a few cm precision the position of the electrodes. Between 28 February and 6 March, the position of the electrodes was not exactly the same. This discrepancy was explained by the topographic variations due to changes in the beach profile and shoreline between the two measurements. Devices with fast acquisition time (around 30 min, Table1) were selected to take into account the dynamics of the site. Dipole-dipole array enabled a measurement with good spatial resolution near-surface (Loke, 2001; Dahlin and Loke, 1997; Dahlin and Zhou, 2004). The pole-dipole array is characterized by good horizontal coverage and greater depth of investigation than the dipole-dipole array (Van Zijl, 1985; Ward, 1990). To overcome the asymmetry of the device pole-dipole (Dey et al., 1975; Goes et al., 2009) measurements were performed under two conditions: "forward" and "reverse" and the positions of the remote electrode were corrected (Robain et al., 1999).

2.3. Piezometric and geochemical data

In February 2013, three piezometers were put on the upper beach between the high spring tide level and the dune (Figure 1). They were equipped with sensors to record pressure, temperature, salinity and electrical conductivity variations in water. Salinity and temperature were recorded with NKE STPS100-SI instruments. The temperature and salinity probes were tested in the laboratory before and after each field deployment to verify the stability of measurements. The water head was monitored continuously with CeraDIVER sensors (Schlumberger®). These probes measured water pressure and converted it into water head with a precision of ± 0.2 cm. In addition, atmospheric pressure at the study site was 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 zero sea level through the Diver Office software (Schlumberger®). All data on water levels were set to French terrestrial reference in meters NGF (French general levelling). Installation of piezometers in the tidal beach section was ruled out because of high-energy conditions. Sea water and pore water salinity was monitored from January 2011 to April 2012 (Figure 2).

Sampling was conducted at low tide at noon every two weeks during spring tides. For that, holes were dug every 10 m along a cross-shore transect from the low-tide swash zone to the high-tide watermark. Therefore, only pore waters at the top of the water-saturated zone were sampled in the intertidal zone of the beach.

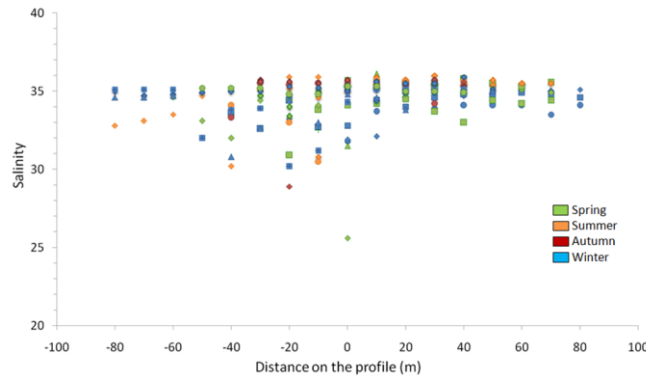


Figure 2 : Salinity of interstitial waters measured at the top of the beach aquifer at low tide in holes dug along cross-shore profiles from January 2011 to April 2012. Each mark represent on profile. The lower beach is on the left hand. Colours show the season of sampling (green, orange, brown and blue for spring, summer, autumn and winter, respectively)

2.4. Calculation

The interpretation of the apparent resistivity data is based on an inverse problem. The calculation of the true subsurface resistivity is carried out with a convergent iterative process to have a right calculated resistivity that fits with the measurements (Loke and Dahlin, 2002). The finite difference method (Dey and Morrison, 1979) is used after discretization. The inversion was performed with the software RES2DINV (tutorial GEOTOMO SOFTWARE, 2007). This software uses the least squares optimization method Gauss-Newton with the L1-normalized constraints (Loke et al., 2003) or L2-normalized (de Groot-Hedlin and Constable, 1990; Oldenburg and Li, 1994; Li and Oldenburg, 2000; Loke and Barker, 1995; Loke and Barker, 1996b). The mesh is automatically generated according to the density of measurement points. For this approach, the equation of Gauss-Newton is used to modify the model parameters and reduce the sum of squared errors between the model response and the apparent resistivity measured (Lines and Treitel, 1984).

Geochemical and piezometric data were recorded in order to calibrate the best inversions parameters for each array on the site. The data values were salinity, conductivity and the height of the sheet at the time of measurement. The setting allowed choosing the L1 norm. This norm was useful at higher resistivity contrasts (Loke, 2001). The damping factor and consideration topography were seated in the inversion process.

ERT data analysis was carried out by the comparison of two profiles separated with an interval of time and topographical variations on the beach. This comparison was made from the software SURFER, which represents the percentage increase or decrease in the resistivity of each block between the first and the second model using the following formula:

$$\Delta\rho(\%) = \frac{\log(\rho_2) - \log(\rho_1)}{\log(\rho_1)} \times 100$$

The results were obtained after an exact interpolation between blocks.

In order to express the relationship between electrical and geochemical measurements, we used the petrophysical relationships based on the proceedings of Archie (1942):

$$\sigma = \frac{\sigma_w}{F} S^d$$

And $F = a\Phi^{-m}$

Φ is the effective porosity (dimensionless), S is the degree of saturation of the porosity (dimensionless), a the factor which depends on the lithology, m is the cementing coefficient, d is the saturation index, σ_w the conductivity of the medium porous (in $S.m^{-1}$) and F is the formation factor. The values of a , d and m are empirical parameters and they should be adjusted according to the geological environment.

In this study, we have used works on sand and sandstone that were used to determine Humble's formula in saturated conditions (in Hacini and Chapellier, 2004):

$$F = 0.62\Phi^{-2.15}$$

For each piezometer, the resistivities extracted from the true resistivity model were used to determine a correlation between resistivity (model) and water characteristics (conductivity, salinity and temperature) measured during field campaign. A porosity of 0.36 permits the best correlation between model resistivities and

measured water conductivities. This value is in agreement with previous porosity measurements (Charbonnier et al., 2013).

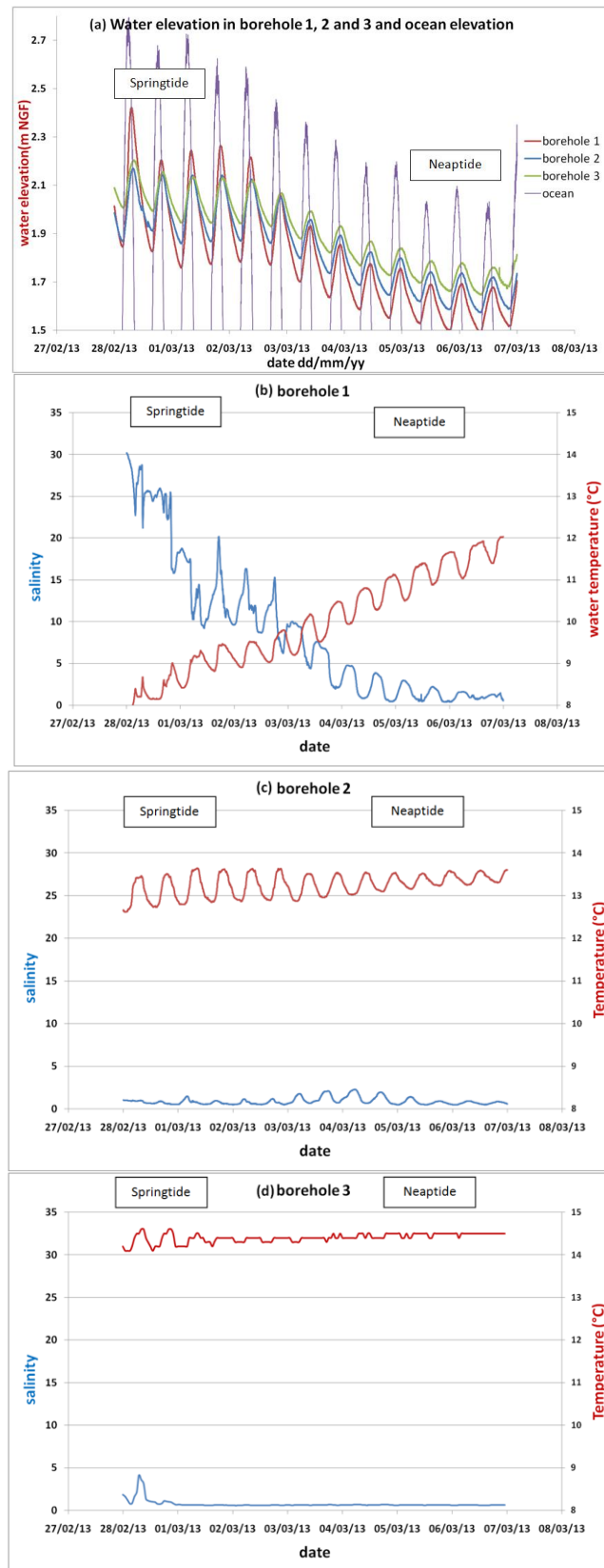


Figure 3 : (a) Comparison of water level between piezometers 1, 2 and 3 from 28 February to 6 March 2013 and salinity and water temperature measured at the bottom of the borehole 1 (b), 2 (c) and 3 (d).

3. Results

3.1 Pore water survey

Salinities measured at the surface of the beach aquifer were always close or slightly lower than sea water salinity. We obtained 243 salinity measurements from 26 cross-shore profiles (Figure 2). Two hundred and two salinity values were between 34 and 36. Only two values were below 30. Most of the salinities below 34 were measured in the lower beach section, between 100 and 150 m from the base of the dune (between 0 and -50 on figure 2). The lower salinities were not characteristic of a season.

At the beginning of piezometer monitoring on February 28th, 2013, measurements were performed during spring tide with a water elevation at high tide of 2.70 m NGF (Table 1), while at the end on March 6th, 2013, the maximum water elevation was 2.10 m NGF (Table 1) during neap tide.

Water depth (Figure 3a) salinity and temperature (Figure 3b, c, d), showed a mean 12.5 hours period related to tide (Figure 3a). Amplitude variations of properties softened with the distance from the ocean. There was a direct correlation between the elevation of the ocean and the water level in the piezometers (Figure 3a). The water elevation was always higher in the borehole 2 than in the borehole 1, except during spring high tide. The hydraulic gradient was from land to sea most of the time except during spring tide with a gradient from sea to land.

We observed an inverse relationship between the water elevation and water temperature because sea water was colder than the groundwater during the period of investigation. The salinity remained below 1 during most of the period in the upper beach piezometer 3. Piezometer 2 showed oscillations of salinity due to tide, but the values remained below 3. The salinity was close to sea water salinity in borehole 1 during spring tide, and the water became fresher as the tidal amplitude decreased.

3.2 Analysis of ERT profiles

3.2.1 Site geometry

The horizontal axis of all the profiles is the same and the 0 corresponds to the base of the lowermost ERT investigation. The base of the dune was at 110 m in our horizontal axis. The first measurement on November 19th, 2012 allowed us to identify and localize the interfaces of the site under the sand dune and the upper beach. The top elevation of the ocean was 1.47 m NGF (high tide, Table 1).

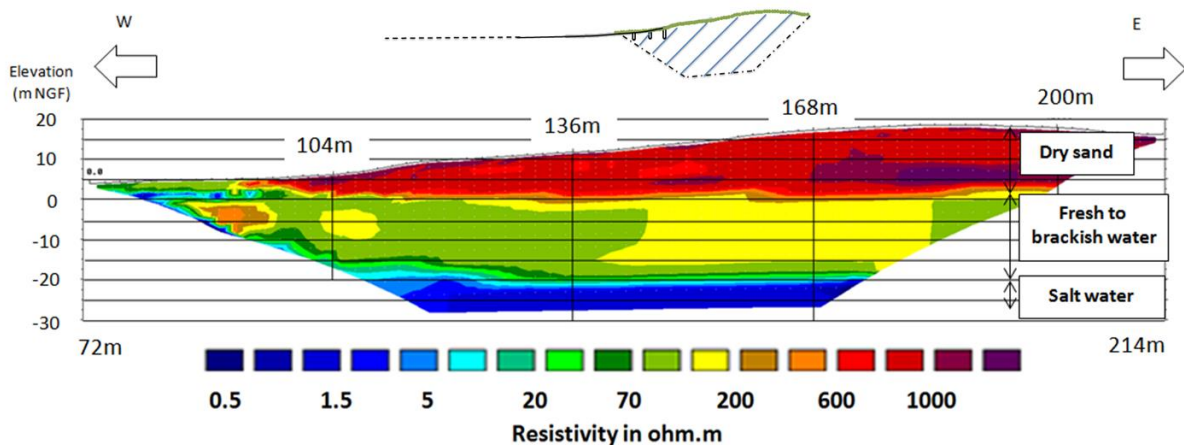


Figure 4 : Resistivity model ERT0 (RMS: 3%), November 19, 2012, 14:15 to 15:25. See Fig. 1 for the profile positioning. The position of the ERT profile relative to the intertidal beach and the piezometers is shown on the small diagram at the top of the figure.

From the top to the bottom, the observed profile (Figure 4) showed different horizontal layers with contrasted resistivities. The first level above 600 Ωm was very resistant and corresponded to dry sand. The second level between 60 and 100 Ωm was the sand saturated with fresh water (piezometer 3, figure 3d) determined at an elevation between 0 and about 3 m NGF, according to the grid resolution. A water conductivity of about 0.5 mS/cm was estimated for a bulk resistivity of 100 Ωm of the saturated sand using Archie's Law and Humble formula with a porosity of 36%. This value was consistent with the values observed in groundwater at 2 km upstream from the beach. The third layer had a very low resistivity (about 1 Ωm) at an elevation of -20 m NGF. Water conductivity of about 56 mS/cm was estimated for a bulk resistivity of about 1 Ωm of the saturated sand. This is identical to the conductivity of the sea water measured at this site. The boundary between the sand saturated with salt water (about 1 Ωm) and the sand saturated with desalinated water (below 60 Ωm) was sharp.

Between 60 and 100 Ωm , the transition was more diffuse. According to the formula of Humble (Figure 5), the sharp transition corresponded to water with conductivities from 56 to 1 mS/cm. The diffuse transition corresponded to waters from 1 to 0.5 mS/cm.

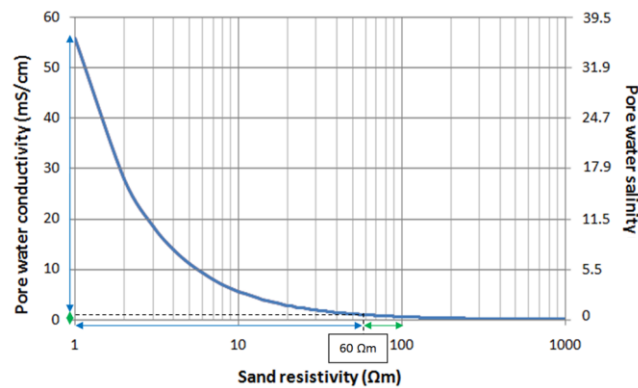


Figure 5 : Graphical representation of the Archie's law with Humble formula with sand porosity of 36%. 60 Ωm correspond to the limit between sand saturated with salt water (less than 60) or fresh water (more than 60).

We detected a particular transition of about 2-3 m thickness on the western part of the profile between 72 m and 104 m (on the profile figure 4). It corresponded to a shallow saline plume with a resistivity of 1 Ωm . From these first measurements, we decided to focus our investigations of February and March 2013 on the upper part of the beach, to study the evolution of the saline intrusion cell. We also made investigations in the lower part of the beach when the sediment was left exposed at low tide (ERT 2 and 5). In order to have a better spatial resolution, we chose to use an inter-electrode spacing of 1.5 m. This spacing was smaller than in November 2012; the depth of investigation was reduced, but the resolution at the surface was better.

3.2.2 Springtide

Measurements on February 28th, 2013 were performed during spring tide. The dipole-dipole array showed a marked transition (Figure 6a), located in the upper beach, between piezometer 1 and piezometer 2. The transition was between the sand saturated with salt water (approximately 1 Ωm), and the sand saturated with brackish water (resistivity of about 60 Ωm). This transition was approximately vertical. It was detected down to the limit of ERT profile at 15 m NGF depth. Accordingly, data from piezometer during the ERT measurement showed high values of salinity in the piezometer 1 (salinity 25, 40 mS/cm) and lower values in the piezometers 2 and 3 (salinity less than 1, 2 mS/cm). We observed surface saline plume similar to that observed on the ERT profile 0 (Figure 4). This plume was not detected on salinity measurements of the piezometer 2. It was restricted in size and extended approximately on a distance of 10 m corresponding to the top of the swash zone at high tide. The next profile (Figure 7a) was made on the same day in the intertidal part of the beach during low tide. The resistivity profile showed the presence of conductive pore waters in the whole investigated section, except in the eastern part as described in the previous profile. In addition, we observed a small resistant part localized at 65 m and just under 0 m NGF. That may correspond to a slightly desalinated interstitial water body with a water conductivity of 11 mS/cm estimated by Humble's formula. Such brackish water was occasionally sampled in holes dug in the upper beach (Charbonnier et al., 2013a). The presence of a resistant part on the edge of the image in the piezometer 1 was attributed to a numerical anomaly known as a side effect.

Because of the large contrast of resistivity in the studied environment, it was decided to suppress the part of the profile ETR 2 with the resistivity greater than 5 Ωm (Sirieix et al., 2014), particularly in the western part of the profile, in order to reduce the contrast in resistivity. This process was used to focus on the resistivity variations in the less resistant part. Figure 7b shows the resulting model. We observe a 4 m thick surface horizon with a higher resistivity that covers a conductive area ($<1.2 \Omega\text{m}$). This more resistant surface horizon became thinner in the lower beach. This layer could correspond to sea water that was slightly diluted with fresh water. Alternatively, it could be due to an increase in porosity with depth, causing a decrease in resistivity. Nevertheless, significant changes in porosity have not been observed until now on the Truc Vert Beach, but on the other hand pore waters with salinities slightly lower than sea water have been frequently sampled (Charbonnier et al., 2013a), which suggests that the higher resistivity surface layer was most likely due to mixed fresh and saline waters. The more resistant zone at the edge of the western part of the profile suggests the presence of brackish waters in the lower beach aquifer.

The ERT profile 3 (Figure 6b) showed a very similar shape to that of the ERT profile 1 (Figure 6a) acquired 1.5 hours after. These two profiles still had small saline plume and differed only in the sharp transition from 1 to 60 Ωm . For ERT3 measurement, the transition was closer to the 84 m line. It showed a retreat of the interface of about 2m westwards (seaward).

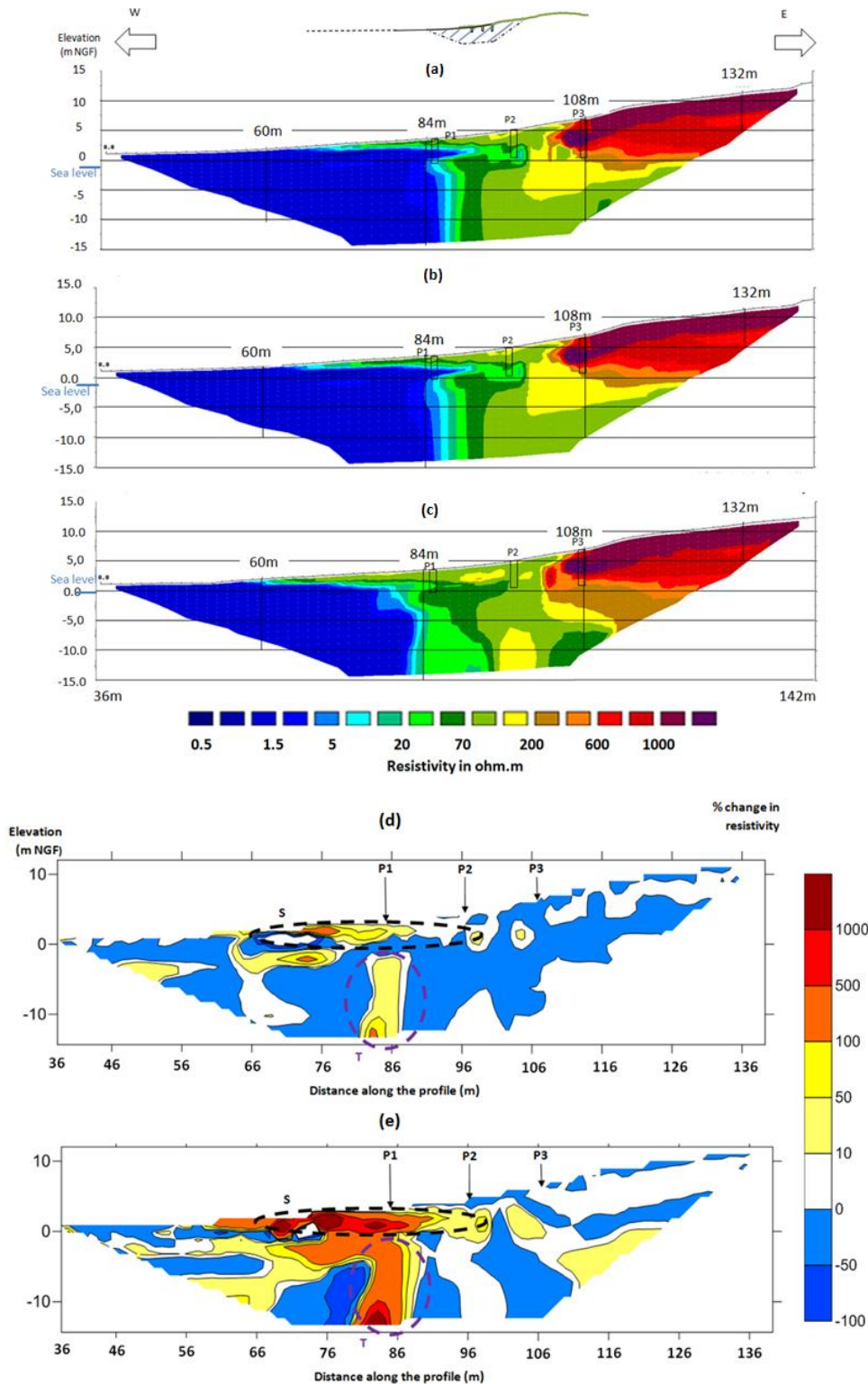


Figure 6 : (a) Resistivity model ERT 1 (RMS: 2.7%), February 28, 2012, from 11:44 to 12:22, 5 hours after high tide; (b) Resistivity model ERT 3 (RMS: 3.1%), February 28, 2013, from 13:06 to 13:39, 6.5 hours after high tide; (c) ERT resistivity model 4 (RMS: 2.8%), March 6, 2013, from 16:00 to 16:30; (d) Differences in resistivity on the SURFER software between ERT1 and ERT 3 of February 28, 2013, time interval: 1.25 hours, ocean withdrawal about 40cm; (e) Differences in resistivity between ERT1 (February 28, 2013) and ERT 4 (Marsh 6, 2013). ERT 1 was realized during springtide and ERT 4 during neaptide. See Fig. 1 for the profile positioning. The position of the ERT profile relative to the intertidal beach and the piezometers is shown on the small diagram at the top of the figure.

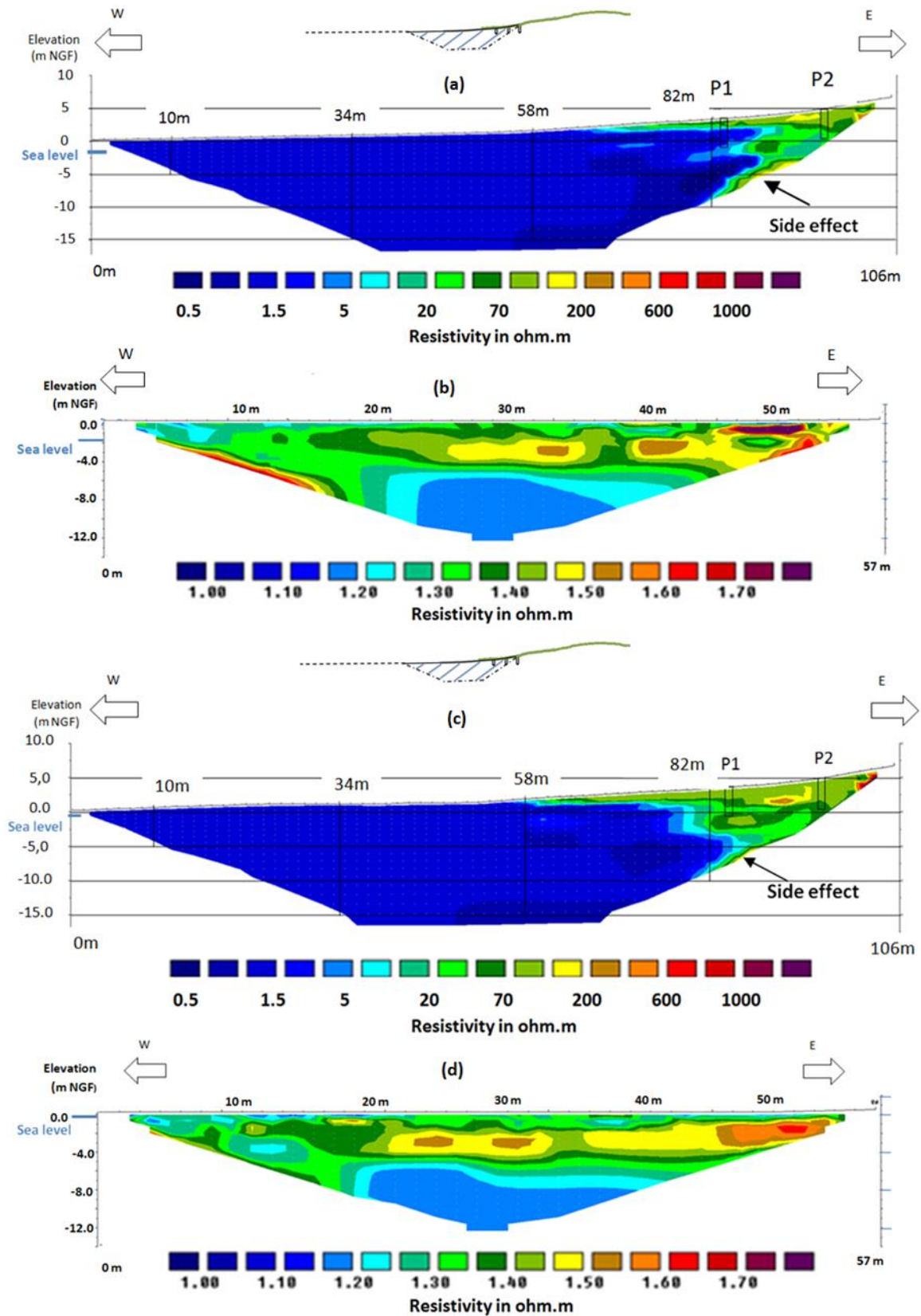


Figure 7 : (a) Resistivity model ERT 2 (RMS: 2.6%), February 28, 2013, from 12:26 to 12:58, 6 hours after high tide and (b) resistivity of the conductive portion ($<5 \Omega\text{m}$), (RMS: 0.51%); (c) Resistivity model ERT 5 (RMS: 2.2%), March 6, 2013, from 17:22 to 17:57, and (d) resistivity of the conductive portion ($<5 \Omega\text{m}$) (RMS: 0.52%). See Fig. 1 for the profile positioning. The position of the ERT profile relative to the intertidal beach and the piezometers is shown on the small diagram at the top of the figure.

3.2.3 Neap tide

During the neap tide of March 6th (Figure 6c) we observed a significant horizontal retreat by about 5 m downstream of sea water-fresh water transition zone with a more gradual transition between 1 and 60 Ωm resistivity of saturated sand. The resistivity of the sand was 30 Ωm on March 6th in the piezometer 1 against 1 Ωm on February 28th, in agreement with the decrease in salinity observed in this borehole (Figure 3b, c, d). In the piezometer 2, the resistivity also increased slightly from 50 to 100 Ωm .

The ETR profile of the intertidal beach section during neap tide (Figure 7c) showed again low resistivities down to 15 m depth at least. A more resistant zone at 60 m showed that parcels of more brackish waters appeared in the upper beach, like on spring tide data (Figure 7a). The filtered profile of the lower beach (Figure 7d) showed a slightly more resistant upper layer (about 1.3 Ωm), similar to that observed during spring tide (Figure 7b).

4. Discussion

4.1 Geometry of the intertidal saline plume

The main goal of this study was to determine the salt distribution in a high-energy tidal beach aquifer. According to previous studies, tide and wave actions on sandy beaches drive sea water into the beach aquifer, forming a 1 to 4 m thick saltwater circulation cell above the fresh groundwater (Bratton, 2010; Robinson et al., 2007; Bakhtyar et al., 2012). This saltwater plume has been observed in a variety of forcing conditions. Yet, all these previous works concerned beach section with a lower extension and a lower tidal range than that of the Truc Vert beach. Most of previous field observations provided an instantaneous view of the geometry and size of the saline plume (e.g., Ullman et al., 2003; Michael et al., 2005; Charette and Sholkovitz, 2006). Modeling studies showed that the plume salinity changes within a tidal cycle and tidal amplitude (e.g., Robinson et al., 2007; Bakhtyar et al., 2012; Abarca et al., 2013). Spring-neap tidal variability and seasonal oscillations of the fresh water head affect the structure of the saline plume (Heiss and Michael, 2014). The study by Heiss and Michael (2014) gave a view of the temporal evolution of the saline plume based on pore water salinity monitoring from piezometers located on a cross shore section of a microtidal beach. Similar measurements in the deeper parts of the Truc Vert beach aquifer, through the installation of piezometers in the tidal beach section, for instance, was ruled out because of hydrodynamic conditions. Therefore geophysical measurements and the upper aquifer samples presented here give for the first time a two-dimensional view of the intertidal aquifer salinity distribution of a high-energy beach.

Pore waters with salinity close to that of sea water were sampled in the Truc Vert beach in the upper part of the beach aquifer at low tide (Figure 2), in agreement with the ERT profiles, which showed low resistivity waters (Figure 6a, b). Pore waters with a lower salinity were also sampled in the lower part of the beach aquifer close to 0 m on the profile (Figure 2) and this was also in agreement with ERT profiles, which showed higher resistivity waters (Figure 6b, d). The results of the inversion model give a reliable sensibility of the values for the upper 10 m depth. Our data suggest therefore that in the studied environment, the saline circulation cell represented a smaller volume of sea water than in the model (Robinson et al., 2007; Bakhtyar et al., 2012; Abarca et al., 2013), where the saline plumes extended from the upper beach (maximum high tide) to the lower beach (minimum low tide). Here, the saline plume was reduced and the saltwater in the porous media spread in the coastal aquifer at a depth of 20 m under the dune (Figure 4). This was also due to the low hydraulic gradient (water level at 3 m NGF at 2 km inland from the beach). This indicates that under high-energy conditions, macro-tidal regime, and in the presence of a thick layer of permeable sediment with low hydraulic gradient, the saline water circulation cell is reduced in the upper part of the beach. These results are different from those of the North Sea Belgian beaches (Lebbe, 1999) where the saline plume spread in the entire intertidal beach. Our results are different of those obtained on less exposed beaches, such as the Waquoit Beach (Charette et al., 2005) or the Cape Henlopen (Heiss and Michaels, 2014), where the recirculation cell migrates depending on local conditions.

The recirculation cell appeared like a small saline water table mound in the upper beach aquifer. This saline mound was most likely due to wave swash-induced infiltration of sea water in the unsaturated sand of the upper beach at high tide and spring tide (Heiss et al., 2014). The fresh-water saline water front was almost horizontal in the dune aquifer, at a depth of about 20 m NGF. A connexion between the vertical front and the horizontal front has not been detected from our ERT profiles.

The presence of brackish waters seeping out the sand on the lower beach at low tide (Figure 2) (Charbonnier et al., 2013a) suggests that the fresh water body mixed with saline waters goes under the saline plume at a depth between 4 and 5 m NGF with salinity between 25 and 34 according to ERT measurement (Figure 7b, d). Here, the infiltration of sea water by waves and tides alters the salinity distribution in the beach aquifer. As a result of this infiltration, sea water circulating through beach aquifer comprises a small portion of fresh water (Boehm et al., 2006; Sieyes et al., 2008). The mixing with fresh water in the recirculation cell is physically forced by the hydraulic gradient of the fresh water table elevation.

4.2 Dynamics of the recirculation cell

Figure 6d shows the differences between the models of resistivity ERT 1 and ERT 3 with a sea level decreasing by 40 cm between the two measurements (Table 1). ERT 1 (Figure 6a) was performed 5 hours after the last high tide and ERT 3 (Figure 6b) was made 6.5 hours after the last high tide. An increase in the shallow resistivity observed between 66 and 96 m on the profile may be related to the decrease of the sand surface saturation. Moreover we observed a decrease by 40 cm in piezometric head during the time interval. However we also detected an increase in resistivity (30%) at the vertical transition between salt and fresh water between 81 and 87 m. This variation corresponded to a decrease in salinity in the 2 m thick area, associated with the ebbing tide, suggesting a dynamic behaviour of the saline water cell.

Figure 6e shows a profile of the differences in resistivity between February 28th and March 6th for ERT1 and ERT4. The strong increase in resistivity at the top corresponded to a decrease in the water table between the two dates, in agreement with what we observed in the piezometers. At the vertical interface located between 80 and 87 m, there was a strong increase in resistivity by about 500%. This resistivity increase was directly related to the decrease in salinity. The move of salt water between spring tide and neap represented a horizontal retreat of about 6 m seaward. The observed shift in the position of the interface was small relative to the size of the beach (200 m). The retreat was also lower than the difference in position between the spring and neap tide water marks, indicating that the location of the salt water-fresh water transition was above all controlled by the spring tide.

The dynamic of the beach is also very important and the topography of the beach changes with time. At a given location on the beach, the altitude of the sediment surface could vary by more than 3 m within a few weeks after a storm period (Castelle et al., 2014). This highly dynamic accretion and erosion cycle is characteristic of meso-macrotidal exposed beaches and typical of Aquitanian sandy beaches. A succession of large storm event occurred in January 2014. Our piezometers located at the base of the sand dune were all destroyed because of an erosion of more than 5 m on the upper beach at our study site location. Such event may change temporarily the shape of the saline circulation cell and could be considered in a next study.

Conclusion

The study presented here shows the interest of the electrical resistivity tomography method in tidal beaches, where piezometer cannot be installed permanently because of high-energy conditions. The geometry and saltwater distribution of the Truc Vert beach aquifer indicate that the saline circulation cell, which is typical of tidal sandy beaches, occurs in the upper part of the beach. It is relatively reduced in thickness, even in such a high energy environment, probably because of the low hydraulic gradient. It extends down to a depth of at least 5 m depth below the sediment surface. The circulation cell represents a volume of saline pore water fed by sea water that infiltrates and flows at each tidal cycle. The circulation cell drags fresh water (up to 30%) from the fresh groundwater aquifer toward the lower beach. Such waters have been sampled in the lower beach.

The salinity front between fresh water and sea water in the subterranean estuary is vertical in the upper beach. This front moves during a tidal cycle and during the spring-neap tide cycle. But the shifting is of a few meters, which is not much in comparison with the size of the beach. This suggests that in the beach condition studied the saline intrusion was relatively stable.

Our results differ slightly from previous studies based on modeling and piezometric measurement, which described the shape of the saline cell in less exposed micro-tidal sandy beach. In those environments, the circulation cell is located between the minimum low tide and the maximum high tide. Our data will allow to better constrain model that would enable to quantify water residence time and solute fluxes in subterranean estuaries of high-energy beaches with low hydraulic gradient.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge several colleagues and students who helped us at the study site during the different field experiments (Fanny Genelle, Wu Shan, Dominique Poirier, Loris Deirmendjian). Comments of two anonymous reviewers were much appreciated. The French National Programs EC2CO – MOBISEA and ESTAFET (CNRS - INSU) and the ANR-10-BLAN IZOFLUX funded this study. This study has been carried out in the frame of the Investments for the future Program, within the Cluster of Excellence COTE (ANR-10-LABEX-45).

Annexe 13 : Article (Buquet et al., 2017)

Buquet D., Anschutz P., Charbonnier C., Rapin A., Sinays R. Canredon A., Bujan S., Poirier D. (2017). Nutrient sequestration in Aquitaine lakes (S France) limits nutrient flux to the coastal zone. **Journal of Sea Research**. doi:10.1016/j.seares.2017.04.006



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Sea Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seares



Nutrient sequestration in Aquitaine lakes (SW France) limits nutrient flux to the coastal zone

Damien Buquet, Pierre Anschutz*, Céline Charbonnier, Anne Rapin, Rémy Sinays, Axel Canredon, Stéphane Bujan, Dominique Poirier

Université de Bordeaux, CNRS, UMR 5805 EPOC, Pessac, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Aquitaine lakes
Arcachon lagoon
Nutrients
Benthic biogeochemistry
River export

ABSTRACT

Oligotrophic coastal zones are disappearing from increased nutrient loading. The quantity of nutrients reaching the coast is determined not only by their original source (e.g. fertilizers used in agriculture, waste water discharges) and the land use, but also by the pathways through which nutrients are cycled from the source to the river mouth. In particular, lakes sequester nutrients and, hence, reduce downstream transfer of nutrients to coastal environments. Here, we quantify the impact of Aquitaine great lakes on the fluxes of dissolved macronutrients (N, P, Si) to the Bay of Biscay. For that, we have measured nutrient concentrations and fluxes in 2014 upstream and downstream lakes of Lacanau and Carcans-Hourtin, which belongs to the catchment of the Arcachon Bay, which is the largest coastal lagoon of the Bay of Biscay French coast. Data were compared to values obtained from the Leyre river, the main freshwater and nutrient source for the lagoon. Results show that processes in lakes greatly limit nutrient flux to the lagoon compared to fluxes from Leyre river, although the watershed is similar in terms of land cover. In lakes, phosphorus and silicon are trapped for long term in the sediment, silicon as amorphous biogenic silica and phosphorus as organic P and P associated with Fe-oxides. Nitrogen that enters lakes mostly as nitrate is used for primary production. N is mineralized in the sediment; a fraction diffuses as ammonium. N_2 production through benthic denitrification extracts only 10% of dissolved inorganic nitrogen from the aquatic system. The main part is sequestered in organic-rich sediment that accumulates below 5 m depth in both lakes.

1. Introduction

Water reservoir such as lakes, dams or wetlands buffers the interactions between upland waters and coastal zones (Reddy et al., 1999; Seitzinger et al., 2002; Van Cappellen and Maavara, 2016). Most lakes show a net retention of N, P, and Si (Cross and Rigler, 1983; Harrison et al., 2012). Nutrient retention (or elimination) by a lake is defined as the relative difference between the lake outflow flux and the combined inputs to the lake via river inflow, groundwater discharge, runoff and atmospheric deposition. Sequestration of nutrients becomes more efficient when lakes are shallow and have long residence time of water (Seitzinger et al., 2006). Nutrient retention occurs when nutrients can be permanently buried in sediment or, in the case of N, denitrified in anoxic sediments (Dillon and Evans, 1993; Molot and Dillon, 1993; Windolf et al., 1996; Saunders and Kalff, 2001). This process restricts export of nutrients from river catchment to coastal zone and may therefore limit the pressure of coastal eutrophication (Kronvang et al., 1999). Eutrophication is the result of an elevated supply of nutrients,

particularly nitrogen and phosphorus. It is one of the major concerns of water quality in temperate zones (Paerl, 2009; Conley et al., 2009; Wetzel, 2001).

Littoral ecosystems such as lagoons receive continental waters, which may be impacted by human activities, and sometimes severely polluted (Billen et al., 2007; Meybeck and Helmer, 1989). Anthropogenic inputs of biologically available N and P into terrestrial landscape in the form of artificial fertilizers and waste water cause the accumulation of excess nutrients in continental ecosystems. The trophic imbalance provokes an ecological feedback (Howarth, 2008; Smith, 2003), such as plant growth, which results in visible blooms and potential toxic microalgae development. Decomposition of plant material leads to depletion of oxygen and subsequently fish mortality and decrease in pH (Diaz and Rosenberg, 2008). As a global consequence, biodiversity is always reduced because of eutrophication (Galloway, 2003).

The Arcachon lagoon on the French coast of the Bay of Biscay has known episodes of eutrophication in the past (Auby et al., 1994). Since then, the situation has improved thanks to a better management of

* Corresponding author.

E-mail address: pierre.anschutz@u-bordeaux.fr (P. Anschutz).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seares.2017.04.006>

Received 2 December 2016; Received in revised form 23 February 2017; Accepted 19 April 2017
1385-1101/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Annexe 14 : Moyennes des concentrations en Hg (mg Hg.kg⁻¹ pf) mesurées dans les muscles des poissons (les conditions surlignées en jaunes sont supérieures à la recommandation de consommation)(ANSES).

Lacs	prélèvements	Gardon (omnivore)	Sandre (carnassier)	Brochet (carnassier)
Hourtin Carcans	Juin	0,12	0,92	0,91
Lacanau	Sept./Oct.	0,08	0,5	0,32
Cazaux Sanguinet	Octobre	0,16	0,31	0,19
Parentis Biscarosse	Nov./Déc.	0,07	0,16	0,07

concentration en mercure dans la chair de poisson Hg mg/kg poids frais (N=5)



Annexe 15 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Cazaux-Sanguinet

n° bennes	Longitude	Latitude	Description sédiement	Profondeur (m)	CT (%)	ST (%)	HgTp(µg.kg-1)
CS-1	-1,0875	44,4908	Depots_organiques	7,9	11,80	1,17	175,6
CS-2	-1,0917	44,4909	Sable	3,8	0,83	0,06	5,6
CS-3	-1,0959	44,4908	Depots_organiques+sable	9,6	17,90	0,40	37,9
CS-4	-1,1000	44,4917	Depots_organiques+sable	10,8	3,14	0,17	24,6
CS-5	-1,1042	44,4917	Depots_organiques+sable	11,2	13,20	0,38	51,5
CS-6	-1,1083	44,4917	Depots_organiques+sable	11	1,78	0,29	28,4
CS-7	-1,1125	44,4917	Sable	3,8	0,98	0,04	3,0
CS-8	-1,1167	44,4917	Sable	6,2	0,71	0,06	5,2
CS-9	-1,1166	44,4861	Sable	3	0,70	0,06	1,7
CS-10	-1,1166	44,4804	Sable	1,5	0,29	0,02	0,5
CS-11	-1,1223	44,4806	Sable	2,5	0,26	0,02	0,7
CS-12							
CS-13	-1,1334	44,4806	Sable	5,7	0,70	0,02	7,3
CS-14	-1,1388	44,4806	Sable	5,9	0,59	0,60	4,1
CS-15	-1,1389	44,4750	Sable	4,9	0,51	0,30	2,4
CS-16	-1,1388	44,4694	Sable	3,2	0,47	0,25	1,9
CS-17	-1,1389	44,4639	Sable	1,3	0,16	0,13	0,1
CS-18	-1,1444	44,4639	Sable	2,2	0,33	0,23	0,5
CS-19	-1,1500	44,4639	Sable_organique	3,2	1,10	0,71	5,3
CS-20	-1,1556	44,4639	Sable_organique	4,1	1,18	0,80	5,7
CS-21	-1,1611	44,4639	Sable	5	0,57	0,51	3,3
CS-22	-1,1654	44,4633	Sable	5,6	0,48	0,45	3,6
CS-23	-1,1749	44,4333	Sable	1,2	0,24	0,22	0,5
CS-24	-1,1758	44,4361	Sable	2,1	0,57	0,26	2,2
CS-25	-1,1766	44,4389	Sable_organique	3	1,05	0,78	4,5
CS-26	-1,1775	44,4417	Sable	3,6	0,72	0,60	4,2
CS-27	-1,1783	44,4445	Sable_organique	4,4	0,72	0,36	5,6
CS-28	-1,1791	44,4473	Sable_organique	5,1	0,59	0,47	4,3
CS-29	-1,1797	44,4500	Sable_organique	5,7	0,85	0,38	7,9
CS-30	-1,1804	44,4528	Sable_organique	5,9	0,82	0,51	8,2
CS-31	-1,1808	44,4556	Sable_organique	6,7	0,46	0,32	4,3
CS-32	-1,1814	44,4583	Depots_organiques	7,2	13,40	2,62	73,4
CS-33	-1,1822	44,4611	Depots_organiques	7,5	15,30	2,89	129,0
CS-34	-1,1831	44,4639	Depots_organiques	9,2	16,40	1,75	202,4
CS-35	-1,1837	44,4667	Depots_organiques	10,4	15,10	2,10	251,0
CS-36	-1,1842	44,4695	Depots_organiques	11,1	15,80	2,31	264,4
CS-37	-1,1847	44,4723	Depots_organiques	12,1	15,60	2,07	254,9
CS-38	-1,1853	44,4750	Depots_organiques	12,9	17,00	2,06	272,1
CS-39	-1,1861	44,4778	Depots_organiques	13,6	17,10	2,04	275,2
CS-40	-1,1867	44,4806	Depots_organiques	14,6	17,10	2,14	261,6
CS-41	-1,1875	44,4834	Depots_organiques	15,2	15,40	1,69	263,3
CS-42	-1,1883	44,4861	Depots_organiques	17,4	17,00	2,28	210,4
CS-43	-1,1889	44,4889	Depots_organiques	22,3	14,90	2,05	214,3
CS-44	-1,1894	44,4917	Depots_organiques	20,7	19,40	2,36	203,7
CS-45	-1,1903	44,4944	Depots_organiques	17	16,70	2,30	225,3
CS-46	-1,1908	44,4973	Depots_organiques	14,3	16,50	1,73	249,6
CS-47	-1,1917	44,5000	Depots_organiques	13,4	16,10	3,80	294,7
CS-48	-1,1925	44,5028	Depots_organiques	15,2	17,10	2,25	226,2
CS-49	-1,1961	44,5056	Sable	1,1	0,11	0,09	0,6
CS-50	-1,1908	44,5071	Sable	2,2	0,24	0,09	1,0
CS-51	-1,1819	44,4917	Depots_organiques+sable	21,4	3,76	0,72	65,6
CS-52	-1,1848	44,4917	Depots_organiques	21,1	12,10	1,91	175,2
CS-53	-1,1876	44,4916	Depots_organiques	21	13,40	3,53	178,0
CS-54	-1,1903	44,4917	Depots_organiques	19,7	16,50	2,10	221,7
CS-55	-1,1931	44,4917	Depots_organiques	17,7	16,40	2,63	244,6
CS-56	-1,1958	44,4917	Depots_organiques	16,7	16,30	3,12	232,3
CS-57	-1,1986	44,4917	Depots_organiques	13,8	14,30	2,60	295,4
CS-58	-1,2001	44,4917	Sable	9,7	0,45	0,06	5,4
CS-59	-1,2006	44,4917	Sable	1	0,06	0,06	0,2
CS-60	-1,1819	44,4917	Depots_organiques+sable	21,4	0,39	0,31	9,5
CS-61	-1,1795	44,4854	Depots_organiques	17,0	15,10	3,02	203,3
CS-62	-1,1783	44,4812	Depots_organiques	13,9	15,70	3,45	232,7
CS-63	-1,1732	44,4701	Depots_organiques	9,8	13,60	2,64	123,2
CS-64	-1,1719	44,4664	Sable_organique	7,9	0,69	0,10	9,0
CS-65	-1,1943	44,4591	Depots_organiques	9,6	13,40	1,98	142,4
CS-66	-1,1975	44,4600	Sable	0,5	0,05	0,03	0,5

Annexe 16 : Résultats des analyses effectuées sur les prélèvements des bennes sur le lac de Parentis-Biscarrosse

n° bennes	Longitude	Latitude	Description sédiment	Profondeur (m)	CT (%)	ST (%)	HgTp(µg.kg-1)
PB-1	-1,18611	44,38414	Sable+plantes	2,8	0,23	0,11	94,4
PB-2	-1,18618	44,38057	Sable	5,5	0,21	0,16	2,9
PB-3	-1,18613	44,37778	Sable	7	0,29	0,14	2,5
PB-4	-1,18615	44,375	Sable	8,6	0,30	0,13	2,7
PB-5	-1,18614	44,37221	Depots_organiques	10,5	13,60	0,89	62,2
PB-6	-1,18611	44,36948	Depots_organiques	10,6	15,40	0,97	78,5
PB-7	-1,18612	44,36668	Depots_organiques	11,3	15,20	1,16	52,8
PB-8	-1,1861	44,36387	Depots_organiques	12,5	15,30	0,96	84,3
PB-9	-1,18613	44,36109	Depots_organiques	12,7	15,90	1,58	197,0
PB-10	-1,18612	44,35834	Depots_organiques	13,3	15,30	1,44	173,2
PB-11	-1,18609	44,35555	Depots_organiques	14,1	15,40	1,59	199,7
PB-12	-1,18611	44,35279	Depots_organiques	18	15,90	1,34	151,1
PB-13	-1,18609	44,35	Depots_organiques	20,6	16,20	1,22	138,1
PB-14	-1,18612	44,34722	Depots_organiques	20,9	16,70	1,44	172,3
PB-15	-1,1861	44,34444	Depots_organiques	19,5	15,30	1,19	145,7
PB-16	-1,18614	44,34166	Depots_organiques	15,3	15,30	1,51	164,6
PB-17	-1,18615	44,33888	Depots_organiques	12,3	15,50	1,39	185,0
PB-18	-1,18612	44,3361	Depots_organiques	11	14,30	0,98	194,8
PB-19	-1,18615	44,33336	Depots_organiques	11,2	13,40	1,00	121,9
PB-20	-1,18613	44,33054	Sable	9,7	1,31	0,14	11,4
PB-21	-1,18615	44,32782	Sable	9	0,47	0,11	9,5
PB-22	-1,18612	44,3251	Sable_organique	7,3	0,58	0,11	5,8
PB-23	-1,18609	44,32222	Sable	6,2	0,21	0,09	1,5
PB-24	-1,18613	44,31948	Sable	5,3	0,34	0,10	1,5
PB-25	-1,18607	44,31666	Sable	4,4	0,31	0,10	10,0
PB-26	-1,18558	44,31389	Sable+plantes	3,5	4,10	0,30	15,5
PB-27	-1,18413	44,31112	Sable+plantes	1,3	0,67	0,23	3,6
PB-28	-1,18339	44,3089	Sable	1	0,33	0,08	1,6
PB-29	-1,16667	44,32866	Sable+plantes	2,8	0,32	0,09	8,1
PB-30	-1,15015	44,33195	Sable+plantes	2	0,34	0,08	3,4
PB-31	-1,15004	44,33474	Sable	4,1	0,30	0,09	2,9
PB-32	-1,15008	44,33751	Sable	6	0,20	0,08	2,4
PB-33	-1,15001	44,34028	Sable	8,4	0,21	0,09	2,7
PB-34	-1,15071	44,34318	Sable	12,7	0,36	0,07	3,0
PB-35	-1,15016	44,34583	Sable_organique	14,3	3,28	0,20	18,0
PB-36	-1,14997	44,34866	Sable_organique	10,8	0,48	0,13	3,4
PB-37	-1,15	44,35139	Sable	8	0,19	0,07	3,8
PB-38	-1,14999	44,3542	Sable	6	0,24	0,07	1,9
PB-39	-1,15003	44,35693	Sable+plantes	3,1			
PB-40	-1,14889	44,35818	Sable	0,8	0,31	0,09	1,1
PB-41	-1,13073	44,3515	Sable	2,3	0,33	0,05	0,9
PB-42	-1,10116	44,33955	Sable_organique	3,9	0,44	0,14	3,6
PB-43	-1,10539	44,34604	Sable	1,3	0,16	0,08	1,5
PB-44	-1,10975	44,34615	Sable	1,5	0,19	0,03	7,3
PB-45	-1,11388	44,34611	Depots_organiques+sable	7,1	3,32	0,15	20,5
PB-46	-1,11807	44,34612	Depots_organiques+sable	7,7	3,56	0,18	22,6
PB-47	-1,12223	44,34612	Sable_organique	8,8	0,38	0,06	11,8
PB-48	-1,12642	44,34609	Depots_organiques+sable	9,4	2,46	0,12	13,4
PB-49	-1,13062	44,3461	Sable_organique	8,1	0,59	0,09	5,2
PB-50	-1,13479	44,34611	Sable_organique	7,9	0,64	0,08	3,4
PB-51	-1,13894	44,34611	Sable_organique	9,2	0,23	0,04	2,0
PB-52	-1,14308	44,34614	Sable_organique	9,5	0,33	0,04	2,6
PB-53	-1,14723	44,34616	Sable_organique	10,7	0,60	0,05	5,0
PB-54	-1,15145	44,34614	Sable_organique	14,7	0,85	0,08	9,3
PB-55	-1,15557	44,3461	Sable_organique	12,8	0,24	0,07	2,4
PB-56	-1,15974	44,34609	Depots_organiques+sable	13,8	0,94	0,07	5,1
PB-57	-1,1639	44,34611	Depots_organiques+sable	16,5	1,82	0,09	9,2
PB-58	-1,16815	44,34612	Depots_organiques+sable	15,4	1,21	0,14	7,5
PB-59	-1,17222	44,3461	Depots_organiques+sable	19,4	2,74	0,16	16,8
PB-60	-1,17637	44,34608	Depots_organiques+sable	19,4	1,88	0,12	17,8
PB-61	-1,1879	44,3756	Sable_organique	8	0,57	0,13	7,4
PB-62	-1,1958	44,3762	Depots_organiques	7	15,20	0,88	81,8
PB-63	-1,1923	44,3646	Depots_organiques	11	14,30	1,44	214,0
PB-64	-1,1729	44,3640	Sable_organique	4	0,25	0,11	0,9
PB-65	-1,1688	44,3671	Sable	0,7	0,52	0,09	0,8
PB-66	-1,1842	44,3869	Sable+plantes	0,7	0,17	0,12	0,6

Annexe 17 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Carcans-Hourtin (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg⁻¹)

Lieu	Date	Bathymétrie (m)	Profondeur (cm)	remarques	HgTp (µg.kg ⁻¹)	MMHg (µg.kg ⁻¹)
Nord C-H	19/01/2015	1,1	1			
Nord C-H	19/01/2015		0	biofilm vert		
Nord C-H	19/01/2015		-0,5	sable vert	1,00	0,08
Nord C-H	19/01/2015		-1,5		0,52	< LD
Nord C-H	19/01/2015		-2,5	sable beige	0,00	< LD
Nord C-H	19/01/2015		-3,5		0,23	< LD
Nord C-H	19/01/2015		-5		0,26	< LD
Nord C-H	19/01/2015		-7		0,36	< LD
Centre C-H	19/01/2015	9,8	0,5	324 µS/cm; pH:7.29; Ox:95%; 7°C		
Centre C-H	19/01/2015		0	organique verdâtre		
Centre C-H	19/01/2015		-1	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	123,60	9,15
Centre C-H	19/01/2015		-3		135,27	3,13
Centre C-H	19/01/2015		-5		145,88	4,00
Centre C-H	19/01/2015		-7		133,79	2,72
Centre C-H	19/01/2015		-9		138,22	4,03
Centre C-H	19/01/2015		-11		202,56	6,12
Centre C-H	19/01/2015		-14		247,24	0,98
Centre C-H	19/01/2015		-18		259,88	
Centre C-H	19/01/2015		-22		274,61	
Centre C-H	19/01/2015		-26		275,64	
Centre C-H	19/01/2015		-30		297,51	
Centre C-H	19/01/2015		-34		294,62	
Sud C-H	19/01/2015	4,35	0,46			
Sud C-H	19/01/2015		0			
Sud C-H	19/01/2015		-0,5	organique avec verdure et tige	48,93	
Sud C-H	19/01/2015		-1,5		43,67	
Sud C-H	19/01/2015		-2,5	sable verdâtre	14,08	
Sud C-H	19/01/2015		-3,5	sable beige	2,85	
Sud C-H	19/01/2015		-4,5		2,29	
Sud C-H	19/01/2015		-5,5		1,83	

Annexe 18 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Lacanau (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg⁻¹)

Lieu	Date	Bathymétrie (m)	Profondeur (cm)	remarques	HgTp (µg.kg-1)	MMHg (µg.kg ⁻¹)
Sud Lacanau	19/01/2015	2	0,1	243 µS/cm; pH:7.39; Ox:99%; 6.8°C		
Sud Lacanau	19/01/2015		0			
Sud Lacanau	19/01/2015		-0,5	organique rouille	6,52	0,10
Sud Lacanau	19/01/2015		-1,5	organique noir	5,11	0,09
Sud Lacanau	19/01/2015		-3	sable noir	3,42	< LD
Sud Lacanau	19/01/2015		-5	sable beige	4,74	< LD
Sud Lacanau	19/01/2015		-7		1,67	< LD
Sud Lacanau	19/01/2015		-9		2,37	
Sud Lacanau	19/01/2015		-11		2,85	
Sud Lacanau	19/01/2015		-13		3,11	
Centre Lacanau	19/01/2015	6,5	0,2	263 µS/cm; pH:7.29; Ox:98%; 7.4°C		
Centre Lacanau	19/01/2015		0	insectes à l'interface		
Centre Lacanau	19/01/2015		-1	sédiment non cohésif très organique, noirâtre	246,62	6,35
Centre Lacanau	19/01/2015		-3		243,60	6,05
Centre Lacanau	19/01/2015		-5		243,23	4,30
Centre Lacanau	19/01/2015		-7		258,06	8,28
Centre Lacanau	19/01/2015		-9		211,04	0,70
Centre Lacanau	19/01/2015		-11		261,55	1,30
Centre Lacanau	19/01/2015		-13		255,84	1,57
Centre Lacanau	19/01/2015		-15		260,52	1,60
Centre Lacanau	19/01/2015		-18		277,43	
Centre Lacanau	19/01/2015		-22		269,05	
Centre Lacanau	19/01/2015		-26		275,33	
Centre Lacanau	19/01/2015		-30		297,52	
Nord Lacanau	19/01/2015	3,3	0,2		246 µS/cm; pH:7.23; Ox:97%; 7.5°C	
Nord Lacanau	19/01/2015		0	organique		
Nord Lacanau	19/01/2015		-1		132,48	
Nord Lacanau	19/01/2015		-3		45,63	
Nord Lacanau	19/01/2015		-5		33,75	
Nord Lacanau	19/01/2015		-7		36,29	
Nord Lacanau	19/01/2015		-9		14,32	
Nord Lacanau	19/01/2015	-11	organique et sableux	13,63		

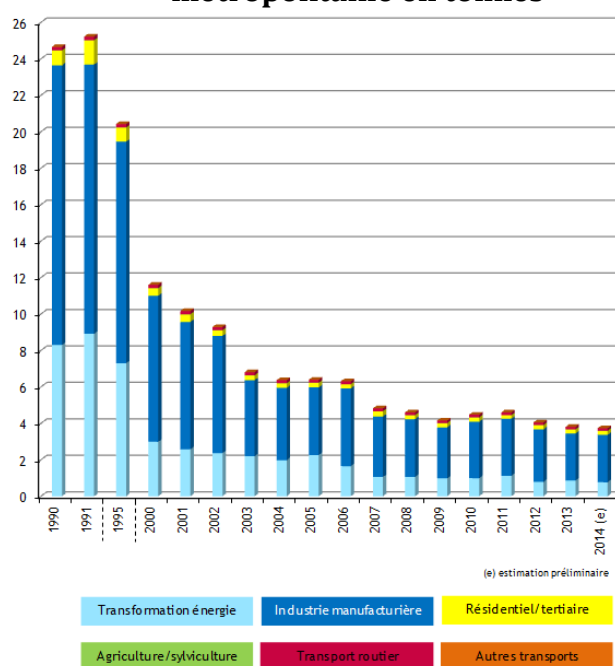
Annexe 19 : Tableau des résultats des analyses effectuées sur les carottes du lac de Cazaux-Sanguinet (LD : limite de détection : 0,03 µg.kg⁻¹)

Lieu	Date	Bathymétrie (m)	Profondeur (cm)	remarques	Porosité	Fer (µM)	Fer-Asc (µmol.-1)	Mn (µM)	Mn-asc (µmol.g-1)	Sulfate (µM)	CT (%)	ST (%)	ST (µmol.g-1)	HgTp (µg.kg-1)	MMHg (µg.kg ⁻¹)
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016	18 m	1	192,5 µS/cm; 16,9°C organique		0,10		0,00		114,7					
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-0,5	organique	0,87	15,45	182,0	12,53	18,2	28,7	18,80	1,52	474,04	200,03	1,46
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-1,5		0,84	22,40	143,0	11,20	8,4	19,1	18,90	1,72	536,41	203,66	1,41
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-2,5		0,84	18,44	120,6	5,07	8,4	0,0	17,80	0,94	293,78	207,15	1,71
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-3,5		0,86	21,62	94,7	3,47	7,5	0,0	18,10	1,66	517,70	211,01	1,49
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-5		0,87	10,52	63,4	2,00	6,0	0,0	17,30	1,72	536,41	219,11	1,71
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-7		0,86	5,41	40,0	1,07	5,2	0,0	17,60	1,96	611,26	241,05	1,14
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-9		0,86	2,90	33,7	1,47	5,2	0,0	16,80	2,31	720,41	229,88	1,37
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-11		0,86	1,16	14,1	1,60	4,7	0,0	16,60	2,50	779,67	240,40	0,53
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-14		0,85	0,48	20,0	1,33	5,5	0,0	15,50	3,05	951,19	243,83	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-18		0,84	1,16	16,2	1,73	5,0	0,0	14,60	4,03	1256,82	310,02	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016	10 m	1	192,6 µS/cm; 16,6°C organique		0,10		0,00		114,7					
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-0,5	organique	0,86	39,39	187,5	21,60	24,1	0,0	15,80	1,18	368,00	205,24	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-1,5		0,86	36,78	114,7	16,40	14,2	0,0	16,10	1,43	445,97	215,51	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-2,5		0,88	28,00	85,6	12,80	10,6	0,0	16,50	1,41	439,73	213,16	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-3,5		0,87	34,95	82,7	11,20	9,2	0,0	15,20	1,50	467,80	214,33	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-5		0,88	28,87	50,2	8,93	7,4	0,0	15,90	2,01	626,85	210,55	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-7		0,86		28,2	6,00	6,0	0,0	14,30	1,99	620,61	245,89	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-9		0,87	14,48	25,8	5,33	5,9	0,0	13,90	2,81	876,34	222,30	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-11		0,87	11,68	24,7	4,00	6,0	0,0	13,20	3,27	1019,80	180,97	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-14		0,87	12,84	31,9	5,07	5,7	0,0	11,30	2,20	686,11	83,41	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-18		0,84	32,63	30,6	6,00	5,3	0,0	9,71	1,76	548,89	54,03	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016	6 m	1	192,9 µS/cm; 16,6°C sable		0,00		0,53		124,3					
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-0,5	sable noir	0,54	3,28	16,0	29,47	5,8	66,9	1,23	0,17	51,77	14,58	0,10
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-1,5		0,57	5,99	11,1	28,53	2,7	47,8	1,56	0,17	52,08	16,05	0,11
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-2,5		0,24	22,98	13,3	12,93	2,8	0,0	1,92	0,20	62,06	16,65	0,11
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-3,5		0,55	29,06	7,1	14,13	1,6	9,6	0,85	0,13	40,54	15,47	0,14
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-4,5		0,37	24,33	11,6	18,67	3,9	9,6	1,26	0,32	100,11	10,08	0,09
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-5,5		0,39	14,29	7,7	17,33	2,9	9,6	1,73	0,17	51,46	7,61	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-7		0,41	23,46	10,9	13,87	2,8	19,1	1,74	0,16	49,27	6,38	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-9		0,36	16,51	12,5		3,7	28,7	1,58	0,13	41,48	3,85	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-11		0,37	28,29				9,6	1,99	0,14	43,97	2,02	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-13		0,36	25,97			15,07	9,6	1,19	0,12	37,42		
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016	1	sable plage		0,00		0,00		133,8						
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016	0,5 m	-0,5	sable jaune	0,32	0,19	0,1	0,13	0,8	143,4	0,06	0,11	33,37	1,12	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-1,5		0,32	0,00	0,1	0,27	1,6	133,8	0,05	0,11	33,99	0,35	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-2,5		0,29	0,00	0,0	0,00	1,0	124,3	0,05	0,10	31,50	0,18	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-3,5		0,25	0,00	0,0	0,40	0,7	143,4	0,05	0,09	28,72	1,02	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-4,5		0,26	0,10	0,0	0,27	1,0	143,4	0,04	0,09	27,01	0,00	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-5,5		0,25	0,10	0,6	0,00	0,8	143,4	0,04	0,09	29,50	0,00	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-7		0,31	0,10	0,0	1,47	0,9	143,4	0,05	0,09	28,85	0,00	
Centre Cazaux-Sanguinet	12/05/2016		-9		0,30	2,22	0,0	2,67	1,2	124,3	0,05	0,08	25,23	0,06	

Annexe 21 : Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure vers l'atmosphère dans le monde en 1997 en t/an (Porcella et al., 2012).

Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure à l'atmosphère (t .a ⁻¹)			
Sources naturelles		Sources anthropiques	
Poussières naturelles	50	Combustion de charbon	2 100
Cristaux de sels marins	20	Production de plomb	10
Volcans	1 000	Production de cuivre /nickel	120
Feux de forêt	20	Incinération des résidus	1 200
Solides en suspension continentales	20	Combustion du fuel et du bois	180
Particules volatiles continentales	610	Industrie du chlore	7
Sources marines	770		
Total	~ 2 500	Total	~ 3 600

Annexe 22 : Emissions atmosphériques de mercure par secteur en France métropolitaine en tonnes



Annexe 23 : Teneurs en métaux dans les bennes récupérées à Carcans-Hourtin

benne n°	(mg/kg)																
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Th	U
CH-24	6.7	3.0	1.2	1.3	1.3	15	3.1	8.9	0.05	0.06	0.05	0.23	0.24	47	2.79	0.96	0.70
CH-31	60.2	41.3	35.4	29.6	33.8	226	15.6	57.0	0.79	1.34	1.94	2.94	0.76	160	59.4	4.94	1.60
CH-35	63.0	48.0	9.9	17.0	23.8	163	27.3	71.4	0.93	0.33	1.73	3.74	1.21	210	77.5	5.55	1.63
CH-38	65.6	42.2	31.9	29.9	28.2	233	17.2	56.7	0.84	0.28	1.83	3.22	0.92	187	71.2	5.22	1.72
CH-41	2.6	1.6	0.8	1.1	0.9	4	0.9	18.7	0.04	0.02	0.04	0.23	0.18	66	7.36	1.05	0.43
CH-44	6.1	3.0	2.0	2.3	2.5	26	1.7	19.3	0.08	0.04	0.09	0.48	0.20	118	6.57	0.57	0.22
CH-47	10.1	12.1	1.8	3.3	2.4	37	1.8	30.6	0.07	0.06	0.06	0.69	0.49	88	6.25	0.97	0.48
CH-50	15.1	22.7	4.7	11.5	7.5	41	3.5	19.8	0.20	0.16	0.19	1.85	0.48	101	14.1	1.33	0.51
CH-52	53.6	32.3	28.7	26.1	26.2	146	14.1	49.0	0.86	0.20	1.05	2.19	0.96	151	50.4	3.89	1.34
CH-53	29.4	18.8	17.2	13.5	14.0	105	9.6	36.0	0.44	0.13	0.96	1.47	0.53	127	30.0	2.43	0.80
CH-56	33.1	24.8	11.8	12.4	13.5	113	13.4	38.5	0.51	0.17	1.11	1.93	0.81	132	43.0	3.36	1.06
CH-58	27.4	23.7	9.0	9.8	11.2	92	12.3	34.0	0.40	0.14	0.81	1.53	0.60	114	32.5	2.58	0.83
CH-61	57.5	36.5	24.8	20.3	21.3	208	21.9	59.0	0.70	0.27	1.71	3.05	1.08	191	64.3	4.36	1.38
CH-64	61.3	38.7	30.5	26.5	26.6	228	19.2	57.7	0.78	0.29	1.68	3.21	0.84	202	69.0	4.74	1.59
CH-68	26.0	15.8	11.2	8.6	9.8	71	8.3	31.2	0.30	0.09	0.54	3.65	0.37	133	18.7	2.05	0.53
CH-69	52.1	32.6	38.6	29.4	33.4	209	15.0	60.3	0.73	0.29	1.22	2.86	0.75	191	72.2	4.26	1.50