



HAL
open science

Couplage benthos-pelagos en marais littoraux de Charente-Maritime : contribution du compartiment sédimentaire à la capacité épuratrice des eaux de surface

Raphaël Moncelon

► To cite this version:

Raphaël Moncelon. Couplage benthos-pelagos en marais littoraux de Charente-Maritime : contribution du compartiment sédimentaire à la capacité épuratrice des eaux de surface. Sciences agricoles. Université de La Rochelle, 2022. Français. NNT : 2022LAROS027 . tel-04030000

HAL Id: tel-04030000

<https://theses.hal.science/tel-04030000>

Submitted on 15 Mar 2023

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 de Doctorat

Ecole doctorale n°618 Euclide

Pour l'obtention du grade de Docteur de La Rochelle Université
Spécialité : Biologie de l'environnement, des populations, écologie

Couplage benthos-pelagos en marais littoraux de Charente-Maritime : contribution du compartiment sédimentaire à la capacité épuratrice des eaux de surface

Présentée et soutenue publiquement par

Raphaël Moncelon

Le 16/12/2022

Composition du jury :

Pierre Anschutz Professeur (HDR), Université de Bordeaux	Rapporteur
Jean-François Carrias Professeur (HDR), Université Clermont Auvergne	Rapporteur
Anniet Laverman Directrice de recherche (HDR), Université de Rennes	Examinatrice
Hélène Masclaux Maître de conférences, Université de Franche-Comté	Examinatrice
Francis Orvain MCF (HDR), Université Caen Normandie	Examineur
Christine Dupuy Professeure (HDR), La Rochelle Université	Directrice de thèse
Edouard Metzger Professeur (HDR), Université d'Angers	Directeur de thèse
François-Xavier Robin, UNIMA	Invité

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée à La Rochelle au sein du laboratoire Littoral ENvironnement et Sociétés (LIENSs, UMR 7266 La Rochelle Université – CNRS). Elle a été soutenue par une bourse de thèse financée par la Communauté d'Agglomération de La Rochelle (CDA). Les divers travaux ont également été supportés par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, les agences de l'eau Loire-Bretagne et Adour-Garonne et le conseil général de Charente-Maritime. Nous remercions la plateforme AutoAnalyzer pour les analyses de nutriments/chlorophylles et le laboratoire de Radioécologie du laboratoire LIENSs pour les mesures de production primaire et la plateforme d'analyse géochimique LPG pour les analyses ICPAES. Des remerciements sont adressés à l'UNIMA (Union des Marais de Charente-Maritime), au FMA et aux intervenants pour leur expertise sur les marais de Charente-Maritime. Enfin, cette thèse fut co-encadrée par Christine Dupuy, Professeure à La Rochelle Université au laboratoire Littoral Environnement et Sociétés (LIENSs) et Edouard Metzger, Professeur à l'Université d'Angers, au Laboratoire de Planétologie et GéoGéosciences (LPG). Ces travaux de thèse ont été impactés par l'épidémie de Covid-19, ce qui a mené à réaliser des campagnes de terrain plus longues qu'initialement prévues. Ces impacts sur l'avancement des travaux ont justifié une prolongation de thèses de 3 mois financée par La Rochelle Université.

Résumé

La position des marais de Charente-Maritime au sein du continuum terre-mer leur confère de véritables enjeux, à la fois économique, social et écologique (tant en zone continentale que côtière). Ils sont inclus dans un territoire à urbanisation croissante, où les activités agricoles (cultures céréalières, élevage) y sont largement implantées. De ce fait, ces marais sont soumis à des pollutions ponctuelles et diffuses induites par ces activités, et particulièrement aux apports de fertilisants azotés comme les nitrates. L'originalité de ces travaux de thèse réside en l'exploration de la capacité des marais à épurer les nutriments à travers les processus biogéochimiques des compartiments pélagique et sédimentaire en se focalisant sur la rétroaction de chaque compartiment (colonne d'eau et sédiment) sur leurs dynamiques biogéochimiques respectives. Ce couplage benthos-pelagos a été exploré via le suivi continu des paramètres physico-chimiques de l'eau, du phytoplancton et ses éventuels prédateurs, par la géochimie du sédiment par des approches classiques de carottage et analyse des phases solides et mobiles, et par des approches submillimétriques de profilage vertical et de cartographie à travers l'interface eau-sédiment. Cette approche a été intégrée au sein du continuum terre-mer en appliquant ce couplage à différentes typologies de marais, où la salinité et les pressions anthropiques y sont contrastées. Ces travaux mettent en évidence l'impact du sédiment en tant que source de nutriments essentiels pour la colonne d'eau. Le phosphate libéré diagenétiquement a agi comme déclencheur des blooms phytoplanctoniques en marais doux et responsable de bouleversement dans les équilibres pélagiques de limitation en nutriments en marais salés. Cette remobilisation a été mise en lien étroit avec les processus de dissolution par respiration bactérienne des oxydes métalliques sédimentaires, tant en milieu doux que salé. L'intensité de la remobilisation du fer et par conséquent du phosphore sédimentaire a elle-même été contrôlée par les apports en nitrates et leur épuisement à travers la dénitrification au sein de la colonne d'eau et dans le sédiment. Les apports de nitrates hivernaux et printaniers, ont été attribués aux fortes pressions agricoles dans les bassins versants. Le fort couplage entre les cycles de l'azote et du fer génère un phénomène contre intuitif d'inhibition de l'eutrophisation par un excès de nutriment. La pollution diffuse en nitrates témoigne de l'influence de tels bassins versants anthropisés sur les systèmes aquatiques y étant plus ou moins adjacents. Enfin, bien que davantage considérés en milieu marin, ces travaux de thèse soulèvent l'importance du microphytobenthos et des processus de sulfatoréduction, en marais doux, pour la compréhension de la mobilisation sédimentaire de nutriments et du couplage benthos-pelagos en général. L'approche écologique et biogéochimique combinée témoigne de l'importance de traiter les compartiments sédimentaire et aquatique en tant qu'unicum pour la compréhension de la dynamique des nutriments dans ce genre de systèmes. Cette approche permet d'aborder la notion d'épuration directe (compartiments sédimentaire et pélagique comme puits de nutriments) et indirecte (sédiment source de nutriments pour le phytoplancton), en plaçant le sédiment comme contributeur significatif à l'épuration du milieu. Considérer le couplage benthos-pelagos devient donc indispensable pour une gestion optimisée des marais anthropisés visant à limiter les risques d'eutrophisation au sein mais également en aval de ces systèmes (zone côtière).

Mots clés : marais, phytoplancton, nutriments, biogéochimie, diagenèse précoce, épuration, nitrates, fer, phosphates

Abstract

The position of the Charente-Maritime marshes within the land-sea continuum gives them real economic, social and ecological stakes (both in continental and coastal areas). They are included in an increasing urbanisation area, where agricultural activities (cereal crops, livestock) are largely established. As a result, these marshes are subject to point and non-point (diffuse) pollution sources, and particularly to nitrogenous fertiliser inputs such as nitrates. The originality of this thesis lies in the exploration of the marshes capacity to purify nutrients through biogeochemical processes in the pelagic and sedimentary compartments and in the importance of the feedback of each compartment (water column and sediment) on their respective biogeochemical dynamics. This benthos-pelagos coupling has been explored through the continuous monitoring of physico-chemical parameters of the water, phytoplankton and its possible predators, sediment geochemistry through classical approaches of coring and analysis of solid and mobile phases, and through sub-millimeter approaches of vertical profiling and mapping through the water-sediment interface. This approach was integrated within the land-sea continuum by applying this coupling to different types of marshes with contrasted salinities and anthropic pressures. This work highlights the impact of sediment as a source of essential nutrients for the water column. Diagenetically released phosphate acted as a trigger for phytoplankton blooms in freshwater marshes and was responsible for disrupting the pelagic nutrient limitation equilibrium in salt marshes. This remobilization has been closely linked to the dissolution processes by bacterial respiration of sedimentary metal oxides, both in fresh and salt water environments. The intensity of iron remobilization and consequently of sedimentary phosphorus was itself controlled by nitrate inputs and their depletion through denitrification within the water column and in the sediment. These nitrate winter and spring inputs were attributed to the strong agricultural pressures in the watersheds. The strong coupling between the nitrogen and iron cycles thus generates a counter-intuitive phenomenon of inhibition of eutrophication by an excess of nutrients. Diffuse nitrate pollution shows the influence of such anthropized catchment on the more or less adjacent aquatic systems. Although more considered on the marine environment, this thesis work finally raises the importance of microphytobenthos and sulphate reduction processes, particularly in freshwater marshes, for the understanding of nutrient mobilisation in the sediment and benthos-pelagos coupling in general. The combined ecological and biogeochemical approach demonstrates the importance of treating the sedimentary and aquatic compartment as a unicum for understanding nutrient dynamics in such systems. This approach allows to address the direct (sedimentary and pelagic compartments as nutrient sinks) and indirect (sediment as a source of nutrients for phytoplankton) purification function, thus positioning the sediment as a significant contributor to environmental purification. Considering benthos-pelagos coupling is therefore becoming essential for optimized management of anthropized marshes in order to limit the risks of eutrophication both within and downstream from these systems (coastal zone).

Key words: marshes, phytoplankton, nutrients, biogeochemistry, early diagenesis, purification, nitrates, iron, phosphates

Remerciements

Ce n'est pas sans nostalgie que j'écris enfin ces mots, signe de fin d'une aventure tant inattendue qu'incroyable scientifiquement et humainement.

Alors je souhaite tout d'abord remercier l'ensemble de mon jury de thèse d'avoir accepté de corriger et apporter une réelle plus-value à ce travail au travers des discussions le jour de la soutenance.

Mes remerciements vont tout naturellement à Christine et Edouard, mes deux encadrants. C'est passé si vite ! Merci pour tout. Vous m'avez fait confiance et j'ai essayé de vous la rendre du mieux que j'ai pu. J'ai tellement appris à vos côtés, je crois que je n'aurais pas pu tomber sur de meilleurs encadrants, sincèrement. Toujours à l'écoute et bienveillants, je souhaite à tout le monde faisant une thèse de la faire dans les conditions que j'ai vécu avec vous. Alors encore merci ! Les marais ont maintenant une valeur sentimentale ! C'était « marrant » Marans (#Le Petit Lapin), mais je préférerais quand même carotter « agenouiller » à Genouillé, c'était plus facile 😊. Je vais m'arrêter là, mais je n'oublie pas tous les moments partagés ensemble, que ce soit sur le terrain, en laboratoire ou même en dehors.

Je remercie aussi l'ensemble des collègues m'ayant accompagné durant ces trois années pour le traitement d'échantillons et même l'accompagnement sur les sorties terrain. Alors à Martine, Philippe, Claire, Bénédicte, Hélène, Camille, Charlotte, Eric, merci ! Un grand merci aux collègues de l'UNIMA, François Xavier et Olivier pour leur aide dans la logistique du début de thèse et leur disponibilité pour répondre à mes diverses questions tout au long de cette aventure. Je souhaite également remercier Pierre pour le temps consacré à mon initiation aux manips sur les flux de CO₂, affaire à suivre... Et Dimitri pour m'avoir donné l'opportunité d'aborder la problématique CH₄ et de collaborer à l'international.

Pour clore ce volet « professionnel », merci à l'équipe des gestionnaires et plus particulièrement à Patricia pour avoir supporté mes demandes de dernières minutes...! En espérant que 2023 m'apporte sagesse et anticipation !

Il est temps de passer aux extras, ces moments qui m'ont permis de sortir du cadre scientifique de la thèse, mais qui ont été tellement important !

Je vais commencer par remercier la team RU, ce beau peloton qui se reconnaîtra ! Hâte de venir partager une fois de plus un repas d'exception à République avec vous !

La fine équipe « Tiiilaaaaate » pour m'avoir fait vivre une aventure incroyable dans le grand Nord. Hâte de revivre une si belle fête nationale et voir Dimitri dévorer son gigot lors des innombrables fonedalle de 3h du mat' !

La team Fish On, ou plutôt devrais-je dire « Fish Off » au vu de nos belles évasions bredouillesques ! On attend toujours ce week-end pêche ! Petite dédicace spéciale à Vincent, qui m'a appris l'art de la bredouille, de la ruine, mais toujours dans le style ! On le sortira un jour ce maski, mais ce ne sera pas easy, même en easy shiner 😊

Mes co-bureau Aurélie (on les trouvera ces traces de T-rex), Anaïs, et l'incontournable Fossi qui m'aura bien fait suer (oooooh que oui), ce fut bon de partager la jungle et le (mon ?) bordel avec vous ! Petit à petit, les vrais quittent leur nid, mais les murs du 144 garderont à jamais les murmures de nos rires disparus !

Charlotte, l'Unique Stagiaire qui, en plus d'avoir fait un super boulot, est devenue une bonne srab comme on dit. On t'attend au détour d'un bar, quand tu trouveras le temps dans ta vie remplie de voyages et d'aventures ! Hâte de rider en trottinette avec toi !

Les G***** M***** dont je tairai les noms mais dieu sait qu'elles se reconnaîtront. Le transect LIENSs-Barracuda nous aura fait vivre des moments exceptionnels ! Dédicace spéciale à Monnnnnfffooooooortrrrt qui nous aura fait un beau 400 mètres 4 nages dans le canal ! Une bonne team est née 😊.

Je remercie également l'ADocs, pour m'avoir fait découvrir le monde associatif dans une ambiance très sympathique. Clin d'œil à la team Sport avec les abonnés présents et plus ou moins absents 😊, et merci au SUAPSE, pour avoir fait de cette thèse un grand moment de sport ! Mention spéciale aux référents de légende, Gaël et Mathieu, popopo, on l'aura notre salle de sport 😊. A très vite pour l'IUT Beach Tour !

Ma team Master, heureux de vous voir revenir (pour bon nombre d'entre vous) en terre rochelaise ! Qui l'eut cru que 3 ans après, cela se passera ainsi ? Alors hâte de se retrouver au coin d'une Guignette, en toute modération !

On approche de la fin, alors à mes Fracassés (alias team cactus), que j'ai presque abandonné pendant ces 3 ans mais qui ont bien souvent trottinés dans ma tête tout au long de cette thèse. Ce n'était pas facile de se retrouver, mais même une fois par an, c'est suffisant pour raviver le sang ! Je vous aime !

Enfin à ma famille, j'espère que ces 45 minutes de présentation n'ont pas trop été un calvaire ! Mais je suis content de vous avoir fait découvrir mon univers scientifique et amical de travail ! Je compte bien maintenant me rendre plus souvent en peuple vert 😊.

Cette aventure prend fin, mais comme dirait l'autre, « la vie trouve toujours un chemin ». Encore, merci à tous pour tous ces bons moments partagés !

Il est maintenant temps de kiffer les week-ends ma jolie
Vas-y garde moi d'la place dans notre futur combi
Comme à l'ancienne j'veux retrouver mes amis
Bronzage doré à l'huile d'la volupté
Voyager jusqu'au Barracuda,
Naps cinq étoiles, prendre le p'tit skyr en pyjama
Faire un p'tit maski dans les lacs d'Alaska
Faire le tour d'la Thaïlande en Mi Scooter 3
Bon allé, faut qu'j'quitte les louanges, allons faire d'la petite science
La Rochelle c'était la kiffance, c'est la kiffance !
Que je dépense du beach volley à outrance
La Rochelle c'était la kiffance, c'est la kiffance !

Sommaire

<i>Liste des abréviations</i>	1
<i>Table des illustrations</i>	3
<i>Introduction générale</i>	9
Chapitre 1 : Etat de l'art	15
1. Les marais : généralités des systèmes entre terre et mer	16
1.1. Définition générale	16
1.2. Structure des marais	17
1.2.1. Marais naturels	17
i. Marais d'eau douce	17
ii. Marais tidaux	18
1.2.2. Marais anthropisés	19
i. Marais salés anthropisés	19
ii. Marais doux anthropisés	20
1.2.3. Structure des sols	22
1.3. Services et fonctions	23
1.3.1. Services rendus pour l'Homme	23
i. Services de production/approvisionnement	24
ii. Services de régulation	25
iii. Services culturels et sociaux	26
1.3.2. Fonctions écologiques (naturelles)	26
i. Fonctions hydrologiques	27
ii. Fonctions physiques et biogéochimiques	27
iii. Fonctions biologiques et écologiques	28
1.4. Bilan de matière	31
1.5. Conflits d'intérêts et outils de mesures de la qualité des eaux	32
1.5.1. Pressions sur les systèmes de type marais	32
1.5.2. Outils mis en œuvre	33
2. Le phytoplancton	34
2.1. Généralités	34
2.1.1. Définition générale	34
2.1.2. Métabolisme	35
2.1.3. Biotope	36
2.1.4. Importance écologique	37
i. Production primaire	37
ii. Epuration des nutriments	37
iii. Base du réseau trophique	38
iv. Différents types de réseaux trophiques et recyclage de la matière selon les classes de tailles du phytoplancton	38
2.2. Bioindicateurs de la qualité du milieu	40
2.3. Dynamique temporelle du phytoplancton	41
2.3.1. Facteurs de contrôle	41
i. La lumière	41
ii. La température	42
iii. La disponibilité en nutriments	42
iv. Effet « top-down »	44
v. Influence du régime hydraulique en marais anthropisés	47
2.3.2. Rapidité de réponse face aux conditions environnementales	47
2.3.3. Dynamique phytoplanctonique et milieux de vie	48

2.3.4.	Echelles spatio-temporelles pour l'étude du phytoplancton	50
3.	<i>Processus affectant la matière organique dans le sédiment</i>	51
3.1.	Généralités sur la matière organique en zones humides	51
3.1.1.	Origine de la matière organique	51
3.1.2.	Composition de la matière organique	52
3.2.	Devenir de la matière organique	53
3.2.1.	Généralités dans le continuum terre-mer	53
3.2.2.	Dépôt de la matière organique	54
3.2.3.	Minéralisation de la MO dans le sédiment	55
i.	Diagenèse précoce	55
ii.	Généralités sur les métabolismes énergétiques	55
iii.	Notion de transport et réaction pour l'étude de la diagenèse précoce	58
iv.	Processus théoriques de minéralisation de la matière organique dans le sédiment ou réactions primaires de la diagenèse précoce	59
v.	Profils sédimentaires, méthode d'interprétation	63
4.	<i>Couplage benthos-pelagos</i>	65
4.1.	Définition du couplage benthos-pelagos	65
4.2.	Modes de transport des éléments dans le sédiment	66
4.2.1.	Définitions des modes de transport des éléments dans le sédiment	66
i.	La diffusion	66
ii.	L'advection	67
iii.	La bioirrigation	67
iv.	La bioturbation	67
4.2.2.	Couche limite benthique (DBL)	68
4.3.	Contrôle de la mobilisation des nutriments dans le sédiment	69
4.3.1.	Porosité et perméabilité	69
4.3.2.	Activités biotiques et apport d'oxydants	70
i.	Effet du biomixing et de la bioirrigation	70
ii.	Effet du phytobenthos	71
4.3.3.	Cycles biogéochimiques benthiques de l'azote et du phosphore	72
i.	Dynamique de l'azote à l'interface eau-sédiment	73
ii.	Cycle biogéochimique benthique du phosphore	74
iii.	Origine du silicium à l'interface eau-sédiment	75
4.4.	Biodisponibilité des nutriments après recyclage benthique	76
4.5.	Remise en suspension (matériel biologique et non biologique)	77
4.6.	Rétroaction de la colonne d'eau sur le sédiment	77
4.6.1.	Divers champs d'études	77
4.6.2.	Apports d'oxydants	78
4.6.3.	Salinisation	78
Chapitre 2 :	<i>Matériels et méthodes</i>	80
1.	<i>Sites d'étude</i>	81
1.1.	Caractéristiques à l'échelle du bassin versant	82
1.1.1.	Marais de Marans	82
1.1.2.	Marais de Genouillé	82
1.1.3.	Marais de l'Houmeau	83
1.2.	Caractéristiques à l'échelle du site	83
1.2.1.	Marais de Marans	83
1.2.2.	Marais de Genouillé	84
1.2.3.	Marais de l'Houmeau	84
2.	<i>Expérimentations</i>	86
2.1.	Fréquence d'échantillonnage	86

2.1.1.	Suivi mensuel _____	86
2.1.2.	Suivi hebdomadaire _____	87
2.2.	Prélèvements <i>in situ</i> _____	87
2.2.1.	Colonne d'eau _____	87
i.	Echantillonnage continu _____	87
ii.	Echantillonnage discret _____	88
2.2.2.	Compartiment sédimentaire _____	90
2.3.	Expérimentations <i>ex situ</i> _____	90
2.3.1.	Colonne d'eau _____	90
i.	Paramètres abiotiques _____	90
ii.	Paramètres biotiques _____	91
2.3.2.	Compartiment sédimentaire _____	94
i.	Découpage de carottes _____	94
ii.	Paramètres abiotiques : phases dissoutes, méthode 1D _____	95
iii.	Paramètres abiotiques : phases dissoutes, méthode 2D _____	96
iv.	Paramètres abiotiques : phases dissoutes, modélisation de flux diffusifs _____	99
v.	Paramètres abiotiques : phases solides _____	101
vi.	Paramètres biotiques _____	102
3.	<i>Approche quantitative des processus biogéochimiques pour l'épuration en nutriments</i> __	102
3.1.	Epuration des nutriments de la colonne d'eau (épuration directe) _____	103
3.2.	Contribution sédimentaire pour la production primaire (épuration indirecte) _____	104
3.3.	Contribution sédimentaire pour le réapprovisionnement en système fermé _____	104
4.	<i>Tests statistiques</i> _____	105

Chapitre 3: Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): Evidence of temporal pattern __ **106**

Résumé _____ **107**

Abstract _____ **108**

1. Introduction _____ **110**

2. Results _____ **112**

2.1. Physical-chemical parameters of the water column _____ **112**

2.2. Phytoplankton dynamics _____ **113**

2.3. Sediment geochemistry _____ **114**

2.4. Benthic fluxes and high spatial resolution consideration _____ **118**

3. Discussion _____ **120**

3.1. Phytoplankton dynamics and nutrients availability _____ **120**

3.2. Temporal succession of dominant diagenetic processes _____ **121**

3.2.1. Initial condition : winter situation _____ 121

3.2.2. Spring time evolution _____ 122

3.3. Sediment and biochemical parameters retroaction of the water column _____ **124**

4. Conclusions and perspectives _____ **126**

Conclusion _____ **127**

Chapitre 4: Drivers for primary producers' dynamics: new insights on annual benthos-pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France)	128
Résumé	129
Abstract	130
1. Introduction	132
2. Results	134
2.1. Environmental parameters dynamics	134
2.2. Suspended particulate matter dynamics	136
2.3. Pelagic nutrient dynamics	137
2.4. Phytoplankton dynamics	138
2.5. Dynamics of benthic chlorophyll pigments and pheopigments	143
2.6. Mesozooplankton dynamics	146
2.7. Diffusive fluxes at the sediment water interface	147
3. Discussion	149
3.1. Abiotic controlling factors of phytoplankton blooms	149
3.1.1. Physical and chemical parameters of the water column	149
3.1.2. Nutrient fluxes at the sediment water interface (SWI)	150
3.2. Biotic control of phytoplankton blooms	152
3.2.1. Predation pressure	152
3.2.2. Phytobenthos influence	153
i. Phytobenthos dynamics	153
ii. Phytobenthos/phytoplankton interaction	154
iii. Phytobenthos and geochemical impacts	155
4. Conclusion and perspectives	156
Conclusion	157
Chapitre 5: Sediment mapping in P-limited freshwater drained marshes (Charente-Maritime, France): drivers for phosphorus mobilization	158
Résumé	159
Abstract	160
1. Introduction	162
2. Results	164
2.1. Organic matter content	164
2.2. Dissolved alkaline and alkali-earth elements	164
2.3. Redox sensitive elements in the sediment	167
2.4. Ratio Fe/P, Mn/P	171
2.5. Correlation in dissolved phases	171
2.5.1. Water ion composition and dilution pressure	171
2.5.2. Phosphorus, iron and manganese	173
2.6. Production and consumption rates between contrasted periods	174
3. Discussion	177
3.1. Salinization and conservativeness of ions in pore water	177

3.2. Temporality in nutrient recycling and mobilization	178
3.2.1. Identification of diagenetic successions	178
3.2.2. Origin of mineralization products in porewater	179
i. Organic origin of mobilized nutrients	179
ii. Mineral origin of phosphorus	180
3.2.3. Controlling processes for P mobilization	182
i. Control by nitrates	182
ii. Control by sulfur	183
3.3. Lability of organic matter and storage in the sediment	185
4. Conclusion and perspectives	187
Conclusion	188
Chapitre 6: Sediment implication in shift in nutrient limitation and impact on purification capacity: application on salt marshes of Atlantic East coast.	190
Résumé	191
Abstract	192
1. Introduction	194
2. Results	197
2.1. Physical and chemical parameters of the water column	197
2.1.1. Continuous monitoring of physical parameters	197
2.1.2. Discrete monitoring of physical parameters	198
2.2. Particulate and dissolved species	199
2.2.1. Suspended matter	199
2.2.2. Dissolved organic carbon	200
2.2.3. Nutrient dynamics	201
i. Dissolved nutrient concentrations	201
ii. Potential limitation of nutrients	203
2.3. Biotic parameters dynamics	204
2.3.1. Phytoplankton dynamics	204
i. Chlorophyll biomass	204
ii. Primary production	205
2.3.2. Mesozooplankton dynamics	206
2.4. Sedimentary compartment	208
2.4.1. Organic matter and phytobenthos	208
2.4.2. Reactive species in sediment	210
2.4.3. Nutrient limitation in sediment	213
2.5. Nutrient diffusive fluxes at the sediment-water interface	214
3. Discussion	215
3.1. Sediment biogeochemistry	215
3.1.1. Temporal succession in diagenetic processes	215
i. Generalities	215
ii. February-May period	215
iii. July-October period	216
3.1.2. Porewater (PW) limitation	218
3.2. Seasonality and phytoplankton development context	219
3.2.1. Temperature, salinity, dissolved oxygen	219
3.2.2. General monthly dynamics of phytoplankton	219
3.2.3. Monthly phytoplankton development	220
3.2.4. Weekly phytoplankton development	221
3.3. Chemical characterization of water column: regeneration and allochthonous inputs	222

3.3.1.	Dissolved inorganic nitrogen (DIN) dynamics	222
i.	Monthly monitoring	222
ii.	Weekly monitoring and DIN regeneration	224
3.3.2.	Soluble Reactive Phosphorus (SRP) dynamics and sediment contribution	225
i.	Monthly monitoring	225
ii.	Weekly monitoring	226
3.4.	Mesozooplankton and DOC: indicator of regeneration in the water column?	227
3.4.1.	Monthly monitoring	227
3.4.2.	Weekly monitoring	228
3.5.	Phytobenthos influence on nutrient dynamic	228
3.5.1.	Monthly monitoring	228
3.5.2.	Weekly monitoring	229
3.6.	Assessment of the purifying capacity of the pond	229
4.	Conclusion and perspectives	231
	Conclusion	232
Chapitre 7 : Capacité d'épuration des marais charentais : approche quantitative des processus biogéochimiques		233
Résumé		234
1. Introduction		235
2. Résultats		236
2.1. Epuration directe des nutriments : contribution sédimentaire et phytoplanctonique		236
2.1.1.	Marais doux	236
i.	Marans	236
ii.	Genouillé	237
2.1.2.	Marais salé (L'Houmeau)	237
i.	Suivi mensuel	237
ii.	Suivis hebdomadaires	238
2.2. Epuration indirecte des nutriments : contribution du compartiment sédimentaire pour la production primaire phytoplanctonique		239
2.2.1.	Marais doux	240
i.	Marans	240
ii.	Genouillé	240
2.2.2.	Marais salé (L'Houmeau)	240
i.	Suivi mensuel	240
ii.	Suivis hebdomadaires	241
2.3. Contribution du compartiment sédimentaire pour l'apport brut de nutriments : application en système fermé (le marais de L'Houmeau)		243
2.3.1.	Suivi hebdomadaire de printemps	243
2.3.2.	Suivi hebdomadaire de septembre	243
3.	Discussion	244
3.1. Contribution du compartiment sédimentaire et phytoplanctonique pour l'épuration en nutriments		244
3.2. Contribution sédimentaire pour la production phytoplanctonique		246
3.3. Temps d'épuration		248
3.4. Autres acteurs contribuant à l'épuration des nutriments		249
4.	Conclusion et perspectives	250

<i>Chapitre 8 : Conclusion générale et perspectives</i>	251
<i>1. Expertise scientifique</i>	252
1.1. Types de suivis	252
1.2. Impact du sédiment en tant que source de nutriments pour la colonne d'eau	252
1.3. Une mobilisation en nutriments contrôlée par les apports en amont de la colonne d'eau	253
1.4. Le sulfate, un acteur inattendu	254
1.5. Le (micro)phytobenthos : un acteur peu étudié en marais doux	254
1.6. Quantification de l'épuration des marais	255
<i>2. Perspectives scientifiques</i>	256
2.1. Facteurs de contrôle de mobilisation du phosphore	256
2.2. Disponibilités en nutriments pour le phytoplancton	257
2.3. Epuration des nutriments	258
2.4. Cycle du carbone	258
2.5. Lien avec la gestion des marais	259
<i>Valorisations scientifiques des travaux de thèse et enseignements</i>	261
<i>Références bibliographiques</i>	263
<i>Annexe 1</i>	311
<i>Annexe 2</i>	326
<i>Annexe 3</i>	329

Liste des abréviations

Espèces chimiques inorganiques :

Al : Aluminium
C : Carbone
 ^{14}C : Carbone 14
Ca : Calcium
Cl : Chlorure
 Fe^{2+} : Fer réduit (degré d'oxydation +II)
 Fe^{3+} : Fer oxydé (degré d'oxydation +III)
FeOOH : Oxyhydroxyde de fer
HCl : Acide chloridrique
 HNO_3 : Acide nitrique
K : Potassium
Mg : Magnésium
 Mn^{2+} : Manganèse réduit (degré d'oxydation +II)
 $\text{Mn}^{3+,4+}$: Manganèse oxydé (degré d'oxydation +III, +IV)
 MnO_2 : Oxyde de manganèse
N : Azote
 N_2 : Diazote
Na : Sodium
 NH_4^+ , ΣNH_3 : Ammonium
 NO_3^- : Nitrate
 NO_2^- : Nitrite
P : Phosphore
 PO_4^{3-} : Phosphate
S : Soufre
 S^{2-} , HS^- , H_2S : Sulfure
 SO_4^{2-} : sulfate
Si : silicium
Sr : Strontium

Autres acronymes liés à l'étude biogéochimique :

Alca/Alk : Alcalinité/Alkalinity
Anammox : Anaerobic ammonium oxidation (oxydation anaérobie de l'ammonium)
CDOM : Colored Dissolved Organic Matter (matière organique dissoute colorée)
Chla : Chlorophylle a
CID/DIC : Carbone Inorganique Dissous/Dissolved Inorganic Carbon
COD/DOC : Carbone Organique Dissous/Dissolved Organic Carbon
D : Coefficient de diffusion dans l'eau
Ds : Coefficient de diffusion dans le sédiment
DBL : Diffusive Boundary Layer (couche limite benthique)
DET : Diffusive Equilibrium on Thin films

DNRA : Dissolved Nitrate Reduction to Ammonia (réduction dissolutive du nitrate en ammonium)
DOM : Dissolved Organic Matter (matière organique dissoute)
DIN : Dissolved Inorganic Nitrogen (azote inorganique dissous)
EI : Eau Interstitielle
F : Flux
MES/SPM : matière en suspension/Suspended Particulate Matter
MO/OM : Matière Organique/Organic Matter
MM : Matière Minérale
OD/DO : oxygène dissous/ Dissolved Oxygen
Pheo : Phéopigment
PIM : Particulate Inorganic Matter (matière inorganique particulaire)
POM : Particulate Organic Matter (matière organique particulaire)
PP, Prod : Production Primaire
SRP : Soluble Reactive Phosphorus
SWI : Sediment Water Interface (interface sédiment-eau)
ww : weight wet (poids humide)

Cadre juridique

DCE : Directive Cadre sur l'Eau
EPA : United States Environmental Protection Agency
FMA : Forum des Marais Atlantique
SAGE : Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau
UNIMA : Union des Marais Atlantiques

Unités :

°C : Degré celsius
dw : Dry wet/poids sec
g, mg, µg : Gramme, milligramme, microgramme
j(d), h, min, s : Jour(day), heure, minute, seconde
km, m, cm, mm, µm : Kilomètre, mètre, centimètre, millimètre, micromètre
l, ml, µl : Litre, millilitre, microlitre
mol, mmol, µmol, nmol : Molaire, millimolaire, micromolaire, nanomolaire
NTU : Nephelometric Turbidity Unit
S : Siemens

Sigles:

ρ : Densité
 Φ : Porosité
 Θ : Tortuosité

Table des illustrations

Liste des figures

Introduction

Figure 0. 1. Répartition mondiale des zones humides continentales (Lehner et Döll, 2004). _____ 9

Chapitre 1

Figure 1. 1. Répartition des marais en Charente-Maritime. _____ 17

Figure 1. 2. Exemple de flux hydriques au sein d'un marais de type tourbière (A) et de type prairies humides (B). Source : zones-humides.org _____ 18

Figure 1. 3. Les différentes typologies de marais tidaux le long d'un gradient de salinité estuarien. Issu de Luo et al. (2017), d'après Mitsch et Gosselink (2015). _____ 19

Figure 1. 4. Schématisation d'un marais salé. Adapté de FMA. _____ 20

Figure 1. 5. Schématisation d'un marais doux. Adapté de FMA. _____ 20

Figure 1. 6. Schématisation d'un réseau de canaux dans un système de marais doux desséché. _____ 21

Figure 1. 7. Typologie de marais en Charente-Maritime en fonction de leur type de gestion. _____ 22

Figure 1. 8. Typologie de sols dans les Marais de Charente-Maritime. _____ 23

Figure 1. 9. Utilisation des sols en Charente-Maritime. _____ 24

Figure 1. 10. Curage d'un canal (primaire ou secondaire). Cette pratique est réalisée afin de lutter contre l'envasement et le comblement des fossés. _____ 25

Figure 1. 11. Taux de production dans différents écosystèmes. Issu de Dodds et Whiles (2020), données de Whittaker (1975). _____ 30

Figure 1. 12. Cycle du carbone dans un écosystème de type marécage. La biomasse en $g\ C\ m^{-2}$ est indiquée dans les encadrés, et les flux en $g\ C\ m^{-2}\ y^{-1}$ sont indiqués entre parenthèses. Ici, le système piège $361\ g\ C\ m^{-2}\ an^{-1}$. Issu de Dodds et Whiles (2020), données de Mulholland (1981). _____ 31

Figure 1. 13. Le phytoplancton selon les classes de tailles (d'après Sieburth et al., 1978). _____ 35

Figure 1. 14. Le continuum de réseaux trophiques planctoniques en milieu marin définis par Legendre et Rassoulzadegan (1995). _____ 39

Figure 1. 15. Relation entre production et biomasse phytoplanctonique. Le facteur « a » correspond à une constante d'équilibre. _____ 44

Figure 1. 16. Modèle général des principaux flux et des stocks permanents de matières dans les écosystèmes des zones humides.. Issu de Johnston (1991), d'après Nixon et Lee (1986). _____ 54

Figure 1. 17. Principales formes de profils de concentrations potentiellement mesurées dans les eaux interstitielles.. Issu de Schulz (2006). _____ 59

Figure 1. 18. Résumé des différentes zones chimiques dans le sédiment en fonction des accepteurs d'électrons qui participent à la reminéralisation microbienne de la matière organique. Issu de Canfield et Thamdrup (2009). _____ 63

Figure 1. 19. La tortuosité dans le sédiment. La longueur réelle du chemin à l'intérieur des pores (L_p) est supérieure à l'épaisseur du milieu poreux (L_0). Issu de Sobieski et al. (2018). _____ 67

Figure 1. 20. Modes de transports dans le sédiment. Issu de Haese (2005). _____ 68

Figure 1. 21. Profil d'oxygène à haute résolution ($10\mu m$) (points noirs) à l'interface eau-sédiment.. Issu de Jorgensen (2006), données de Gundersen et al. (1995). _____ 69

Figure 1. 22. Profils d' O_2 et de NO_3^- dans le sédiment. Entre 0 et 1 cm de profondeur, l'ammonium généré par les processus de minéralisation aérobie et anaérobie et réoxydé en NO_3^- , provoquant un pic de production. Issu de Hensen et al. (1997). _____ 70

Figure 1. 23. Effet de la bioirrigation sur la pénétration d' O_2 dans le sédiment. A : Microprofil d' O_2 dans le sédiment en présence de terriers, d'après Glud et al. (1994) et Pischedda et al. (2012). _____ 71

Figure 1. 24. Évolution temporelle de la distribution verticale de saturation en O_2 dans les sédiments à marée basse. D'après Delgard et al. (2012). _____ 72

Figure 1. 25. Cycle de l'azote à l'interface sédiment eau. Les flèches noires représentent la dégradation de la matière organique, les flèches grises représentent l'azote particulaire organique et en pointillé la diffusion. Issu de Hensen et al. (2006). _____ 73

Figure 1. 26. A : Schéma du cycle du phosphate en fonction des changements d'état redox dans les sédiments, et son impact sur le développement du phytoplancton. Issu de Rozan et al. (2002). B : Interaction entre les cycles de Fe, S et Mn dans le sédiment. Issu de Thamdrup et al. (1993). _____ 75

Figure 1. 27. Modèle du couplage benthos-pelagos en... mettant en évidence la biodisponibilité de l'azote inorganique dissous (DIN) et du phosphore inorganique dissous en a : hiver-début de printemps et b : été. SS = solides en suspension, PN : azote particulaire, PP : phosphore particulaire, PHYTO : phytoplancton. Issu de Kemp et Boynton (1984). _____ 76

Chapitre 2

Figure 2. 1. Site de Marans. Le point rouge indique l'emplacement du site d'étude. L'image satellite (géoportail) met en avant l'exploitation des terres adjacentes au site. Les lignes bleues représentent le réseau hydrographique. La photo met en avant la structure physique du site. _____ 84

Figure 2. 2. Site de Genouillé. Le point rouge indique l'emplacement du site d'étude. L'image satellite (géoportail) met en avant l'exploitation des terres adjacentes au site. Les lignes bleues représentent le réseau hydrographique. La photo, prise lors d'une campagne de prélèvement en hiver 2021, met en avant la structure physique du site. _____ 84

Figure 2. 3. Site de l'Houmeau. La flèche rouge indique l'emplacement du bassin d'étude. L'image satellite (géoportail) met en avant l'insertion du bassin dans le marais salé exploité. Les lignes bleues représentent le chemin d'alimentation. La photo met en avant la structure physique du site. _____ 85

Figure 2. 4. Système de gestion hydraulique sur le site de l'Houmeau. _____ 85

Figure 2. 5. Sondes et bâti de support déployés pour l'échantillonnage continu. 1 : sonde conductivité HOBO ; 2 : sonde OD HOBO ; 3 : sonde turbidité STBD ; 4 : sonde YSI avec capteur conductivité ; 5 : bâti support. _____ 88

Figure 2. 6. Outils de prélèvement d'eau et action de prélèvement (Genouillé, hiver 2021). _____ 89

Figure 2. 7. Filet à plancton et action de prélèvement (Genouillé, hiver 2021). _____ 89

Figure 2. 8. Outils de prélèvement de carottes et action de prélèvement (Genouillé, hiver 2021). _____ 90

Figure 2. 9. Rampe de filtration utilisée pour la mesure de biomasse chlorophyllienne et de phéopigments. _____ 91

Figure 2. 10. Matériel utilisé pour le comptage du mesozooplancton et exemple d'organismes observés. _____ 94

Figure 2. 11. Pousse-carotte et action de découpage sous sac à gants. _____ 95

Figure 2. 12. Dispositif de microprofilage ex situ. _____ 96

Figure 2. 13. Schématisation et photo du dispositif de sonde 2D DET utilisé. Inspiré de Metzger et al. Goldschmidt Barcelone (2019). _____ 97

Figure 2. 14. Mise en contact des gels sondes aux gels réactifs. Inspiré de Metzger et al. Goldschmidt Barcelone (2019). _____ 98

Figure 2. 15. Support de gamme et gamme étalons de PO_4^{3-} , Fe et NO_2^- . _____ 99

Figure 2. 16. Exemple de profils bien (A) et mal (B) modélisés. _____ 101

Figure 2. 17. Schéma conceptuel simplifié de l'intégration des flux de nutriments (flèches) considérés et non considérés dans ce travail. La taille des flèches n'est pas représentative de l'intensité des flux. _____ 105

Chapitre 3

Figure 3. 1. Water column temperature (Temp), conductivity (Cond) and dissolved oxygen (DO) of Marans monitored continuously from January to May. Black arrows corresponded to the field campaigns. The red lines represented the LOWESS smoother of the data (Cleveland, 1981). _____ 112

Figure 3. 2. Barplot showing the average chlorophyll a (Chla) biomasses (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu m$), nano: nanophytoplankton ($3-20 \mu m$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu m$)) at Marans in January, March, April and May 2019. The letters highlighted the significant differences between the dates at fixed size class. The stars highlighted the significant differences between the size classes at fixed date (ANOVA and Tuckey post Hoc tests, $\alpha < 0.05$, $p < 0.001$: ***). _____ 114

Figure 3. 3. Dissolved NO_3^- , NO_2^- , Mn_d - Mn_{asc} , Fe_d - Fe_{asc} , SRP (P_d)- P_{asc} , SO_4 (S_d), ΣNH_3 , Si_d , and alkalinity (Alk) profiles (mean \pm sd) along the sediment column from 0 to 6 cm depth at Marans in January, March, April and May 2019. No data for alkalinity in May. The representation of standard deviation ($n=3$) indicates the spatial variability in the sediment. The arrows represented the concentration of the element under consideration in the water column. _____ 116

Figure 3. 4. 2D pore water distribution of iron (Fe_d) (probe 1 and 2), nitrite (NO_2) (probe 1) and soluble reactive phosphorus (SRP) (probe 2) concentrations of cores at Marans in April, and their associated 1D profile (black bold line represented the mean concentration, red lines, standard deviation). The horizontal black line represented the SWI. The color scale on the right of each image represented the concentrations in $\mu mol L^{-1}$. The probes came from two different cores. _____ 117

Figure 3. 5. $[Fe]_{asc}/[P_{asc}]$ ratio along the sediment column from 0 to 6 cm at Marans in January, March, April and May 2019. _____ 118

Chapitre 4

- Figure 4. 1. Water column temperature (Temp), conductivity (Cond), turbidity (Turb), oxygen (DO and saturation), rainfall and windspeed at Marans (A) and Genouillé (B) monitored continuously from March 2020 to April 2021. Dotted vertical lines corresponded to the field campaigns. Gaps in the data series correspond to faulty equipment. _____ 135
- Figure 4. 2. Particulate inorganic matter (PIM, in white), particulate organic matter (POM, in grey) and suspended particulate matter (SPM, PIM+POM) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. In black is represented average and standard deviation on PIM and POM concentrations. _____ 136
- Figure 4. 3. Monthly average concentrations in nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), ammonium (ΣNH_3), soluble reactive phosphorus (SRP) and dissolved silica (Si) (mean \pm sd) in surface water in Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scales differ on both sites. _____ 138
- Figure 4. 4. Barplot showing the monthly average chlorophyll a (Chla) biomass (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. _____ 139
- Figure 4. 5. Average chlorophyll a (Chla in white) and pheopigment (Pheo in grey) proportion by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scale in % (1.00 = 100%). _____ 141
- Figure 4. 6. Monthly averaged carbon production (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scales differ on both sites. _____ 142
- Figure 4. 7. Average chlorophyll a (Chla in white) and pheopigment (Pheo in grey) proportion between 0-0.5cm (0.5), 0.5-1cm (1) and 5.5-6cm (6) depth at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. _____ 145
- Figure 4. 8. Mesozooplankton abundances according to 8 groups at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. _____ 146
- Figure 4. 9. Average nutrients (NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP, Si) and iron (Fe^{2+}) (mean \pm sd) sediment-water interface fluxes (mean \pm sd) water in Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. The negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment. Vertical scales differ on both sites. _____ 148

Chapitre 5

- Figure 5. 1. Organic matter content (OM, %) in sediment from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps. _____ 164
- Figure 5. 2. Magnesium (Mg_d), sodium (Na_d), calcium (Ca_d), strontium (Sr_d) and potassium (K_d) in sediment porewaters from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps. _____ 166
- Figure 5. 3. Nitrogen (NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3), phosphorus (SRP, P_{asc}), Si, iron (Fe_d , Fe_{asc}), manganese (Mn_d , Mn_{asc}) and sulphur (S_d , S_{asc}) in sediment from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps. _____ 170
- Figure 5. 4. $\text{Fe}_{asc}/\text{P}_{asc}$ and $\text{Mn}_{asc}/\text{P}_{asc}$ in sediment from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps. _____ 171
- Figure 5. 5. Monthly correlations between calcium (Ca), magnesium (Mg), sulphates (S_d), alkalinity (alca) and sodium (Na) in the pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____ 173
- Figure 5. 6. Monthly correlations between soluble reactive phosphorus (SRP) and Fe^{2+} (Fe_d) and between Fe^{2+} (Fe_d) and Mn^{2+} (Mn_d) in the pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____ 174
- Figure 5. 7. NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} and SRP profiles (observed \pm sd and modelled in blue and red points respectively) with associated production rates (profiles in red, with rates \pm sd) at Marans (A) and Genouillé (B) in May (Marans and Genouillé), August (Marans) and July (Genouillé) 2020. _____ 176

Chapitre 6

- Figure 6. 1. Water column temperature, salinity/conductivity, turbidity, and dissolved oxygen (DO concentration and saturation) at L'Houmeau monitored continuously from March 2021 to October 2021. Dotted vertical lines corresponded to the field campaigns. Gaps in the data series correspond to faulty equipment. Black arrows represent the draining/replenishment periods of the pond. _____ 198
- Figure 6. 2. Particulate inorganic matter (PIM, in white), particulate organic matter (POM, in grey) and suspended particulate matter (SPM, PIM+POM) at L'Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. In black is represented average and standard deviation on PIM and POM concentrations. Vertical scales differ on each follow up. _____ 200

Figure 6. 3. Dissolved organic carbon (DOC) concentrations (mean \pm sd) at L'Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up. _____ 201

Figure 6. 4. Surface water concentrations of NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP et Si (mean \pm sd) at L'Houmeau during (A) monthly sample (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up. _____ 203

Figure 6. 5. Potential nutrient limitation following the Redfield ratios at L'Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink). _____ 204

Figure 6. 6. Chlorophyll a (Chla) biomass dynamics (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu m$), nano: nanophytoplankton (3-20 μm), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu m$)) at L'Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up. _____ 205

Figure 6. 7. Primary production (Prod) dynamics (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu m$), nano: nanophytoplankton (3-20 μm), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu m$)) at L'Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up. _____ 206

Figure 6. 8. Mesozooplankton abundances for 9 groups at L'Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up. _____ 207

Figure 6. 9. Sedimentary organic matter (OM), chlorophyll-a (Chla) and active Chla ($Chla_{act}$) content profiles (mean \pm sd) at L'Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. Values are calculated from dry weight sediment (dw). _____ 209

Figure 6. 10. Dissolved nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), manganese (Mn_d), iron (Fe_d), soluble reactive phosphorus (SRP), sulphates (S_d), ammonium (ΣNH_3), silica (Si), and alkalinity (Alk) (empty circles), reductively extracted manganese, iron and phosphorus (Mn_{asc} , Fe_{asc} , P_{asc}) (filled circles) (mean \pm sd) along the sediment column from 0 to 6 cm depth at L'Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. The arrows represented the concentration in the water column. _____ 212

Figure 6. 11. Potential sediment nutrient limitation following the Redfield ratios at L'Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. Numbers correspond to depth (cm). The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink). _____ 213

Figure 6. 12. Average nutrients (NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP, Si) sediment-water interface diffusive fluxes (mean \pm sd) water at L'Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. The negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment. Vertical scales differ on both sites. _____ 214

Graphical abstract

Chapitre 3

Graphical abstract 3. 1. Monthly in situ monitoring of the coupling between the sedimentary compartment and the water column in a temperate freshwater marsh. _____ 109

Chapitre 4

Graphical abstract 4. 1. Drivers for primary producers' dynamics: new insights on annual benthos-pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France). _____ 131

Chapitre 6

Graphical abstract 6. 1. Chapter 6 graphical abstract. Sediment implication in shift in nutrient limitation and impact on purification capacity : application on salt marshes of Atlantic East coast. _____ 193

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1. 1. Principaux types de métabolismes énergétiques. Issu de Jorgensen (2006). _____ 56

Tableau 1. 2. Voies d'oxydation de la matière organique et leurs rendements énergétiques (ΔG^0 , enthalpie libre à l'état standard, par mole de carbone organique). Valeurs de ΔG^0 selon Thauer et al. (1977), Fenchel et al. (1998) et Conrad et al. (1986). _____ 57

Chapitre 2

Table 3. 1. Average nutrient concentrations (mean \pm sd) in core bottom water in January, March, April and May 2019 at Marans. _____ 113

Table 3. 2. O_2 , average nutrient and iron (Fe^{2+}) sediment-water interface fluxes (mean \pm sd) at Marans in January, March, April and May 2019. For O_2 , values corresponded to averages of 10 fluxes estimated on one core per date. For nutrients and Fe^{2+} , values correspond to averages of 3 fluxes estimated on each individual core. BQL corresponded to values below quantification limit. _____ 119

Table 3. 3. Integrated average NO_2^- (probe 1), SRP and Fe_d (probe 2) fluxes at the 2D-gel interface as a function of the interface positioning (-1; 0; +1 mm). _____ 119

Chapitre 4

Table 4. 1. Monthly average dry sediment chlorophyll a (Chla) biomasses (mean \pm sd) between 0-0.5cm (Chla_{0.5}), 0.5-1cm (Chla₁) and 5.5-6cm (Chla₆) depth at Marans and Genouillé between February 2020 and April 2021. _____ 144

Chapitre 6

Table 6. 1. Discrete samples of salinity, pH, temperature, and dissolved oxygen (concentration and saturation) at L'Houmeau during monthly sample (between February 2021 and October 2021). S1 \rightarrow S4 correspond to weekly sample in spring and late summer (September). _____ 199

Chapitre 7

Tableau 7. 1. Contribution du compartiment sédimentaire (sed) et phytoplanctonique (phyto) pour l'épuration en N et P (jour et %) lors des suivis mensuels de Marans (2020-2021), Genouillé (2020-2021) et L'Houmeau (2021) et des suivis hebdomadaires de L'Houmeau (printemps : Spring S₁ \rightarrow S₄, septembre : Sep S₁ \rightarrow S₄). _____ 239

Tableau 7. 2. Contribution du compartiment sédimentaire (sed) pour la production en N et P primaire phytoplanctonique (phyto) lors des suivis mensuels de Marans (2020-2021), Genouillé (2020-2021) et L'Houmeau (2021) et des suivis hebdomadaires de L'Houmeau (printemps : Spring S₁ \rightarrow S₄, septembre : Sep S₁ \rightarrow S₄). _____ 242

Tableau 7. 3. Contribution sédimentaire pour le réapprovisionnement en nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), ammonium (ΣNH_3), phosphate (SRP) et azote total (N_{tot}) du bassin de L'Houmeau lors des suivis hebdomadaires de printemps (Spring S₁ \rightarrow S₄) et septembre (Sep S₁ \rightarrow S₄), pour deux volumes d'eau (Vol. eau) différents (144 et 90 m³). _____ 244

Figures Annexes

Chapitre 3

Figure 3.S 1. Potential nutrient limitation following the Redfield ratios for Marans in January, March, April and May 2019. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink). _____ 313

Chapitre 4

Figure 4.S 1. Potential nutrient limitation following the Redfield ratios for Marans (A) and Genouillé (B) from February 2020 to April 2021. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. A station is N-limited if $N/P < 10$ and $Si/N > 1$ (blue area) (N corresponding to $\Sigma ([NO_3^-] + [NO_2^-] + [\Sigma NH_3])$), P-limited if $Si/P > 22$ and $N/P > 22$ (green area) and Si-limited if $Si/P < 10$ and $Si/N < 1$ (pink area) (Justic et al., 1995). The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink). _____ 314

Chapitre 5

Figure 5.S 1. Monthly relation and regression coefficient between NH_3 and SRP in pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____ 316

Figure 5.S 2. Monthly correlations between PO_4 , Ca_d and Mg_d in the pore water at Genouillé. * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____ 317

Figure 5.S 3. Monthly relation and regression coefficient between sulphates (Sd) and alkalinity (Alk) in pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____ 318

Figure 5.S 4. Relation and regression coefficient between PO ₄ , NH ₄ , Si and alkalinity (Alk) in pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____	319
Figure 5.S 5. Monthly correlations between PO ₄ and Sd in the pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test. _____	320
Figure 5.S 6. Représentation en 2D (deployment de gels 2D DET) des concentrations en fer (Fe), phosphate (PO ₄) et nitrite (NO ₂) dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires à Marans et Genouillé sur la campagne 2020-2021. La planche de Marans inclus également les gels réalisés au printemps 2019. _____	328

Chapitre 6

Figure 6.S 1. Distribution of mensual parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O ₂ and sat_O ₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO ₃), nitrites (NO ₂), ammonia (NH ₄), phosphates (PO ₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-2 between February and October 2021 at L' Houmeau. « Month_x » corresponds to replicates. _____	321
Figure 6.S 2. Distribution of mensual parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O ₂ and sat_O ₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO ₃), nitrites (NO ₂), ammonia (NH ₄), phosphates (PO ₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-3 between February and October 2021 at L' Houmeau. « Month_x » corresponds to replicates. _____	322
Figure 6.S 3. Distribution of spring weekly parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O ₂ and sat_O ₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO ₃), nitrites (NO ₂), ammonia (NH ₄), phosphates (PO ₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-2 at L' Houmeau. « Spring_x » corresponds to replicates. _____	323
Figure 6.S 4. Distribution of September weekly parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O ₂ and sat_O ₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO ₃), nitrites (NO ₂), ammonia (NH ₄), phosphates (PO ₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-2 at L' Houmeau. « Sep_x » corresponds to replicates. _____	324
Figure 6.S 5. 2D pore water distribution of iron (Fe _d), nitrite (NO ₂) and soluble reactive phosphorus (SRP) concentrations of cores at L' Houmeau in May, August and October. The horizontal black line represented the SWI. The color scale on the right of each image represented the concentrations in $\mu\text{mol L}^{-1}$. _____	325

Tableaux Annexes

Chapitre 2

Tableau 2.S 1. Fréquence d'échantillonnage des compartiments eau et sédiment sur les sites de Marans, Genouillé et L' Houmeau entre janvier 2019 et avril 2021. _____	312
---	-----

Chapitre 4

Tableau 4.S 1. Correlation table between biotic parameters of primary production (Chla, Prod, Vitality, PB, Pheo) and abiotic parameters of the water column (NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , $\sum\text{NH}_3$, SRP, Si, PIM and POM concentration) and the SWI (NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , $\sum\text{NH}_3$, SRP, and Si fluxes). _____	315
---	-----

Introduction générale

Selon la convention de Ramsar (1971), les zones humides sont définies comme « des étendues de marais, de fagnes, de tourbières ou d'eaux naturelles ou artificielles, permanentes ou temporaires, où l'eau est stagnante ou courante, douce, saumâtre ou salée, y compris des étendues d'eau marine dont la profondeur à marée basse n'excède pas six mètres » (geoconfluences.ens-lyon.fr). De manière plus précise, selon le code de l'environnement français, les zones humides sont définies comme des « terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire, ou dont la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année » (Art. L.211-1 du code de l'environnement). La Figure 0.1 présente la répartition de ces zones humides à l'échelle du globe.

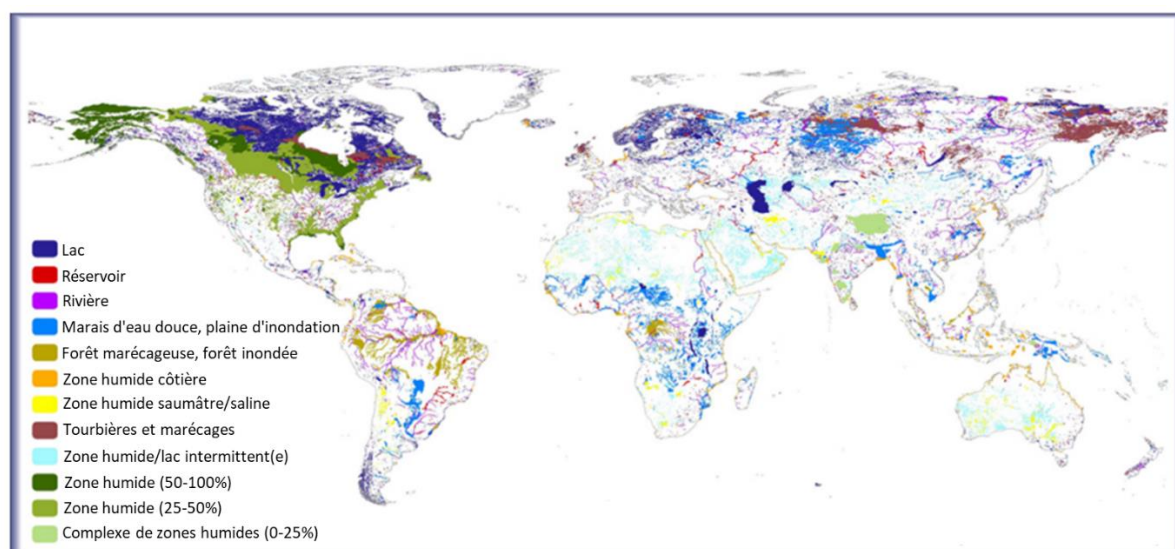


Figure 0. 1. Répartition mondiale des zones humides continentales (Lehner et Döll, 2004).

Les zones humides sont considérées comme des espaces à forts enjeux écologique, économique et social par leur richesse en habitats et en espèces, leur rôle d'infrastructure naturelle et leur place comme support d'activités et cadre de vie de qualité (Costanza et al., 1997 ; Worm et al., 2006 ; Tortajada, 2011 ; Cardinale et al., 2012 ; de Groot et al., 2012).

Elles peuvent ainsi être sujettes à de fortes pressions anthropiques, notamment dans les territoires à dominante agricole. Elles y constituent des structures dont disposent les agriculteurs pour réduire les pertes de sédiments et de nutriments dans le paysage suite au lessivage des sols (Vymazal, 2011).

Plus généralement, elles permettent d'atténuer la pollution comme il a été montré dans de nombreuses études en milieux tempérés (Raisin et al., 1997 ; Braskerud, 2002 ; Braskerud et al., 2005 ; Millhollon et al., 2009 ; Johannesson et al., 2011 ; Díaz et al., 2012;). Les activités humaines ont cependant modifié les flux de nutriments dans ces systèmes et peuvent avoir un impact important sur le développement des producteurs primaires (Smith, 2003), entraînant des risques d'eutrophisation, en particulier dans les systèmes côtiers. En effet, l'accumulation d'azote (N) et de phosphore (P), considérés comme les nutriments les plus importants pour stimuler la production primaire des eaux de surface (Hensen et al., 2006), est considérée comme responsable de ces phénomènes d'eutrophisation (Conley et al., 2009 ; Sinha et al., 2017 ; Le Moal et al., 2019).

Face aux problématiques d'eutrophisation, des mesures de restauration des écosystèmes comme la réduction des apports en nutriments ont fait leur apparition en Europe depuis les années 1980. Ces mesures se sont principalement focalisées sur la régulation unique des apports de phosphore, élément généralement limitant la production primaire en milieu d'eau douce. En effet, la littérature scientifique montre que la réduction des apports de P génère l'atténuation du phénomène d'eutrophisation dans les écosystèmes aquatiques terrestres à travers le monde, comme pour les lacs (Schindler et al., 2008) ou encore les fleuves (Billen et al., 2007 ; Istvánovics et Honti, 2012 ; Grimvall et al., 2014 ; Minaudo et al., 2015). Dans les écosystèmes côtiers, où l'azote limite davantage la production primaire (Ryther et Dunstan, 1971 ; Howarth et Marino, 2006), les efforts de restauration n'ont pas montré de résultats significatifs, notamment dans les estuaires (Paerl et al., 2004) ou les baies (Williams et al., 2010 ; Romero et al., 2013).

Malgré ces efforts de restauration, l'agriculture reste actuellement l'un des principaux secteurs contribuant à la pollution des eaux douces, notamment sous forme de pollution diffuse (Wood et al., 2005 ; Ulen et al., 2007) (en opposition aux pollutions ponctuelles issues des rejets industriels et domestiques, dont l'origine et l'emprise spatiale sont connues). Cette pollution est soutenue par l'utilisation non raisonnée d'engrais chimiques et organiques (Billen et al., 2011) facilement lessivables par les pluies. Ces nutriments sont ensuite transférés à travers les systèmes hydrographiques de surface en transitant pour partie via les nappes phréatiques. La réduction de la qualité des eaux de surface qui en résulte et son effet sur leur état écologique contribuent à l'incapacité de nombreuses eaux de surface européennes à atteindre les objectifs de la Directive-Cadre sur l'Eau (DCE, Howarth, 2011) dont l'objectif principal est d'atteindre, d'ici 2027, un bon état général des eaux souterraines et de surface. Ce bon état écologique réside en l'évaluation de paramètres biologiques (phytoplancton, macrophytes, phytobenthos, invertébrés benthiques et ichtyofaune), physico-chimiques (transparence, température, salinité, pH, concentrations en oxygène, nitrates, ammonium et phosphore) et de pollution (polluants synthétiques comme l'aminotriazole ou le

glyphosate et non synthétiques comme le zinc ou l'arsenic). Ces paramètres sont utilisés pour calculer des indices d'état (5 classes entre très bon état à mauvais état) basés sur des valeurs-seuils (Guide REEE ESC, 2019).

La qualité des masses d'eau en Charente-Maritime est un enjeu particulièrement important. En effet, cela se justifie d'une part par la proximité directe du territoire avec la frange littorale mais également par son important réseau hydrographique continental et côtier, le tout au sein d'une région à urbanisation croissante. Les marais contribuent pour grande partie à ce réseau hydrographique. Les marais de Charente-Maritime font partie du grand ensemble des marais maritimes du littoral océanique français. Ces marais ont été fortement anthropisés au cours du temps et présentent des usages spécifiques à vocation agricole (production de céréales) et/ou prairial (élevage) pour les marais doux desséchés de l'estuaire de la Sèvre Niortaise et de Rochefort par exemple et à vocation aquacole (claire ostréicole, saliculture, pisciculture...) pour les marais salés des îles de Ré et d'Oléron et le long de l'estuaire de la Seudre. Depuis 2003, l'UNIMA (Union des Marais de la Charente-Maritime) et ses partenaires ont mis en place un réseau patrimonial de suivi des eaux superficielles des marais de Charente-Maritime. Ce réseau, basé sur un protocole inspiré des outils nationaux développés pour l'étude des rivières (SEQ-Eau), a notamment permis l'élaboration d'un partenariat avec La Rochelle Université afin d'apporter un support expérimental pour la compréhension du fonctionnement général de ces systèmes. A l'échelle du territoire de Charente-Maritime, ce partenariat a notamment permis d'obtenir 1) des connaissances fondamentales sur les communautés planctoniques de ces milieux, 2) la caractérisation des typologies de marais (Tortajada, 2011 ; Masclaux et al., 2014), 3) la mise en place d'un observatoire de ces derniers, et enfin 4) une mise en place d'un indicateur complémentaire des paramètres SEQ-Eau traduisant le niveau trophique des masses d'eau en se basant sur l'étude des communautés planctoniques. Si ces travaux ont permis d'avancer sur la compréhension du fonctionnement trophique de ces marais, la dynamique du phytoplancton dans ces milieux n'est pas encore pleinement expliquée. Cette dernière est d'un intérêt tout particulier de par l'importance, largement reconnue, des zones humides pour le contrôle de la captation du carbone (Chmura et al., 2003 ; Sousa et al., 2010) ou l'épuration de l'eau réalisée par les producteurs primaires (Smith, 2003).

Bien que les paramètres contrôlant la dynamique du phytoplancton soient multifactoriels (abiotiques et biotiques), les niveaux de nutriments dans les systèmes d'eau douce sous pression anthropique peuvent figurer parmi les facteurs de contrôle les plus importants pour le développement des producteurs primaires. Ces niveaux de nutriments sont accentués dans les régions industrielles et agricoles, et particulièrement dans les zones humides où les plans d'eau fermés favorisent leur accumulation (Zhang et al., 2020). La dynamique des nutriments est donc un paramètre essentiel et complémentaire pour la compréhension de la dynamique phytoplanctonique, au travers de

l'exploration de leurs origines spatiales et temporelles. Si le compartiment sédimentaire a été défini comme source de nutriments pour la colonne d'eau dans divers milieux aquatiques (Borggaard et al., 1990; Caraco et al., 1990 ; Herzsprung et al., 2010 ; Xiao et al., 2015 ; van Deal et al., 2020), peu d'études ont montré clairement le lien entre la dynamique du phytoplancton et la mobilisation de nutriments en provenance du compartiment sédimentaire. De manière plus générale, peu de travaux traitent de la contribution du compartiment sédimentaire à l'épuration directe (puits de nutriments) ou indirecte (source de nutriments pour les producteurs primaires) des masses d'eau des systèmes aquatiques. Des études en marais doux ont toutefois laissé suggérer une accumulation de nutriments essentiels dans la colonne d'eau avec pour origine potentielle le compartiment sédimentaire (Masclaux et al., 2014). En effet la position de ces marais dans des bassins versants anthropisés (fort apport de nutriments) ainsi que leur structure physique (ratio surface sédimentaire/volume d'eau sus-jacent élevé) laisse penser à l'existence d'un potentiel couplage biogéochimique direct entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau. Ces travaux de thèse s'inscrivent alors dans la problématique suivante :

Dans quelle mesure le compartiment sédimentaire contribue-t-il à l'épuration en nutriments des masses d'eaux dans différentes typologies de marais de Charente-Maritime ?

Le contenu de ces travaux de thèse vise à explorer le couplage benthos-pelagos au travers l'étude synergique de la dynamique physique, biologique et chimique des masses d'eau et les successions spatio-temporelles des processus de mobilisation de nutriments dans le sédiment essentiels à la production primaire. Cette thèse a pour objectif principal de montrer l'importance de la dynamique des nutriments dans le compartiment sédimentaire pour la dynamique biochimique des masses d'eau dans 3 typologies de marais différentes. Cela passe notamment par l'évaluation de l'importance du forçage de la colonne d'eau, via ses paramètres biochimiques, sur les processus biogéochimiques du sédiment. Les connaissances apportées permettront une meilleure compréhension de la capacité d'épuration des eaux des marais anthropisés, prérequis pour une meilleure gestion de la ressource en eaux, en particulier pour la gestion de l'exportation à la mer.

Le manuscrit de cette thèse est décomposé en **8 chapitres**. Le premier chapitre, l'**Etat de l'art**, vise à détailler l'ensemble des connaissances qui permettra d'appréhender, dans un contexte environnemental bien précis que sont les marais de Charente-Maritime, les grands concepts environnementaux contrôlant la production primaire phytoplanctonique et s'attardera

particulièrement sur les cycles biogéochimiques des nutriments et leur biodisponibilité avec un focus particulier sur les processus de transfert à l'interface eau-sédiment.

Le deuxième chapitre, « **Matériels et méthodes** », présentera l'ensemble du dispositif d'échantillonnage appliqué durant ces travaux de thèse. Il présentera les méthodes d'analyse des paramètres physiques et biochimiques de la colonne d'eau, les moyens d'exploration du compartiment sédimentaire pour l'évaluation des processus de diagenèse précoce et enfin les méthodes de calcul utilisées pour quantifier les transferts de matière dissoute à travers l'interface eau-sédiment. Ainsi, ce chapitre dispensera la présence de matériels et méthodes dans les chapitres expérimentaux suivant, même ceux ayant fait office de publication dans des journaux scientifiques à comité de lecture.

Le troisième chapitre intitulé « **Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): Evidence of temporal pattern** » initie la partie expérimentale menée durant cette thèse. L'objectif de cette étude était de proposer pour la première fois un suivi interdisciplinaire saisonnier *in situ* (janvier-mai 2019) des compartiments benthique et pélagique dans un marais d'eau douce côtier fortement limité en phosphore. Ce travail tente de mettre en avant un premier lien entre les variations temporelles des processus de minéralisation benthique et le développement du phytoplancton à travers l'étude de la biomasse chlorophyllienne. Il a fait office d'une publication en premier auteur dans le journal *Water Research*.

Le quatrième chapitre intitulé « **Drivers for primary producers' dynamics: new insights on annual benthos-pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France)** » a pour but d'apporter une vision plus intégrée du couplage benthos-pelagos, en ajoutant les contributions de la production primaire, du compartiment phytobenthique et mésozooplanctonique permettant de mieux expliquer la dynamique des pigments chlorophylliens de la colonne d'eau. La pertinence de ce travail porte sur l'approche comparative de deux marais doux dont l'état d'eutrophisation diffère. Cette différence est causée par leur appartenance à des bassins versants contrastés par leurs tailles, les activités agricoles présentes et les caractéristiques hydrologiques et hydrauliques. De plus, ce travail s'inscrit dans un considérable effort d'échantillonnage, puisqu'il a été réalisé sur un cycle annuel complet (février 2020-avril 2021) avec la volonté de suivre toutes les saisons. Ce travail a fait l'objet d'une seconde publication en premier auteur dans le journal *Water Research*.

Le cinquième chapitre intitulé « **Sediment mapping in P-limited freshwater drained marshes (Charente-Maritime, France): drivers for phosphorus mobilization** » vise à comprendre les

processus diagénétiques contrôlant la dynamique des flux de nutriments à l'interface eau-sédiment mis en relation avec la dynamique du phytoplancton dans le chapitre précédent (chapitre 4). Il tente notamment de mettre en évidence l'importance de la sulfatoréduction sur le processus de mobilisation de phosphore. Ce travail est organisé comme un article scientifique avec pour ambition une soumission rapide à un journal scientifique à comité de lecture.

Le sixième chapitre intitulé « **Sediment implication in shift in nutrient limitation and impact on purification capacity: application on salt marshes of Atlantic East coast** » a pour objectif d'identifier les facteurs biogéochimiques contribuant aux changements de limitation en nutriments dans la colonne d'eau dans un marais salé anthropisé tempéré (type marais salé à usage ostréicole, Atlantique Est français), dans un contexte de couplage benthos-pelagos. Le suivi saisonnier des masses d'eau de remplissage (suivi mensuel entre février et octobre 2021) et de l'eau retenue dans le bassin (suivi hebdomadaire en système fermé sur 4 semaines au printemps et à la fin de l'été 2021) permettra d'évaluer l'effet du temps de résidence de l'eau sur la dynamique biogéochimique et par conséquent sur les fonctions épuratrices du marais. Ce travail tentera d'apporter des éléments complémentaires pour la compréhension du couplage benthos-pelagos dans les marais le long du continuum terre-mer. La nature salée des eaux suppose des processus biogéochimiques différents des milieux doux. Ce travail en est à l'état de rédaction d'une publication pour soumission dans un journal scientifique à comité de lecture.

Le septième chapitre intitulé « **Capacité d'épuration des marais charentais : approche quantitative des processus biogéochimiques** » clos la partie expérimentale de ces travaux de thèse. Il apporte une vision quantitative, par approche en « boîtes », de la contribution du compartiment sédimentaire pour l'épuration directe de la colonne d'eau, via les flux à l'interface eau-sédiment, mais également sa contribution pour le développement des producteurs primaires phytoplanctoniques, via son apport de nutriments. Il s'intègre dans une approche comparative des 3 marais suivis au cours de cette thèse.

Enfin, le huitième et dernier chapitre de cette thèse, « **Conclusions générales et perspectives** », établira un bilan des connaissances apportées au cours de ces trois années de travail. Ce chapitre proposera également des pistes exploratoires pour une meilleure connaissance de la dynamique des nutriments dans les systèmes de marais et des enjeux à considérer les compartiments benthique et pélagique (et leur interface) comme un unicum.

Chapitre 1

Etat de l'art

1. Les marais : généralités des systèmes entre terre et mer

1.1. Définition générale

En complément des zones humides définies en introduction qui englobent les systèmes côtiers type récifs coralliens, mangroves ou encore herbiers à posidonies, les marais sont définis comme des étendues terrestres périodiquement ou constamment inondées et recouvertes, lorsqu'elle est présente, d'une nappe d'eau peu profonde (généralement <1m). Ils s'inscrivent dans des paysages peu accidentés, à proximité de cours d'eau, de la mer/océan où les eaux superficielles s'écoulent vers la mer (exoréisme) ou encore dans des dépressions dépourvues d'écoulement (endoréisme). L'eau de surface qui y transite provient de source douce comme les rivières, l'eau de pluie ou les nappes sous-jacentes et/ou salée comme les mers, les zones estuariennes ou encore les lagunes. Ces apports d'eau dépendent de la localisation des marais dans le bassin versant et de la connexion hydrologique du réseau hydrographique local. Dans ces milieux, l'eau de surface présente généralement un faible hydrodynamisme, permettant une sédimentation rapide des particules fines, constituant un plancher sédimentaire plus ou moins épais et riche en matière organique et minérale, en fonction des apports. Les marais sont également définis par la végétation qu'ils accueillent, à dominance aquatique, héliophyte ou herbacée halophile (Convention de Ramsar 1971, Agence de Protection Environnemental Américaine (EPA)).

En Charente-Maritime, les marais représentent environ 100 000 ha, soit environ 15% de la superficie du département. Sur le continent, ils dépendent notamment du bassin de la Sèvre Niortaise au Nord, de la Charente et de la Seudre au sud (Figure 1.1).

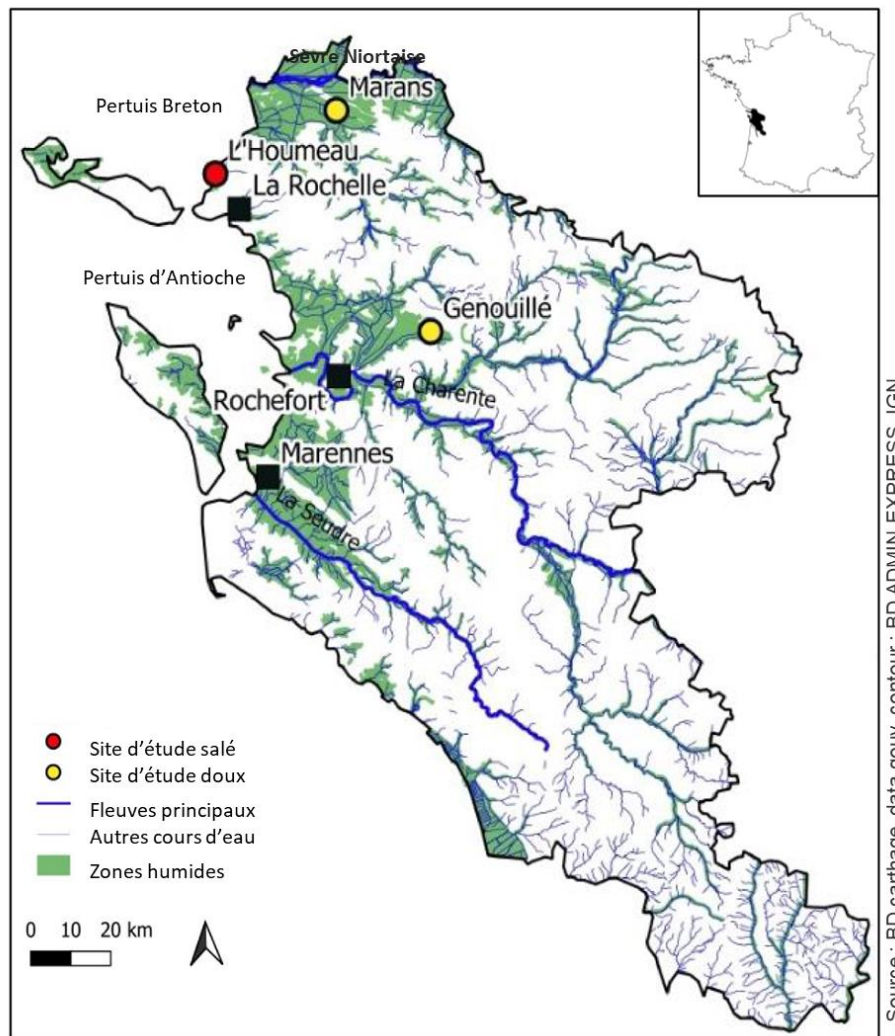


Figure 1. 1. Répartition des marais en Charente-Maritime.

1.2. Structure des marais

1.2.1. Marais naturels

i. Marais d'eau douce

Les marais présentent différentes structures selon leur localisation dans le bassin versant et leur éloignement à la zone côtière. Dans les zones les plus en amont où la connectivité des eaux marines aux eaux de rivières (mouvement de marée) n'a pas d'influence sur les paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau comme le régime hydraulique ou la salinité, le marais sera défini comme non tidal. L'apport d'eau douce provient uniquement des ruissellements des eaux de rivières (crues et autres affluents), ainsi que des précipitations et des nappes. Il peut être distingué les haut-marais de

type tourbière (Figure 1.2. A) généralement pauvres en nutriments et les bas-marais plus en aval et riches en nutriments, comme les prairies humides (Figure 1.2. B).



Figure 1. 2. Exemple de flux hydriques au sein d'un marais de type tourbière (A) et de type prairies humides (B). Source : zones-humides.org

ii. *Marais tidaux*

Les marais tidaux concernent les marais littoraux sous l'influence directe des marées (côte Atlantique Nord Est dans le cadre de ce travail), lorsque ces derniers sont connectés à l'environnement marin via les estuaires par exemple. Le gradient de salinité et l'influence tidale le long de l'estuaire permet la classification de quatre types de marais (Figure 1.3) (Odum, 1988). En aval des marais non tidaux, viennent les marais sous influence de la marée mais où la salinité reste inférieure à 0,5. Ils sont définis comme les marais doux tidaux. Plus en aval, les marais saumâtres sont caractérisés par des salinités comprises entre 0,5 et 18. Il peut être noté que les marais saumâtres peuvent être divisés en marais oligohalin (salinité entre 0,5 et 5) et mésohalin (salinité entre 5 et 18). Enfin, les marais salés sont définis par des eaux de surface à salinité comprise entre 18 et 30.

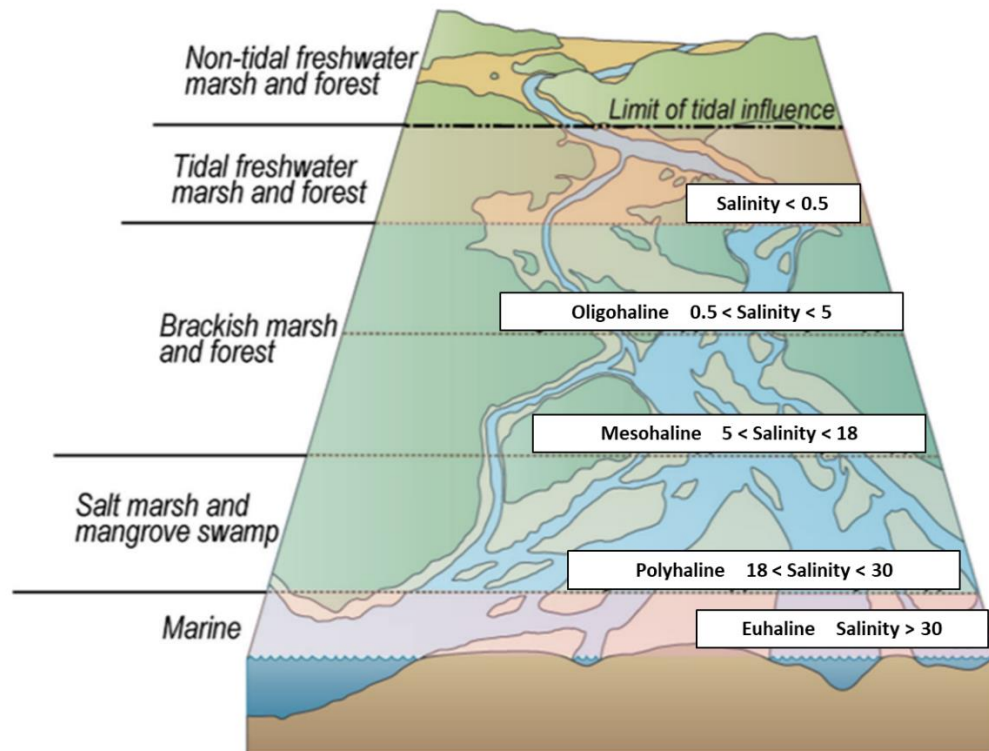


Figure 1. 3. Les différentes typologies de marais tidaux le long d'un gradient de salinité estuarien. Issu de Luo et al. (2017), d'après Mitsch et Gosselink (2015).

1.2.2. Marais anthropisés

A l'inverse des marais dits « naturels » ouverts, les marais anthropisés ont fait office de modifications des flux hydriques en vue d'activités diverses, et ce dès le Moyen Age dans l'Ouest de la France notamment (Papy, 1938). Cette appropriation s'est généralement faite par un passage d'un milieu inondé à desséché, présentant ainsi des structures bien distinctes. Ils restent toutefois tributaires du continent et de la mer selon leur géomorphologie et leur position dans le bassin versant. Il est ainsi distingué les marais salés et les marais doux.

i. Marais salés anthropisés

Les marais salés sont exclusivement alimentés en eau salée par l'intermédiaire d'un réseau de digues, chenaux et "ruissons". Des écluses séparent les canaux principaux d'irrigation et les bassins, et permettent la gestion des niveaux d'eau (alimentation ou vidange au rythme des marées) (Figure 1.4). En Charente-Maritime, ces marais se retrouvent principalement sur les Iles de Ré et d'Oléron et les marais de la Seudre (Figure 1.7). Ils représentent environ 15 000 ha, soit 20% des marais anthropisés.

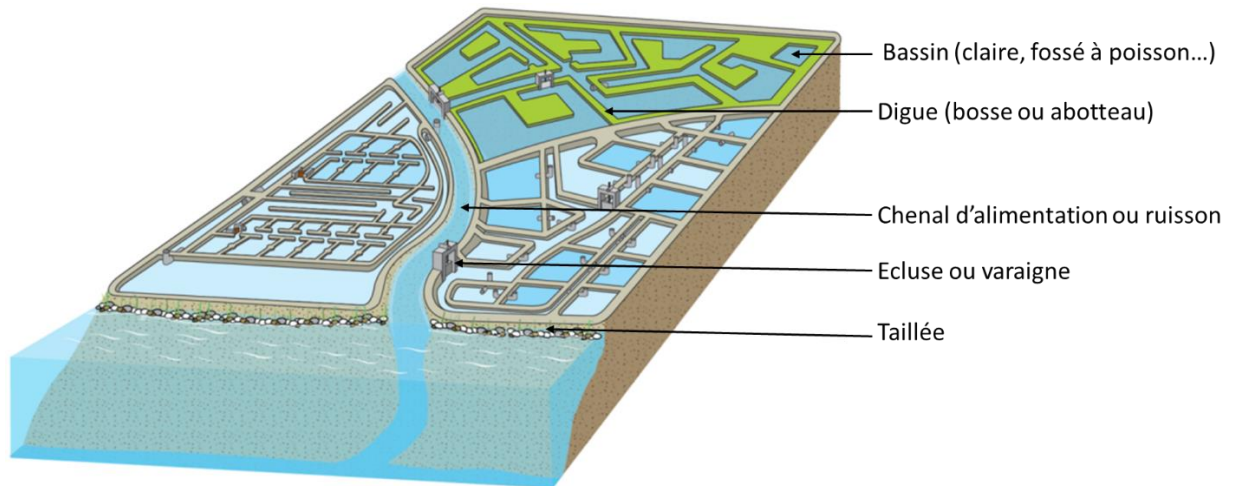


Figure 1. 4. Schématisation d'un marais salé. Adapté de FMA.

ii. Marais doux anthropisés

Les marais doux sont exclusivement alimentés par de l'eau douce. Parmi eux sont distingués les marais mouillés, au substrat généralement affaissé et situés en bordure de frange continentale (Figure 1.5). Ces derniers reçoivent les eaux continentales en provenance du bassin versant. L'évacuation gravitaire est limitée par le niveau d'eau des zones en aval et sont donc susceptibles d'être inondés en période de forte pluviométrie, de l'automne au printemps en région tempérée. En Charente-Maritime, ils représentent 15 000 ha. Ils se retrouvent notamment dans le marais Poitevin et les marais des vallées des cours d'eau dont les principaux sont situés le long de la Charente, la Boutonne et la Seugne (Figure 1.7).

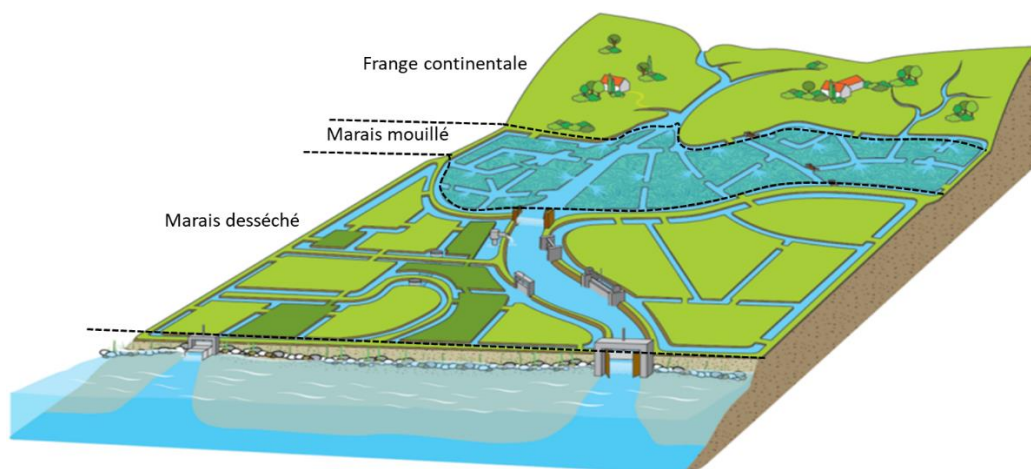


Figure 1. 5. Schématisation d'un marais doux. Adapté de FMA.

A l'inverse, les marais desséchés ou endigués sont situés en bordure externe du marais mouillé (Figure 1.5). Ils en sont délimités par des vannes et forment un réseau constitué de parcelles de prairies ou cultures séparées par des fossés (zone de circulation d'eau entre les bassins et chenaux d'approvisionnement). Ils peuvent également être formés à partir d'ancien marais salant ou marais "gâts" (anciens marais salants abandonnés souvent reconvertis en pâtures. On parle aussi de marais gâts pour les marais non entretenus mais toujours en eau) qui alternent baisses (zones basses, pouvant être inondées en fonction des niveaux d'eau dans le marais) et bosses (larges levées de terre séparant des bassins ou ensembles de claires). Le réseau hydrographique est délimité des eaux côtières par un système de portes à la mer, empêchant l'intrusion d'eau salé dans le système. A l'intérieur du marais, un réseau de canaux constitué de canaux primaires, secondaires et tertiaires, permet la distribution de l'eau au sein du système (Figure 1.6).

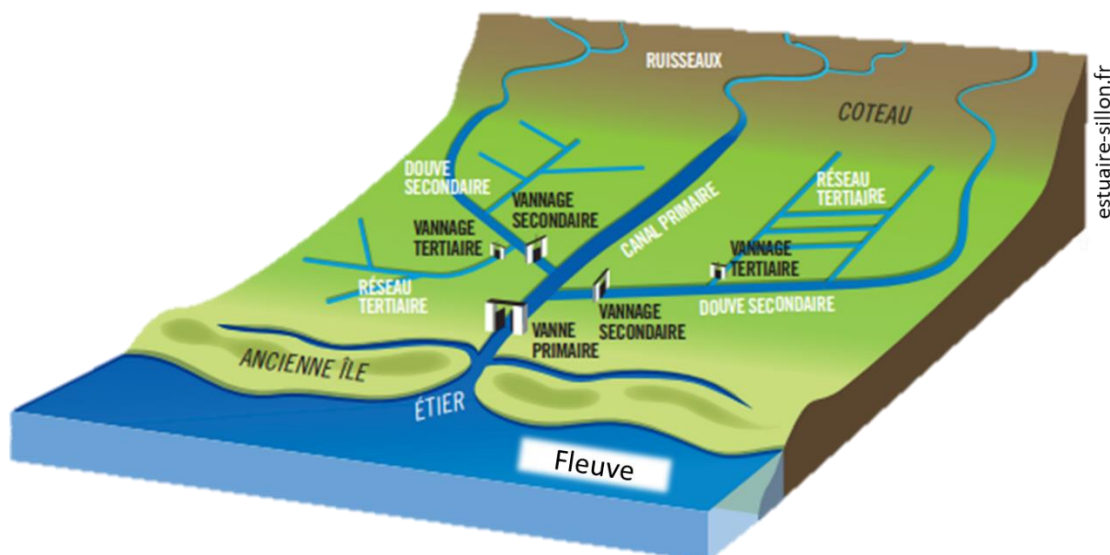


Figure 1. 6. Schématisation d'un réseau de canaux dans un système de marais doux desséché.

Les marais desséchés représentent la grande majorité des marais doux en Charente-Maritime, soit une superficie de 80 000 ha (80% des marais anthropisés de Charente-Maritime). Ils se retrouvent notamment dans le marais poitevin, le marais nord de Rochefort, le marais de Brouage et le marais de l'estuaire de la Charente (Figure 1.7). Ils peuvent être qualifiés de marais doux « desséchés réalimentés » s'ils reçoivent un apport d'eau d'origine anthropique (par exemple l'apport d'eau dévié du fleuve Charente dans le cas du marais de Genouillé). Les marais desséchés ont et subissent les plus fortes pressions d'aménagement, d'une part par leur étalement progressif sur d'anciens golfes marins et par la maîtrise du régime hydrographique de manière gravitaire.

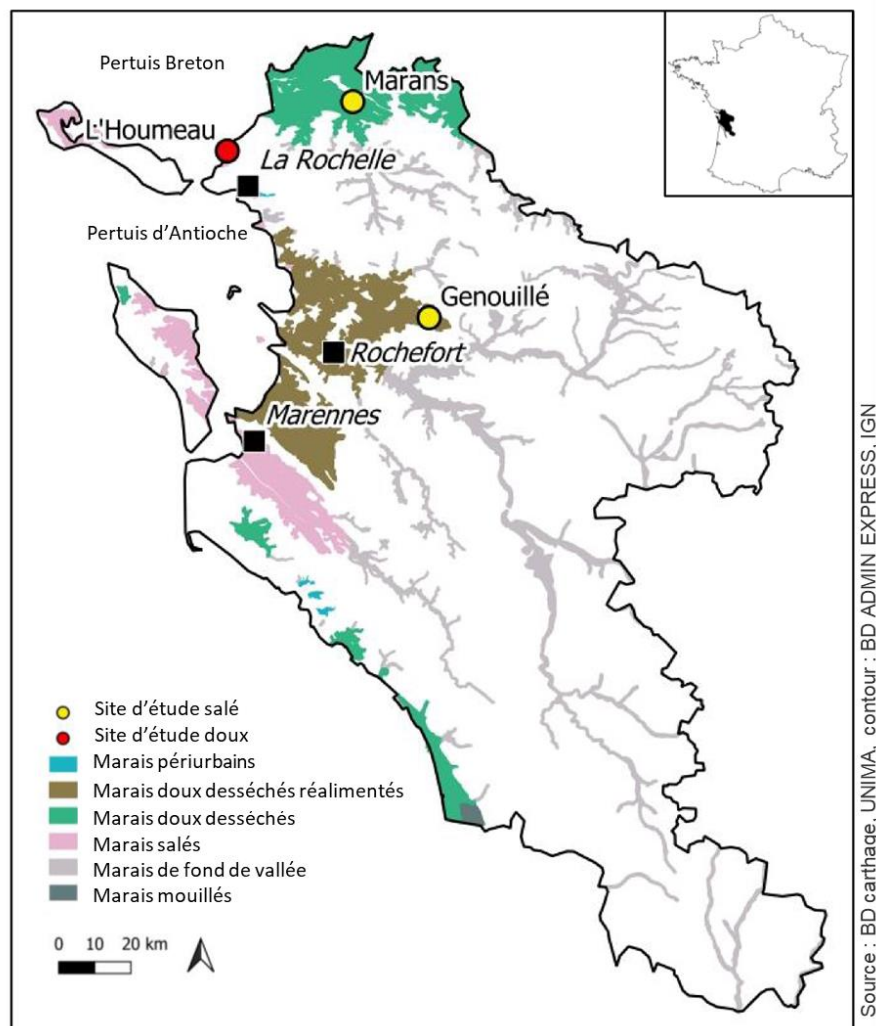


Figure 1. 7. Typologie de marais en Charente-Maritime en fonction de leur type de gestion.

1.2.3. Structure des sols

Avant leurs aménagements, les marais littoraux se présentaient sous la forme de golfes marins parcourus par de nombreux chenaux. Les marais se sont ensuite formés sous l'effet d'une importante sédimentation fluvio-marine (la sédimentation est une caractéristique importante des marais, et est abordée par la suite). Ces dépôts riches en argile portent le nom de « bri » en Charente-Maritime. De par cette influence marine historique, le territoire de Charente-Maritime s'inscrit sur des sols de type calcaire plus ou moins argileux (Figure 1.8).

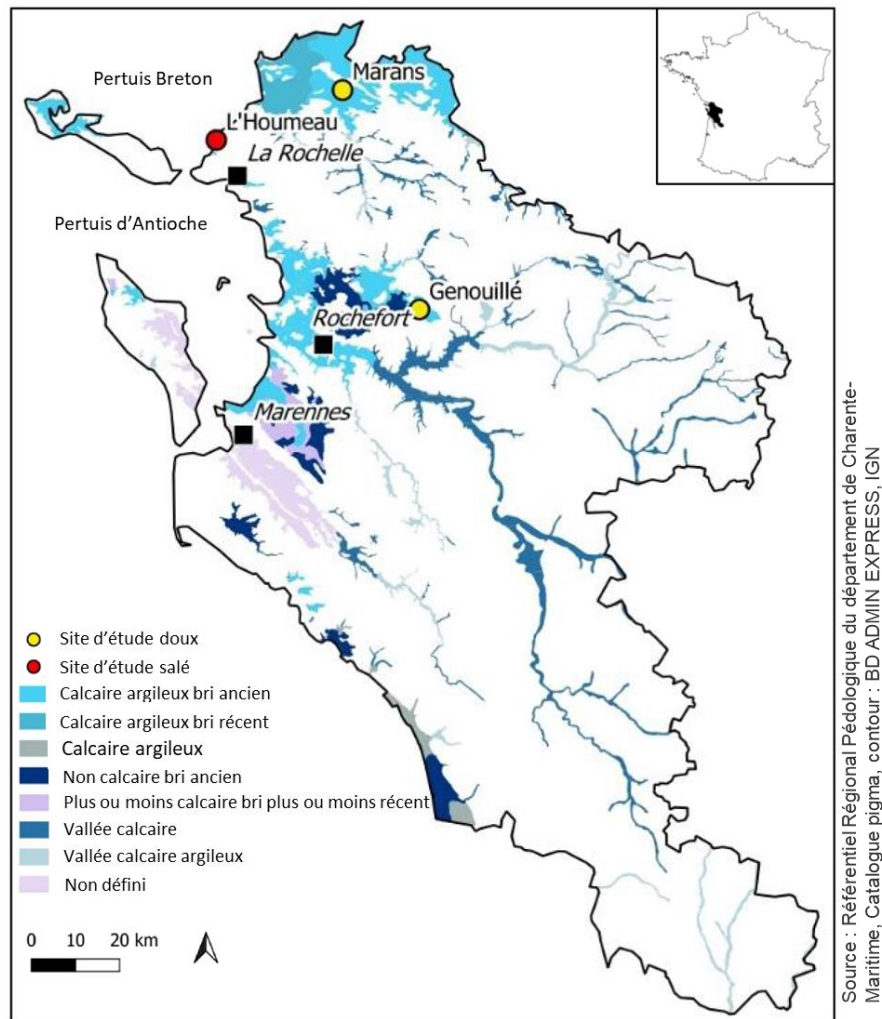


Figure 1. 8. Typologie de sols dans les Marais de Charente-Maritime.

1.3. Services et fonctions

1.3.1. Services rendus pour l'Homme

Un service se définit comme un bénéfice que les humains obtiennent des écosystèmes directement ou indirectement, pour assurer leur bien-être (Reid et al., 2005). Il s'agit d'une perception de l'effet et de la résultante de la fonction de l'écosystème. Par exemple, la fonction « épuration des eaux » est en réalité le produit et sa perception par la société (le service rendu) de la fonction « rétention des nutriments » (Rapin et al., 2021). La notion de services écosystémiques (évaluation des services rendus en termes de coût-bénéfice) mêle conjointement l'évaluation économique, écologique et sociale (Costanza et al. 1997, 2014). Il est distingué 3 grandes catégories de services : les services de production/approvisionnement, de régulation, et culturels et sociaux.

i. Services de production/approvisionnement

La production des zones humides de type marais peut être issue de l'agriculture ou de l'élevage, pour l'alimentation humaine et animale. Dès le Moyen Age, les Hommes se sont appropriés les marais littoraux à des fins salicoles et agricoles (Lavaud, 2002). L'abandon progressif de la saliculture s'est fait au profit de l'élevage par comblement d'anciens bassins salicoles (marais gâts), rendant l'eau douce comme ressource hydrique principale dans ces milieux. En Charente-Maritime, les principales activités en marais salé sont aujourd'hui l'aquaculture (ex : l'ostréiculture) et la saliculture.

Les marais doux sont le support d'activités agricoles diverses et d'élevage (Figure 1.9). L'eau présente dans les réseaux de fossés que forment les marais doux endigués a notamment pour vocation l'irrigation des cultures. De manière plus générale, les zones humides permettent également l'approvisionnement en eau des nappes, mobilisée pour la consommation d'eau potable et les activités industrielles et agricoles.

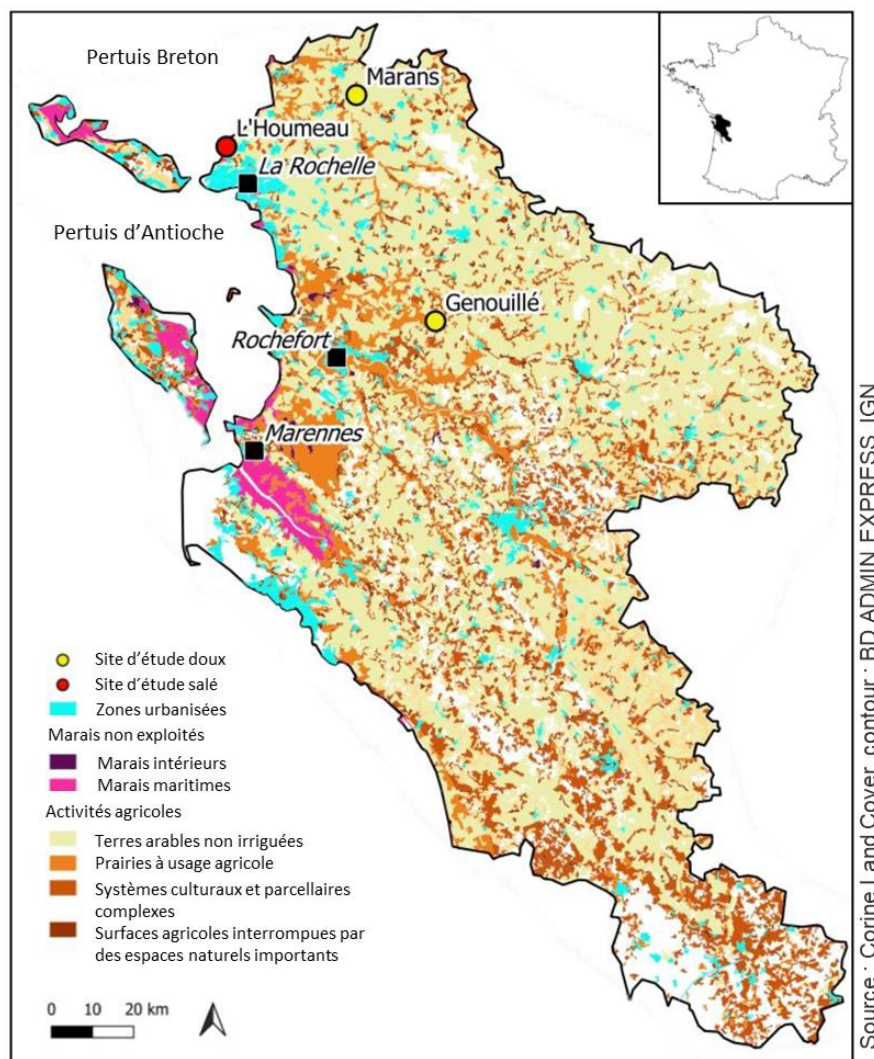


Figure 1. 9. Utilisation des sols en Charente-Maritime.

ii. Services de régulation

Les services de régulation des marais résident dans la qualité des masses d'eau, dans la capacité à limiter les risques d'inondations ainsi que par la capacité à stocker du carbone. Le réseau de fossés des marais doux permet la limitation des pertes de sédiment (lutte contre l'érosion) et de nutriments (lutte contre l'exportation des nutriments en aval) dans le paysage (Vymazal, 2011), et ainsi l'atténuation de la pollution (Raisin et al., 1997 ; Braskerud, 2002 ; Braskerud et al., 2005 ; Millhollon et al., 2009 ; Johannesson et al., 2011 ; Díaz et al., 2012). Les fortes sédimentations liées à la baisse du régime hydrographique dans ces systèmes permettent notamment de séquestrer les particules fines (dizaine de μm) (Stéphan, 2011). Elles peuvent être à l'origine de comblement des fossés dans les marais anthropisés, où l'intervention de l'homme est nécessaire afin de garder la fonction régulatrice du marais (exemple du curage, Figure 1.10).



Figure 1. 10. Curage d'un canal (primaire ou secondaire). Cette pratique est réalisée afin de lutter contre l'envasement et le comblement des fossés.

L'augmentation du temps de résidence des masses d'eau dans ce genre de système permet de piéger et transformer les éléments nutritifs en excès ainsi que certains polluants. Il a été montré que la réduction des charges en nutriments le long d'un tronçon de fossé variait de 3 à 92 % en fonction du nutriment considéré et des caractéristiques des fossés (Dollinger et al., 2015). Ces travaux notent que l'azote total et le phosphore sont les formes préférentiellement réduites. De même, il a été montré que la réduction des pesticides variait entre 5 et 95%. Ces transformations sont réalisées via des processus physiques, géochimiques et biologiques à la fois dans l'eau et le sédiment.

De plus, les zones de marais font généralement partie de zones inondables, permettant ainsi de diminuer les risques d'inondation par leur capacité tampon. Les berges permettent de limiter l'érosion et freine la vitesse du courant lors des crues. La gestion de l'eau réalisée à l'aide de digues et de vannes, rendant le marais indépendant de la mer et des cours d'eau, est un enjeu majeur dans ce type de marais. En marais doux, ces aménagements permettent notamment l'évacuation des surplus hydriques, d'origine pluviale en hiver et fluviale en été, mais également l'alimentation en eau douce afin de combler le déficit lié à l'évapotranspiration (Anras, 1992) et au pompage (agriculture, élevage).

Les zones humides peuvent également être perçues comme des puits de carbone naturels (notamment en milieu naturel non dégradé genre tourbière ; Laggoun Défarge et Muller, 2008 ; Monnoyer-Smith 2019), participant ainsi à l'atténuation du réchauffement climatique global. Le carbone atmosphérique capté peut être séquestré d'une part à court et moyen terme dans les végétaux (de types roseau phragmite, laiche, ou ajonc par exemple) et les micro-organismes autotrophes (phytoplancton, bactéries mixotrophes) via le processus de photosynthèse mais d'autre part à moyen et long terme par la sédimentation et le piégeage de la matière organique (MO) dans le compartiment sédimentaire. En marais doux anthropisés, le curage des fossés (décomblement) affecte ces capacités de stockage.

iii. Services culturels et sociaux

En plus de support de populations lié aux activités de proximité, la qualité paysagère des milieux humides en fait des espaces attractifs dans les sociétés contemporaines, tant pour les activités de détente que de loisirs. Cet attrait génère une activité touristique importante et potentiellement lucrative. En France, le littoral atlantique et méditerranéen ainsi que les régions lacustres accueillent chaque année des millions de visiteurs (ex. Chazée et al., 2017). De plus, la qualité biologique des zones humides en fait également d'importants supports pédagogiques pour l'information et la sensibilisation du grand public tant sur la diversité que la dynamique et le fonctionnement de ces écosystèmes.

1.3.2. Fonctions écologiques (naturelles)

Sont appelées ici fonctions, les « actions qui ont lieu naturellement dans les zones humides, résultant d'interactions entre la structure de l'écosystème et les processus physiques, chimiques et biologiques » (Maltby et al., 1996). Elles peuvent aussi être définies comme « les activités normales, caractéristiques de l'écosystème ou simplement comme ce que font les zones humides. » (Smith et al., 1995). Elles dépendent de la structure du système (organisation dans l'espace), des processus

physiques, chimiques et biologiques ainsi que de sa position dans le bassin versant et de ses critères hydrogéomorphologiques (Aidoud et al., 2014 ; Gayet et al., 2016). Peuvent être distinguées les fonctions hydrologiques, physiques, biogéochimiques et écologiques/biologiques.

i. Fonctions hydrologiques

Les définitions des zones humides et notamment celles des marais incluent toutes implicitement la capacité à stocker l'eau. Cette capacité de stockage module les débits des cours d'eau (McLaughlin et al., 2014 ; Evenson et al., 2016), améliore la qualité de l'eau en aval en augmentant son temps de résidence (Cheng et Basu, 2017), et permet de soutenir des fonctions d'habitats critiques (elle permet par exemple l'inondation de zones nécessaires au développement des amphibiens ; Biggs et al., 2017). La capacité d'accueil et de stockage de volumes d'eaux importants est due à la faible perméabilité des sols qui les supportent (via la composition en argiles, cf Figure 1.8). Des études aux Etats Unis ont évalué à plus de 20% la capacité de stockage des eaux de précipitation dans les systèmes de marais (Gleason et al., 2007). Cette capacité dépend à la fois de leur superficie (Cheng et Basu, 2017) mais également de la taille du bassin versant dans lesquels ils sont inclus (Gleason et al., 2007). L'eau accumulée peut notamment permettre la réalimentation des nappes phréatiques. Il peut être noté qu'en milieu agricole, des risques de pollution de ces nappes existent, via l'accumulation d'eau riche en nitrates. La fonction de captage est également notable lors d'évènements climatiques telles que les crues ou les submersions marines, où les marais font office de zones tampons.

Néanmoins, les zones humides restent l'un des écosystèmes les plus vulnérables à l'altération et à la perte de leur capacité de stockage d'eau (Gibbs, 2000), ce qui nécessite des efforts pour restaurer et conserver ces milieux.

ii. Fonctions physiques et biogéochimiques

Malgré l'endiguement des marais anthropisés (salés ou doux), l'influence marine et terrestre reste fortement présente (via le lessivage des sols d'amont vers l'aval et les processus de diffusion/advection lors des mouvements de marées par exemple), ce qui place les marais à une véritable interface dans le continuum terre mer (notion d'écotone : se dit d'une zone de transition écologique, ou lisière, entre deux écosystèmes, ex. le passage d'une plaine alluviale à une zone non inondable). Les propriétés résultantes et le fonctionnement de ces systèmes sont donc plus qu'une simple combinaison de deux environnements adjacents (terrestre et marin). Les mers et bassins versants (via le ruissellement, le lessivage des sols et les mouvements de marée) contribuent significativement au flux de matière (organique comme minérale) dans ces zones de transition. Dans

ces systèmes, la matière va alors subir des processus de transformation, de production, de décomposition, de stockage ou encore de remobilisation par les différents organismes les peuplant. Pour rejoindre le concept d'« outwelling » (Odum, 1968, 1980), les marais vont ainsi avoir un rôle dans la qualité physico-chimique des eaux exportées en direction de la mer (Lefevre et al., 2004). Les marais peuvent jouer un rôle de filtre en stoppant l'avancement des matières en suspension (MES). Parmi les processus physiques concernés peuvent être cités l'interception et la mobilisation des matières particulaires (MP) (minérales et/ou organiques) via la sédimentation, la floculation/précipitation de matières colloïdales (dans les milieux de transition, à l'interface eau douce/eau salée de type estuaire), ou encore l'adsorption des composés dissous sur de la MP tels que les argiles, la MO, ou oxydes métalliques (fer, manganèse, aluminium). Les processus biogéochimiques vont quant à eux transformer et dégrader la matière (dissoute ou particulaire) arrivant dans le système. Ceci peut passer par des changements de forme ou d'état (fractionnement, minéralisation), ce qui permet la circulation de la matière entre les différents compartiments de l'écosystème et mettre en évidence la fonction épuratrice de ces milieux. Au contraire des processus de remobilisation peuvent rendre les systèmes de zones humides comme source de matière dans les eaux exportées. L'érosion, la remise en suspension ou encore la désorption/dissolution sont autant de processus physiques permettant cet export. Ces processus vont dépendre de la nature des sols et du type de zones humides (ex. hydrologie ou présence de macrophytes) (Baranaud et Fustec, 2007). Certaines études ont montré des rétentions de MES de plus de 90% et de nutriments (N et P) de plus de 80% des apports d'eau de ruissellement (Peterjohn et Correll, 1984). Ces rétentions semblent efficaces même sur des petites surfaces de zones de captage (Mitsch et Gosselink, 2000). Ces transformations sont de véritables enjeux dans la compréhension des cycles de la matière et notamment en zone côtière, où le risque d'eutrophisation est élevé. La connaissance des fonctions biologiques est cependant complémentaire et indispensable dans l'élaboration des bilans de matières dans les systèmes de zones humides.

iii. Fonctions biologiques et écologiques

- Diversité biologique

Les marais ont la particularité d'être des milieux lenticques (milieux aquatiques à faible mouvement d'eau tels les lacs ou les étangs), avec un cortège faunistique et floristique à la fois aquatique et terrestre (Davies et al., 2016 ; Stewart et al., 2017). Les marais anthropisés, notamment ceux formés de canaux (largement représenté sur la côte atlantique française et faisant en partie objet de site d'étude dans ce travail), abritent également une diversité α (nombre d'espèces présentes dans un

habitat uniforme de taille fixe à un temps donné) et γ (taux d'addition de nouvelles espèces dans le même habitat en différents endroits) pouvant dépasser celles des cours d'eau (Davies et al., 2008a, b ; Verdonschot et al., 2011 ; Kavanagh et Harrison, 2014). Il a même été montré que de tous les types d'habitats d'eau douce (étangs, lacs, rivières, ruisseaux et fossés), les fossés des plaines d'inondation et des environnements côtiers abritaient les assemblages de plantes et d'animaux les plus riches en espèces (Biggs et al., 2007). En plus d'accueillir une grande diversité spécifique, ces milieux possèdent une richesse interspécifique liée à des phénomènes d'adaptation aux conditions hydrologiques variables (Lefeuvre et al., 2004).

La grande richesse fonctionnelle de ces milieux aquatiques laisse apparaître une biodiversité composée d'organismes autotrophes tels que les macrophytes et/ou macroalgues, le phytoplancton, le périphyton ou encore le phytobenthos. Parmi les organismes hétérotrophes peuvent être cités les macroinvertébrés (prédateurs et consommateurs benthiques) et vertébrés (poissons), le zooplancton et autres bactéries. La richesse spécifique des zones humides est à l'image de la variabilité des conditions du milieu en termes de lumière incidente, pH, oxygène, température, volume d'eau, matière organique et minérale. Chez les microorganismes, les variations des paramètres physico-chimiques de ces milieux peuvent entraîner l'apparition de groupes dits mixotrophes, c'est-à-dire des individus capables d'autotrophie et d'hétérotrophie, et de bactéries chimiolithotrophes qui utilisent comme source énergétique aussi bien la matière organique que minérale (Thomaz et Cunha, 2010). Les producteurs primaires dominant généralement la biomasse vivante dans les systèmes de type marais (Dodds et Whiles, 2020). Les macrophytes ainsi que le phytoplancton y constituent les producteurs primaires principaux. Les macrophytes semblent dominer dans les eaux claires (Phillips et al., 2016) et sont majoritairement représentés par les végétaux de types sphaignes, carex, roseaux et graminées au détriment des arbustes et des arbres. La végétation dominante est contrôlée par le bilan hydrique et l'hydropériode de la zone humide. Il peut être noté que certaines plantes ne se trouvent que dans les écosystèmes de zones humides (plantes de zones humides obligatoires, ex. nénuphars, élodées) tandis que d'autres sont capables de pousser dans une gamme plus large de conditions hydrologiques (plantes de zones humides facultatives) (Schlesinger et Bernhardt, 2020). Le phytoplancton dominera quant à lui les eaux davantage turbides avec un avantage compétitif pour l'accès à la lumière et le développement en milieux riches en nutriments (Phillips et al., 2016). De telles eaux sont fréquemment retrouvées dans les marais anthropisés de type fossés de drainage.

- Productivité

Les zones humides sont également connues pour être des systèmes parmi les plus productifs de la planète, et notamment les zones humides d'eau douce (Figure 1.11) (Dodds et Whiles, 2020). Parmi elles, les marais peuvent présenter de grandes variations de production biologique au sein d'un même site dues à la variabilité des espèces présentes et des apports en nutriments. Les marais peuvent ainsi être qualifiés de zones de nurserie et nourricerie, i.e. zones où se regroupent les alevins et juvéniles d'espèces mobiles pour s'y nourrir et poursuivre leurs développements. Ces variations de productions sont également expliquées par la variabilité des fréquences d'inondation notamment dans les milieux non endigués (Brinson et al., 1981 ; Brown 1981 ; Brinson, 1993). La variation de l'hydropériode des zones humides a des conséquences importantes sur la productivité, parce que la respiration autotrophe est moins efficace dans les sols saturés et parce qu'une forte proportion de nutriments est séquestrée dans la matière organique non décomposée du sol, ce qui laisse de faibles concentrations (et un lent renouvellement) de nutriments disponibles dans le sol (Schlesinger et Bernhardt, 2020 et références à l'intérieur). Les zones qui sont moins fréquemment inondées ont tendance à avoir une productivité plus élevée, car l'assèchement périodique du sol permet une minéralisation plus rapide des nutriments par les microorganismes aérobies. La latitude impacte également la production dans ces systèmes (Lefeuvre et al., 2004).

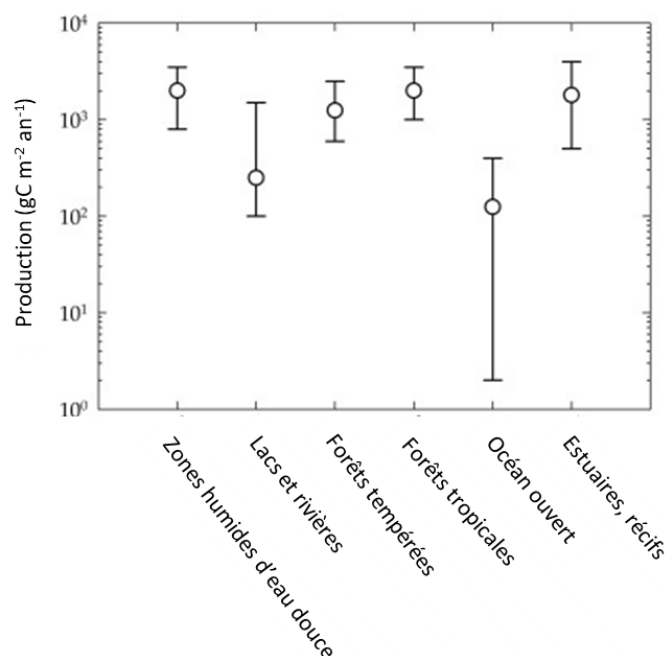


Figure 1. 11. Taux de production dans différents écosystèmes. Issu de Dodds et Whiles (2020), données de Whittaker (1975).

1.4. Bilan de matière

Les différents points abordés précédemment ont mis en évidence les processus de transformation et de transport de la matière organique au sein des systèmes de marais. Il y apparaît alors la notion de cycle et de bilan de masse. Ces bilans prennent en compte les apports de matières dans un système donné et les exports, par unité de temps. Cette notion est d'un enjeu particulier lors de l'évaluation de la capacité épuratrice des systèmes de zones humides et en particulier ceux de marais. En figure 1.12 est présenté un exemple de bilan de masse de carbone entre les apports (inputs) et les exports (outputs) dans un système de type marécage.

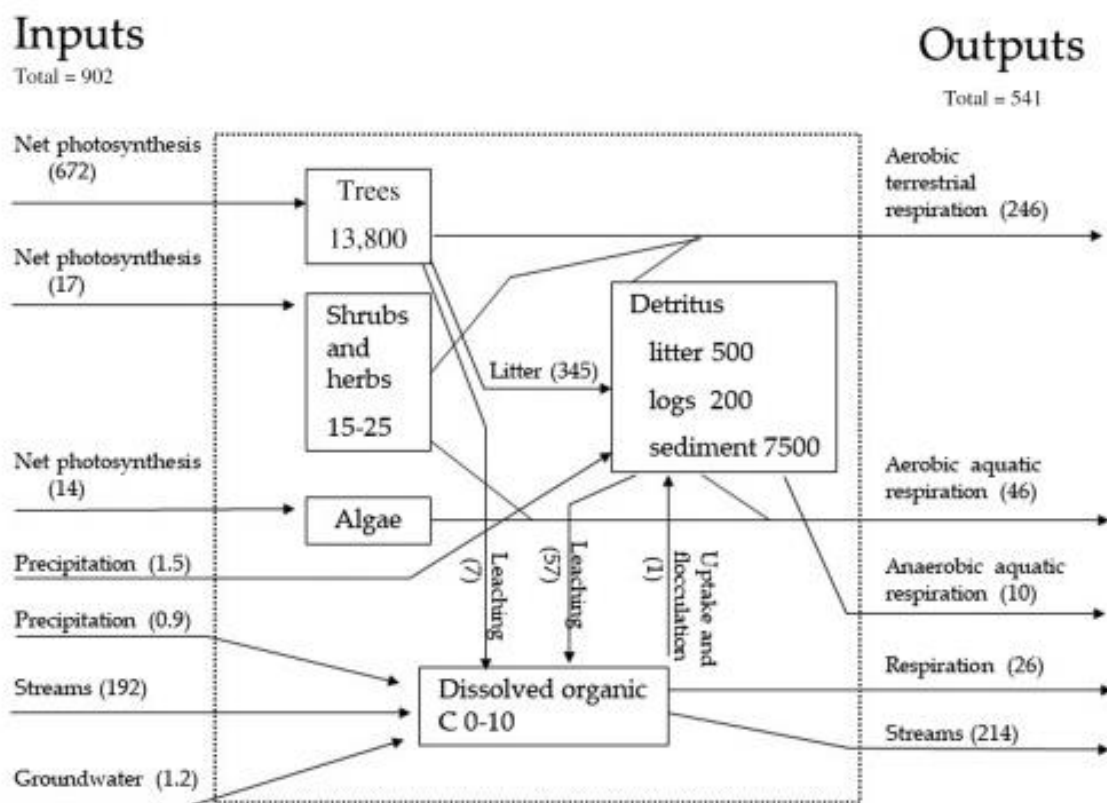


Figure 1. 12. Cycle du carbone dans un écosystème de type marécage. La biomasse en $g\ C\ m^{-2}$ est indiquée dans les encadrés, et les flux en $g\ C\ m^{-2}\ y^{-1}$ sont indiqués entre parenthèses. Ici, le système piège $361\ g\ C\ m^{-2}\ an^{-1}$. Issu de Dodds et Whiles (2020), données de Mulholland (1981).

Dans d'autres zones humides de type estuaire, il a pu être montré un équilibre vis-à-vis de la masse d'azote au travers des apports physiques (rivières, océan) et biologiques (excrétion zooplanctonique et activité microbienne) et l'utilisation pour la production primaire (environ $60\ g\ N\ m^{-2}\ an^{-1}$) (Sutcliffe, 1972), témoignant de l'importante fonction d'épuration réalisée dans ces environnements. Enfin, un exemple de bilan azoté en marais salé végétalisé (*Halimione portulacoides*, salicornes), a

pu indiquer une importation d'azote particulière et une exportation de N dissous d'origine organique (Silva et al., 2001).

1.5. Conflits d'intérêts et outils de mesures de la qualité des eaux

1.5.1. Pressions sur les systèmes de type marais

En plus du changement climatique global, les pressions auxquelles font face les marais sont amplifiées en zone anthropisée, notamment via l'intensification de l'utilisation des sols pour les besoins humains de production. Certaines pratiques agricoles peuvent entraîner une augmentation des niveaux de nutriments et de polluants (sous la forme de pesticides, d'engrais ou encore d'excréments d'animaux), pouvant entraîner une prolifération des producteurs primaires (phytoplancton et des plantes aquatiques) dans les eaux en aval des bassins versants, présentant ainsi des risques d'eutrophisation dans ces milieux. De plus, la régulation des rivières et des cours d'eau peut modifier la fréquence, la durée et l'étendue des débits, ce qui affecte les cycles de vie des espèces dépendantes de l'eau dans ces environnements (notamment les poissons et les oiseaux d'eau) ou dans les réservoirs dépendant de ces effluents comme les marais. Le drainage ou la conversion des zones humides en terres cultivées et la perturbation des fonctions de l'écosystème due à l'utilisation de machines lourdes ou à la présence de bétail font également partie des pressions les plus fortes auxquelles peuvent faire face les zones humides. Cela peut affecter leur fonctionnement et leur rôle dans la formation et la reconstitution des sols et dans le maintien de la qualité de l'eau, affectant ainsi les fonctions citées précédemment.

Plusieurs études indiquent que ces impacts peuvent être différents selon la taille des masses d'eau qu'abritent les zones humides. Les petits volumes d'eau (type marais ou étang) peuvent être moins sujets au phénomène de dilution des polluants et ainsi être davantage exposés (Biggs et al., 2017). Inversement, les systèmes de faibles volumes d'eau dépendent généralement de plus petits bassins versants, plus susceptibles de se situer entièrement dans des zones naturelles non impactées qui produisent de l'eau non polluée. En ce sens, ils peuvent être moins exposés aux pollutions ponctuelles de types effluents d'eaux usées, ou ruissellement routier. En revanche, les grands plans d'eau avec des bassins versants plus importants sont plus susceptibles d'être exposés à ces pollutions, de par leur capacité à drainer de plus grandes surfaces (Williams et al., 2004).

Ces dégradations peuvent avoir des répercussions allant à l'encontre des processus biogéochimiques des systèmes aquatiques. L'augmentation excessive des nutriments (agriculture), des substances toxiques persistantes comme les métaux lourds (issu de diverses industries comme le textile ou

l'électronique) ou certains polluants organiques causent une accumulation de ces éléments dans les systèmes aquatiques adjacents. Cela a pour conséquence d'affecter la production de ces systèmes et la sécurité alimentaire. En effet, la population s'expose à des risques suite à l'ingestion directe d'eau contaminée et à la consommation de produits alimentaires produits en zones contaminées (Rockström et Karlberg, 2010 ; Chen et Wong, 2016).

La gestion de l'eau dans les successions de marais des terres hautes à la côte est un enjeu majeur dans ces milieux où les intérêts écologiques et économiques se confrontent. Les tensions peuvent provenir des besoins divergents des activités présentes dans le bassin. Les activités littorales comme la conchyliculture ou la plaisance, fortement implantées en Charente-Maritime, nécessitent en effet une « bonne qualité » des eaux de surface (Ndione, 2021). Il a notamment été montré l'impact de la détérioration de la qualité des eaux, causée par les activités agricoles (utilisation d'engrais, de pesticides), sur le développement des huîtres en claires ostréicoles disposées en aval des marais doux (Gagnaire et al., 2006, 2007). Cette notion de qualité des eaux peut cependant être discutée de manière conflictuelle selon les acteurs des activités terrestres dépendantes de l'eau douce (agriculture) et ceux des activités littorales dépendantes de l'eau salée (UNIMA 2000).

1.5.2. Outils mis en œuvre

De nombreux outils existent à l'échelle du département de la Charente-Maritime pour évaluer la qualité des eaux de surface. Concernant les eaux douces, le RNB (Réseau National de Bassin) et le RCA (Réseau Complémentaire de l'Agence) porté par les agences de l'eau Adour-Garonne et Loire-Bretagne ont pour objectif d'améliorer la connaissance générale de la qualité des cours d'eau. Le GRAP (Groupe Régional d'Actions pour la réduction des Pesticides) assure un contrôle des risques de contamination et de pollution de la ressource en eau, souterraine et superficielle par l'utilisation de produits phytosanitaires en agriculture. La DDE (Direction Départementale de l'Équipement) couvre le réseau intérieur (1) de surveillance de la qualité des eaux superficielles douces et saumâtres, (2) de suivi des rejets pluviaux et des exutoires de marais et (3) de suivi des stations d'épuration des marais.

En eaux côtières, le REPHY (REseau de surveillance et d'alerte du développement des espèces PHYtoplanctoniques en eaux côtières), le REMI (REseau de surveillance Microbiologique dans les zones de production conchylicole), le RNO (Réseau National d'Observation pour évaluer les niveaux et les tendances de polluants et de paramètres généraux de la qualité du milieu marin), le réseau HYDRO (surveillance HYDRObiologique du bassin de 20 Marennes Oléron) et le réseau HYDROMAR 17 (évaluation du potentiel trophique et du développement de *Halsea ostrearia* des claires ostréicoles du département) sont portés par l'Ifremer (Institut français de recherche pour

l'exploitation de la mer). Le CREAA (Centre Régional d'Expérimentations et d'Application Aquacole) porte quant à lui le réseau conchylicole de suivi de la qualité des marais salés.

Concernant les eaux douces et salées, la DDASS (Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales) a établi un réseau de suivi (1) des prises d'eau destinées à l'alimentation en eau potable, (2) des eaux de baignade ainsi qu'un réseau de surveillance des zones de pêche à pied.

Cependant, ces réseaux de surveillance de la qualité des eaux superficielles du département couvrent principalement les eaux marines, le littoral et les cours d'eau principaux. L'Union des marais de la Charente-Maritime (UNIMA), syndicat mixte qui accompagne les acteurs des marais du département sur le « volet hydraulique », a souhaité mettre en place un outil d'acquisition de données lui permettant de mieux comprendre le fonctionnement des milieux de type marais afin de développer et d'évaluer les actions de gestion proposées auprès de ses adhérents. L'UNIMA a ainsi fondé en 2003 un réseau de suivi de la qualité des eaux superficielles des marais de Charente-Maritime et s'est rapproché du domaine scientifique afin de développer cet outil. Les travaux de Tortajada (2011) ont notamment permis de mettre en évidence une typologie des natures d'eau à l'échelle des marais du département et de dégager des paramètres discriminants et facilement mesurables/normalisables pour la construction d'un indicateur de fonctionnement trophique, comme la biomasse en procaryotes hétérotrophe ou la chlorophylle a (Chla). Il reste toutefois nécessaire une meilleure compréhension de la capacité épuratoire des marais, qui représente une des fonctions essentielles de ces écosystèmes (Steyaert, 2004). Cela doit passer de manière générale par une meilleure compréhension de la dynamique des nutriments (ex. azote et phosphore) dans ces systèmes, et par une meilleure compréhension du développement des producteurs primaires comme le phytoplancton.

2. Le phytoplancton

2.1. Généralités

2.1.1. Définition générale

Le phytoplancton, du grec *phytos* pour plantes et *planktos* pour errant, se définit comme des microorganismes (eucaryotes et procaryotes) photosynthétiques, libres, passifs et en suspension dans la colonne d'eau. Ces microorganismes se présentent sous la forme de cellules, de colonies ou de filaments dont la motilité est nulle ou extrêmement restreinte (flagellés pigmentés). Leur mobilité dépend ainsi majoritairement des mouvements de la masse d'eau. Le phytoplancton peut être classé selon sa taille (Sieburth et al., 1978) : le picophytoplancton (0,2 à 2 μm), le nanophytoplancton (2 à

20 μm) et le microphytoplancton ($> 20 \mu\text{m}$) (Figure 1.13). Le picophytoplancton est composé entre autres de Cyanophyceae (Johnson et Sieburth, 1979 ; Campbell et al., 1994 ; Colyer et al., 2005), le nanophytoplancton de Chlorophyceae, de Chrysophycées, de Cryptophyceae, de Dinoflagellés (qui peut également appartenir au microphytoplancton), de Prymnesiophyceae et de Dictyochophyceae et le microphytoplancton de Diatomophyceae, de Dinophyceae et d'Euglénophycées (Sieburth et al., 1978 ; Rolland, 2009 ; Garrido, 2012).

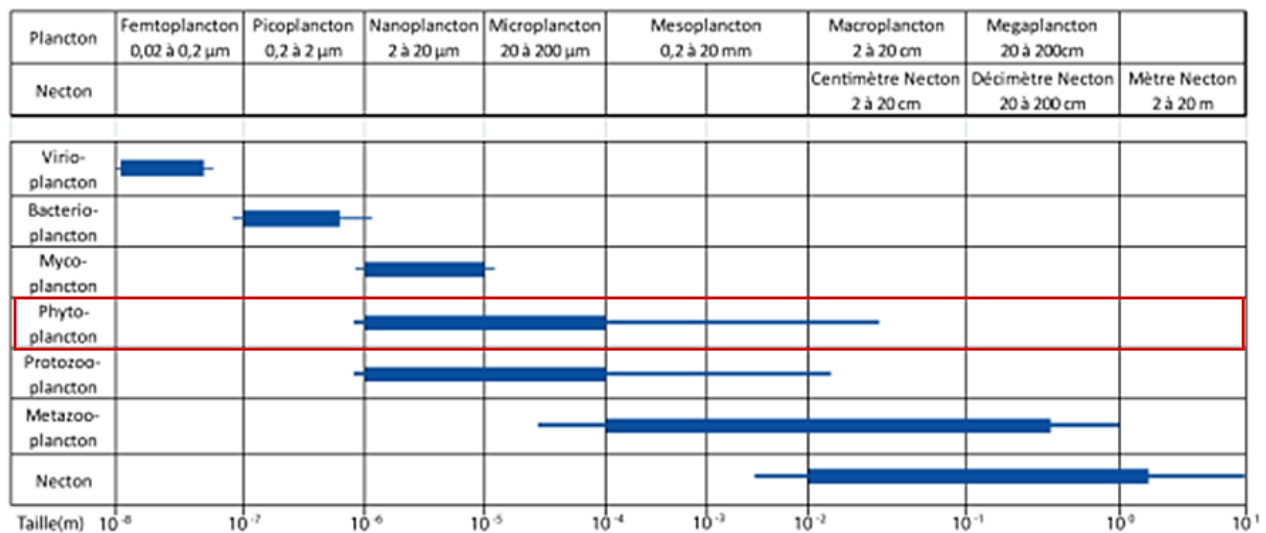


Figure 1. 13. Le phytoplancton selon les classes de tailles (d'après Sieburth et al.,1978).

2.1.2. Métabolisme

Ces organismes utilisent le carbone (C) inorganique sous forme de dioxyde de carbone (CO_2) comme source de C pour leur constitution. Cette assimilation nécessite un transfert d'électrons depuis un élément minéral source, l'eau (H_2O), vers le CO_2 via le cycle de Calvin (série de réactions biochimiques réalisée dans le stroma des chloroplastes chez les eucaryotes). Pour se réaliser, cette réaction endergonique nécessite un apport d'énergie extérieur. Cet apport d'énergie provient de l'énergie lumineuse captée. Ainsi, ces organismes sont qualifiés de photo-litho-autotrophes. La captation de la lumière se fait à l'aide de pigments, dont la chlorophylle-a en est le principal.

Il peut être noté que certaines cellules phytoplanctoniques sont capables de réaliser la mixotrophie, en utilisant des substances organiques extérieures comme source de C pour leur métabolisme (hétérotrophie), comme c'est le cas chez les Chrysophycées (Domaizon et al., 2003, Zubkov et Tarran, 2008).

2.1.3. Biotope

Le phytoplancton se développe dans toutes les masses d'eau superficielles du globe. Dépendant de la lumière, le phytoplancton se situe majoritairement dans la couche superficielle de la colonne d'eau qui reçoit plus de 1% de la lumière incidente (Kirk et al., 2011). On parle de zone euphotique. Il n'y est cependant pas représenté de manière homogène de par les variabilités dans sa distribution verticale et horizontale. A l'échelle verticale, la stratification physique des masses d'eau, et les variations dans les gradients de lumière et de nutriments peuvent contraindre sa distribution dans des strates d'eau spécifiques. Le phytoplancton se situera dans les strates accueillant les ressources nécessaires à son développement (lumière, nutriments) (Walsby et Reynolds, 1980 ; Reynolds, 1984 ; Sommer, 1988 ; Padisak, 2004). En zones peu profondes comme dans les marais où la colonne d'eau varie entre quelques dizaines de centimètres et < 2 m, la notion de stratification physico-chimique des masses d'eau se pose. Aussi, le faible régime hydrologique dans ces milieux (eau stagnante) pourrait rendre les migrations périodiques des espèces motiles d'un intérêt particulier pour la compréhension des distributions si des stratifications se mettaient en place. Les fortes turbidités générées par la quantité de matière en suspension dans les systèmes de marais peuvent parfois expliquer la profondeur photique faible. La production primaire est ainsi limitée aux plantes flottantes ou émergentes et aux plantes benthiques, planctoniques ou immergées uniquement dans la zone euphotique par conséquent peu profonde. Dans ce genre de conditions, les assemblages phytoplanctoniques sont généralement dominés par du phytoplancton de petites tailles comme des algues eucaryotes flagellées ou des cyanobactéries vacuolées sélectivement favorisées par leur capacité à se positionner activement dans un environnement lumineux approprié (Davies-Colley et Smith, 2001).

La « patchiness » caractérise quant à elle la non-homogénéité de la répartition horizontale du phytoplancton. En milieu marin, elle est souvent attribuée au vent et au courant. En eau douce comme les lacs, cette patchiness peut être observée suite à des interactions entre force et direction du vent (Rolland, 2009). Cette variabilité est à prendre en compte d'autant qu'elle peut se produire à de petites échelles (de 1 m à quelques mètres), impactant potentiellement la distribution du phytoplancton au sein d'unité hydrographique restreinte comme les marais. La persistance temporelle de cette discontinuité est directement reliée à la dimension spatiale à l'intérieur de laquelle elle fluctue (Reynolds, 1984). Il a ainsi été montré la possible subdivision d'un habitat en plusieurs micro-habitats pour une même communauté phytoplanctonique dans les lacs (Hutchinson, 1967). Cette considération est à prendre en compte lorsque les données d'abondance phytoplanctonique sont un des critères de construction d'indicateurs de qualité des masses d'eau.

2.1.4. Importance écologique

i. Production primaire

Sur Terre, 45 % de la production primaire (PP) est assurée par le phytoplancton bien qu'il ne représente seulement 1% de la biomasse des organismes photosynthétiques (Chisholm, 1992 ; Field et al., 1998 ; Behrenfeld et al., 2001). Si dans les océans ouverts le microphytoplancton contribue entre 26 et 55% à la PP, le nanophytoplancton de 38 à 50% et le picophytoplancton entre 11 et 28% de la PP (Uitz et al., 2010), leurs contributions respectives dans les environnements côtiers semblent plus variables. Elles varient respectivement entre 20 et 80%, 13 et 52% et 4 et 56% pour le micro-nano et picophytoplancton (Barnes et al., 2014). Cette variabilité semble due à des changements dans la composition des communautés en réponse aux variables environnementales telles que la disponibilité en nutriments, la température, la lumière ou la salinité. Il en est ainsi d'un intérêt d'étudier la totalité du phytoplancton par classe de taille dans des conditions spatiales et temporelles variées (Louchart, 2020).

ii. Epuration des nutriments

Dans les marais anthropisés, la contribution des producteurs primaires et notamment du phytoplancton à l'épuration des masses d'eau est un enjeu majeur pour limiter les phénomènes d'eutrophisation en zones côtières. Ce risque est notamment lié aux activités humaines présentes dans le bassin versant (agriculture) et à l'apport de fertilisants phosphorés ou azotés. Des travaux ont montré l'assimilation et l'épuration rapide de nutriments dans des systèmes d'eau douce, et en particulier des nitrates en réponse à un apport anthropique (Schuchard et al., 2017). Si les grandes classes de taille de phytoplancton (microphytoplancton) semblent avoir une importance considérable en milieu marin, les petites classes (pico et nano) semblent jouer un rôle plus important en eau douce pour l'abattement de l'azote dans des systèmes de type lac mésotrophe (système moyennement riche en nutriments, azote inorganique $<1\text{ mg L}^{-1}$ et phosphates entre 0,01 et $0,035\text{ mg L}^{-1}$) et monomictique (un seul cycle de stratification thermique par an) (Rojo et al., 2008) et du phosphore, où il a été montré des diminutions de 20% par jour des quantités totales en phosphates dans un système de type lac oligo-mésotrophique (système pauvre à moyennement riche en nutriments) (Currie et Kalf, 1984).

iii. Base du réseau trophique

Par leur production nouvelle (utilisation des sels nutritifs d'origine continentale ou issu de la reminéralisation des nutriments dans les couches profondes et ramenés vers la surface) ou régénérée (utilisation de sels nutritifs issu de la dégradation/minéralisation de la matière organique dissoute (DOM) et particulaire (POM) par les procaryotes hétérotrophes), le phytoplancton constitue le premier maillon trophique (production primaire) et est ainsi à la base du réseau trophique pélagique (Azam et Malfatti 2007). Toute modification intervenant au niveau du compartiment phytoplanctonique est susceptible de bouleverser d'une part la composition des communautés résultant de la compétition entre les espèces phytoplanctoniques (Smith, 1983 ; Reynolds et al., 2002 ; Huisman et al., 2004) et de bouleverser d'autre part la dynamique du réseau trophique dans son ensemble (Tirok et Gaedke, 2010 ; Ellner et al., 2011 ; Ceulemans et al., 2019). En effet, ces modifications vont alors conditionner les communautés de prédateurs (zooplancton) et le transfert d'énergie au sein du réseau trophique (Post, 2002 ; Sierszen et al., 2006). L'accumulation différentielle des éléments dans les organismes de rangs supérieurs du réseau trophique (brouleurs et/ou prédateurs) dépend de leur métabolisme et de leur niche écologique. Cette dépendance conditionne la qualité et quantité de matière stockée dans ces compartiments biologiques (Rojo et al., 2008). Ceci représente un enjeu majeur dans la compréhension des cycles de nutriments en milieu aquatique et notamment leur devenir. Il en va alors de la notion d'export de matières, soit dans les maillons supérieurs du réseau trophique, soit dans les systèmes aquatiques en aval.

iv. Différents types de réseaux trophiques et recyclage de la matière selon les classes de tailles du phytoplancton

Si la MO est exportée vers les réseaux trophiques supérieurs, ce transfert ne se fait pas de manière linéaire. Il résulte en effet de nombreuses interactions entre organismes. Les réseaux trophiques ont initialement été définis en milieu marin et côtier (Figure 1.14) (Azam et al., 1983 ; Legendre et Rassoulzadegan, 1995 ; Dupuy, 1999 ; Marquis et al., 2007) et de façon récente dans les marais (Tortajada et al., 2011 ; Masclaux et al., 2014). Ci-dessous sont présentées les définitions des différents types de réseaux mis en évidence dans les milieux marins.

Il a pu être mis en évidence la chaîne herbivore avec une production primaire dominée par le nano et microphytoplancton et une pression de prédation exercée par le zooplancton de grande taille (mésozooplancton), lui-même consommé par des juvéniles de poissons. Cette chaîne présente seulement 3 maillons ce qui permet un transfert efficace de la matière et de l'énergie dans le réseau trophique.

Le réseau microbien met en jeu un plus grand nombre d'acteurs. Il est caractérisé par la présence de petites cellules phytoplanctoniques (pico et nanophytoplancton), avec une pression de prédation exercée par le zooplancton de petite taille (microzooplancton). La matière dissoute (organique ou minérale) relarguée par ces organismes est exploitée par les bactéries, elles même consommées par le zooplancton de petite taille. Ce dernier est alors prédaté par le zooplancton de grande taille et le transfert de matière vers les maillons trophiques supérieurs se fait de la même manière que dans le réseau herbivore. Par son nombre de maillons plus importants, ce type de réseau est moins efficace pour l'ascension de la matière dans le réseau trophique, mais son recyclage est plus élevé. Ce dernier point montre le caractère essentiel de ce réseau microbien dans les environnements limités en nutriments, bien que ce ne soit généralement pas les conditions de sa mise en place, ni celle du réseau herbivore (Michaels et Silver, 1988).

En complément des deux réseaux présentés ci-dessus, deux réseaux trophiques intermédiaires plus stables ont été identifiés en milieu marin : le réseau multivore et la boucle microbienne. Le premier est composé à la fois du réseau herbivore et microbien (l'ammonium excrété par le zooplancton est utilisé dans le réseau herbivore). Dans ce type de réseau, les classes de tailles (phytoplancton et zooplancton) sont plus diversifiées. Dans les environnements pauvres en azote dissous, la boucle microbienne met en évidence l'utilisation de l'azote organique dissous (issu principalement de l'excrétion du phytoplancton) par les bactéries induisant la compétition bactéries-phytoplancton pour l'ammonium (relargué par le zooplancton dans la boucle microbienne). Il en résulte un faible export de matières dans les réseaux trophiques supérieurs.

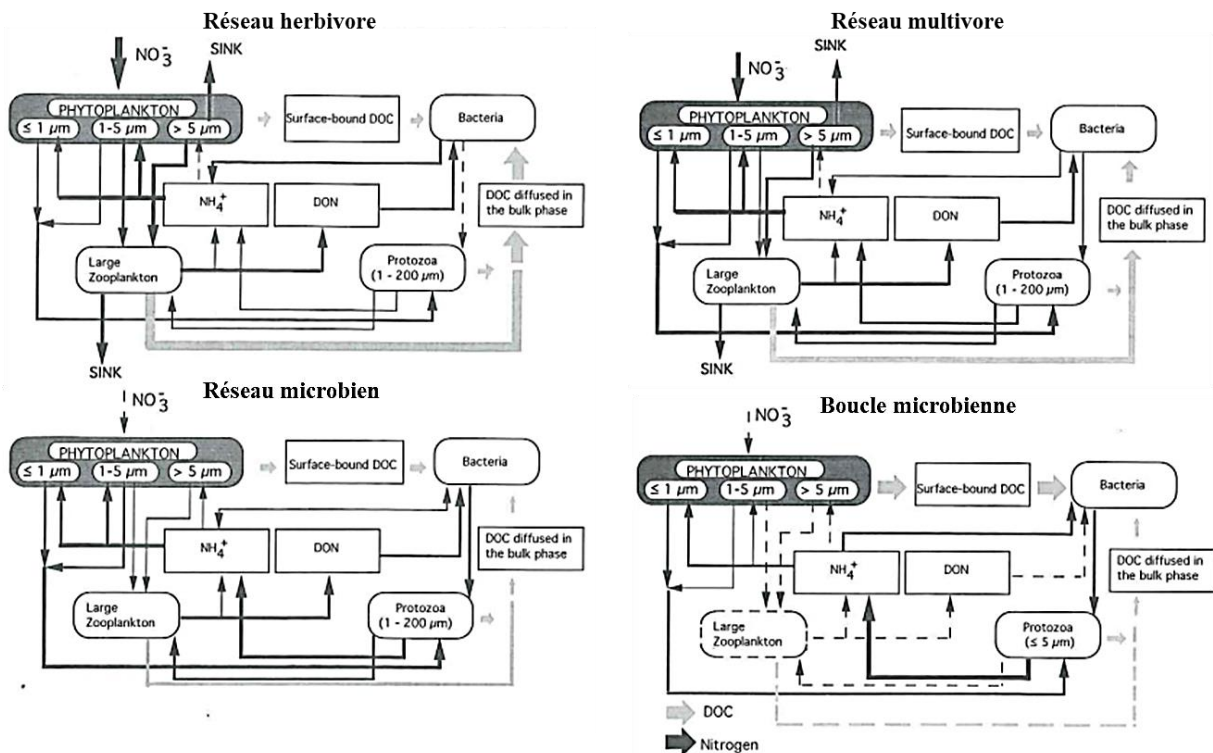


Figure 1. 14. Le continuum de réseaux trophiques planctoniques en milieu marin définis par Legendre et Rassoulzadegan (1995).

Si ces réseaux ont été définis en milieu marin, ils sont tout de même essentiels pour appréhender les dynamiques phytoplanctoniques dans d'autres environnements tels que les marais (salés ou doux). Les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques de ces derniers, avec notamment une inertie plus faible de la colonne d'eau vis-à-vis des processus sédimentaires (ratio surface sédiment/volume d'eau important) décrits par la suite pourraient laisser penser à des transferts de nutriments différents et par conséquent à des interactions entre organismes distinctes de celles des réseaux décrits ci-dessus. En l'état des connaissances actuelles, les réseaux trophiques des marais en Charente-Maritime présenteraient une faible contribution de la boucle microbienne, avec un export de matière conditionné par les réseaux microbien et multivore (Masclaux et al., 2014). L'apport de nutriments en provenance du sédiment et le taux de recyclage dans la colonne d'eau potentiellement limité à cause des faibles épaisseurs d'eau et des régimes hydrauliques calmes favorisant la sédimentation pourraient venir perturber l'identification des réseaux trophiques mis en place. De manière plus générale, la complexification de la vision des réseaux trophiques a mené à considérer davantage la contribution des compartiments pélagique et sédimentaire comme support de ces réseaux. La typologie du milieu (lenticque vs lotique) conditionne en effet l'origine de la matière organique (autochtone vs allochtone) et l'export de la production primaire dans les réseaux trophiques supérieurs (Abelho, 2001 ; Graca, 2001 ; Kiss et al., 2009). Les régimes hydrologiques contrastés des marais littoraux, fonction de leur gestion, pourrait venir ainsi compliquer l'identification et la dynamique de tels réseaux.

2.2. Bioindicateurs de la qualité du milieu

Malgré l'hétérogénéité de la distribution du phytoplancton qui est difficilement maîtrisable dans la limite des efforts d'échantillonnage, le phytoplancton est un outil de choix pour l'évaluation de la qualité des milieux aquatiques (Wu, 1984 ; Paerl et al., 2003 ; Hays et al., 2005 ; Brayner et al., 2011 ; Leboulanger et al., 2011). Son caractère cosmopolite, son cycle de vie court et sa réponse rapide face aux changements des conditions du milieu permettent de mettre facilement en évidence les perturbations (en dehors des changements environnementaux classiques comme la luminosité ou la température) dans un système aquatique (Padisak et al., 2006 ; Salsamo et al., 2006 ; Anneville et al., 2008 ; Garrido, 2012). Ces traits peuvent notamment témoigner des phénomènes d'eutrophisation dans les lacs (Solheim et al., 2005) et justifient les efforts portés sur la compréhension de son développement. De ce fait, le phytoplancton est utilisé par la DCE comme critère de qualité biologique pour les eaux de surface par son abondance, sa composition, sa biomasse (concentration en Chl a et biovolume) et l'intensité/fréquence des blooms.

2.3. Dynamique temporelle du phytoplancton

2.3.1. Facteurs de contrôle

Le développement du phytoplancton dépend dans un premier temps de facteurs dits "bottom-up" qui correspondent aux facteurs physico-chimiques abiotiques comme la température, la lumière, la disponibilité en nutriments ou encore les caractéristiques hydrauliques (Soballe et Kimmel, 1987 ; Reid et al., 1990). Il dépend également de facteurs dits « top-down » qui correspondent aux facteurs biotiques tels que la prédation (broutage), la compétition (phytoplancton ou macrophyte) (Barrow et al., 2019) ou le parasitisme (Reid et al., 1990; Lynn, 2003). Ces deux types de facteurs interagissent simultanément entre eux et conditionnent la production et la biomasse phytoplanctonique.

i. La lumière

En tant qu'organisme photosynthétique, le phytoplancton a besoin de lumière pour se développer. Le spectre de lumière utilisé pour la photosynthèse s'appelle le PAR (i.e. Photosynthetic Active Radiation) et se situe entre 400 et 700 nm. La photosynthèse est réalisée dans la couche d'eau accueillant au minimum 1% de la lumière incidente (couche euphotique). La pénétration de la lumière dans la colonne d'eau peut être impactée par les particules en suspension qu'elles soient minérales, organiques, vivantes ou mortes (Liboriussen et Jeppesen, 2006). La notion de « package effect » correspond à l'auto-ombrage des cellules phytoplanctoniques. Cet effet dépend de leur taille, de leur distribution pigmentaire et de l'intensité lumineuse qui peut induire une modification structurale des cellules (Berner et al., 1989 ; Falkowski et Julie, 1991). Les composés dissous peuvent également jouer sur la pénétration de la lumière (notion de matière organique dissoute colorée, CDOM) (Gillion et Bortleson, 1983) en absorbant la lumière ou en la déviant (Yentsch, 1962).

Dans les marais doux endigués, la limitation pour la lumière a pu être supposée en période hivernale (Masclaux et al., 2014). Malgré leur faible profondeur, la nature turbide des canaux peut laisser penser à un contrôle de la lumière pour le développement du phytoplancton tout au long de l'année. En milieu de type claire ostréicole où une faible turbidité est généralement observée, le vent peut générer une forte remise en suspension. Cette turbidité engendrée peut se maintenir dans le temps si la gestion hydraulique n'est pas appropriée (ex. renouvellement d'eau), et avoir ainsi un impact sur le développement des producteurs primaires.

ii. *La température*

Conditionnant l'activité métabolique des organismes, la température de l'eau est un paramètre essentiel pour le développement du phytoplancton. En subissant des variations journalières et saisonnières, elle a un effet direct sur la photosynthèse, les processus respiratoires et la croissance des cellules. Elle peut également avoir un effet indirect sur la dynamique du phytoplancton, en modifiant l'activité des prédateurs (Quintana et al., 2019) et des recycleurs de nutriments, ce dernier point jouant sur la mise à disposition de nutriments pour la production régénérée.

Chaque espèce présente un ou des optimums de température (en fonction des processus métaboliques), avec une plus au moins grande tolérance autour de cet(s) optimum(s). La température peut devenir un facteur inhibant la production primaire, comme il a pu être observé chez le microphytobenthos au-delà de 25°C (Blanchard et al., 1997 ; Savelli et al., 2018).

Dans les marais de régions tempérées, où les volumes d'eau ne sont pas très importants et présentant une faible inertie vis-à-vis des températures extérieures, les variations saisonnières de température ont une influence directe sur la température de la colonne d'eau et par conséquent sur le développement du compartiment biologique.

iii. *La disponibilité en nutriments*

Pour sa croissance, le phytoplancton a besoin d'éléments dont les principaux pour sa constitution sont regroupés sous le terme de « CHONPS ». Derrière ce terme est ainsi mentionné respectivement le carbone (sous forme de bicarbonate), l'hydrogène, l'oxygène, l'azote (sous forme de nitrate, nitrite, ou ammonium), le phosphore (phosphate) et le soufre. Il peut être également mentionné le silicium (sous forme de silicates), nécessaire chez les diatomées et les silicoflagellés. Concernant l'azote, il peut être noté la préférence de la forme NH_4^+ chez les petites classes de phytoplancton (pico et nanophytoplancton) et de NO_3^- chez le microphytoplancton (Lipschultz, 1995 ; Kim et al., 2020). En plus de ces éléments principaux, il peut être noté le potassium, l'iodure, le manganèse, le calcium, le fer, le cuivre, le zinc ou encore molybdène. Le prélèvement de nutriments se fait principalement par absorption via le processus de diffusion au travers la membrane cellulaire.

La composition élémentaire moyenne du plancton océanique pour les macroéléments C, N, P a été étudiée pour la première fois par Redfield (1934, 1958) et le rapport 106C : 16N : 1P est aujourd'hui appelé « rapport de Redfield ». S'il est généralement accepté que cette assimilation se fait en proportion de ces ratios dans les eaux marines, il est maintenant clair qu'il existe une variabilité autour du rapport Redfield en raison des changements latitudinaux et des effets de la disponibilité des

nutriments (Martiny et al., 2013). Dans les eaux intérieures, les rapports C:N:P sont modifiés par des teneurs en C et N souvent plus élevés et présentent une plus grande variabilité (Hecky et al., 1993 ; Hassett et al., 1997 ; Sterner et al., 2008 ; They et al., 2017).

L'approvisionnement en N et P dans les eaux littorales ou continentales est particulièrement essentiel pour le développement du phytoplancton (Redfield, 1958 ; Justić et al., 1995 ; Søndergaard et al., 2017) car souvent limitant pour la production primaire. Ces éléments peuvent provenir de sources naturelles tels que les dépôts atmosphériques (Johnston, 1991), l'altération des sols (Holtan et al., 1988 ; Walling et al., 2008) ou de sources biotiques (Meyer et Likens, 1979 ; Nislow et al., 2004) tels que la régénération dans la colonne d'eau, la lyse virale ou encore via les déchets générés lors des activités de prédation (« sloppy feeding »). Le sédiment peut également être considéré comme source de nutriments essentiels pour la colonne d'eau via les processus de diagenèse précoce (dont les activités de reminéralisations de la MO qui en font partie) (Borggaard et al., 1990 ; Caraco et al., 1990 ; Herzsprung et al., 2010 ; Xiao et al., 2015 ; van Deal et al., 2020).

Ces teneurs en nutriments sont accentuées dans les régions industrielles et agricoles, et notamment dans les zones humides où les plans d'eau fermés favorisent leur accumulation (Zhang et al., 2020). L'apport excessif de N dans ces milieux, par le biais des dépôts atmosphériques (Peng et al., 2019) ou du lessivage des sols agricoles sous forme de pollution diffuse (utilisation d'engrais ou d'effluents d'élevage) (Wood et al., 2005 ; Ulen et al., 2007 ; Gao et al., 2014 ; David et al., 2020a), peut induire une limitation pour certaines espèces (par exemple les phosphates) en modifiant les rapports Redfield. Ceci conduit à considérer ces facteurs limitants comme particulièrement critiques pour la production primaire (Tortajada et al., 2011 ; Masclaux et al., 2014 ; David et al., 2020a, 2020b). Il peut exister une temporalité dans ces apports excessifs de nutriments en provenance du bassin versant en lien avec le débit des cours d'eau et le lessivage des sols, généralement plus élevé en automne et en hiver en région tempérée. Il est important de noter que le caractère limitant ne conditionne pas forcément un caractère oligotrophe des masses d'eau. En effet, des conditions de limitation peuvent se produire même à des taux de concentrations en nutriments élevés.

iv. Effet « top-down »

• Zooplancton

En exerçant une action de broutage sur le phytoplancton, le zooplancton régule les communautés phytoplanctoniques. Il se développe généralement rapidement après l'apparition des blooms, ce qui peut entraîner un transfert rapide de matière organique dans le réseau trophique (Lunven et al., 2005 ; Maguer et al., 2009 ; Dupuy et al., 2011). Le couplage des données de biomasse (Chla) et de production primaire permet d'explorer la pression de prédation sur le compartiment phytoplanctonique (Figure 1.15) (Liu et al., 2019). Sans ou avec peu de contrainte de prédation, la biomasse est maximale et croît avec la production. Les facteurs « bottom-up » contrôlent la biomasse phytoplanctonique (situation en dessous de la ligne bleue sur la Figure 1.15). Lors de fortes pressions de prédation, l'accumulation de biomasse en est ralentie, et les facteurs « top-down » contrôlent davantage la biomasse phytoplanctonique (situation au-dessus de la ligne bleue sur la Figure 1.15). La situation le long de la ligne bleue traduit un équilibre entre les facteurs « bottom-up » et « top-down » pour l'accumulation de biomasse phytoplanctonique dans le système. Certaines espèces de grandes tailles présentent des caractéristiques leur permettant de mieux résister au broutage par le zooplancton. Ce peut être le cas de certaines diatomées en chaîne (Rolland, 2009).

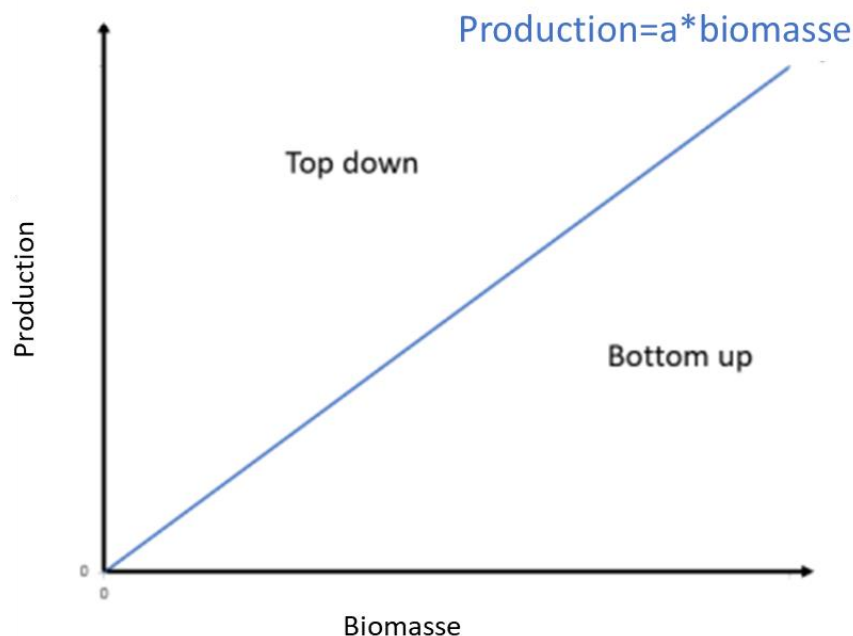


Figure 1. 15. Relation entre production et biomasse phytoplanctonique. Le facteur « a » correspond à une constante d'équilibre.

Il est intéressant de constater que cette pression de prédation peut également créer une nouvelle source de nutriments pour la colonne d'eau et le phytoplancton en régénérant la matière minérale par le biais

d'excrétions, d'éjections, d'une alimentation désordonnée ou de boulettes fécales (Carlson, 2002) et ainsi engendrer un effet « bottom-up ». Cette libération de nutriments par le zooplancton dépend de son métabolisme, de son efficacité de broutage et de son taux d'assimilation. Il a ainsi été montré que ces taux de libérations pouvaient répondre aux besoins du phytoplancton dans les systèmes lacustres (Barlow et Bishop, 1965), fluviaux (Dagg et Breed, 2003) ou de zones humides de type bassin de traitement (Palmer-Felgate et al., 2011).

D'autres phénomènes peuvent aller à l'encontre du « bon » développement du phytoplancton, comme le parasitisme ou bien la compétition pour les ressources tels que les nutriments ou la lumière en présence de macrophytes par exemple. Les phénomènes de compétition peuvent même apparaître au sein même du compartiment phytoplanctonique via les relations inter-spécifiques.

- Macrophytes

Des phénomènes de compétition entre les macrophytes et le phytoplancton peuvent avoir lieu en milieu stagnant. Dans les milieux peu profonds et transparents, les macrophytes immergés ont un avantage compétitif en se développant précocement dès le début du printemps jusqu'à la fin de la période estivale. Ainsi, en consommant les nutriments dissous dans les eaux, ils limitent le développement du phytoplancton. La présence de macrophytes peut également justifier la clarté en limitant la resuspension du sédiment. La lumière étant un facteur limitant majeur de la croissance des macrophytes, l'effet d'éclaircissement des macrophytes sur l'eau peut provoquer une rétroaction positive sur leur propre croissance (Scheffer et al., 1993). À l'inverse, dans les eaux moins transparentes, le développement de phytoplancton est moins limité et il peut alors réduire la croissance des macrophytes par la diminution de la lumière transmise dans les eaux (Phillips et al., 2016).

De plus, les macrophytes peuvent excréter des substances allélopathiques qui inhibent la croissance d'autres photoautotrophes, comme l'épiphyton et le phytoplancton (Scheffer, 1998 ; Mulderij et al., 2007). Dans le présent document, le compartiment macrophytique (benthique ou flottant) ne sera pas exploré.

- Microphytobenthos

Les algues benthiques des substrats sédimentaires sont généralement microscopiques, unicellulaires ou filamenteuses, et sont connues sous le nom de microphytobenthos (MPB) ou microalgues benthiques. Peu d'études semblent mettre en évidence une réelle compétition entre le microphytobenthos et le phytoplancton, bien que ces organismes nécessitent globalement les mêmes

facteurs environnementaux pour leur croissance. La dynamique du MPB est également saisonnière, associée à un appauvrissement en nutriments, comme observé dans les systèmes lacustres (Tailling et Parker, 2002). Il a cependant été montré en milieu intertidal des pics de Chla de manière ponctuelle (Underwood et Paterson, 1993b ; Brotas et al., 1995 ; Guarini et al., 1998) et que certaines espèces épipéliques (vivant librement sur le substrat, en opposition à épipsamique qui vit fixé), dont sont composés les assemblages de diatomées, pouvaient être moins dépendantes des saisons que le phytoplancton en milieu marin côtier (Cadée et Hegeman, 1974). En ce sens, cela pourrait éviter les phénomènes de compétition avec le phytoplancton. Ces fortes variations temporelles de biomasse en milieu intertidal peuvent être dues aux variations environnementales locales comme les évènements d'érosion ou de déposition sédimentaire, aux phénomènes de dessiccation liés à l'exondation et aux conditions climatiques, et aux périodes de croissance rapide durant les conditions environnementales favorables (Underwood et Paterson, 1993 a,b ; de Jonge et van Beusekom, 1995). Il a été montré de grandes variations en biomasse de Chla intra et inter annuelles en milieu intertidal (MacIntyre et al., 1996) avec des concentrations recensées entre 0,1 et 460 $\mu\text{g g}_{\text{sed}}^{-1}$ (MacIntyre et al., 1996 ; Underwood, 1997). Inversement, la biomasse de Chla peut vite décroître à cause du broutage par des invertébrés benthiques et des poissons notamment en période estivale (Smith et al., 1996). Ces variations dans les mesures de Chla peuvent dépendre également de la profondeur de sédiment échantillonnée. En effet, bien que majoritairement situées dans les premiers mm de sédiment (ex. Wiltshire et al., 1997), des cellules chlorophylliennes actives peuvent être retrouvées jusqu'à plus d'1 cm de profondeur (MacIntyre et Cullen, 1995). Ce phénomène rend difficile les comparaisons inter études.

Si le compartiment microphytobenthique est largement étudié en zones côtières (ex. zones intertidales, Savelli et al., 2018 ; Redzuan et Underwood, 2020) ou en milieux lacustres salés (Hussian et al., 2014 ; Shadrin et al., 2021) ou doux (Sigareva et al., 2005 ; Aberle et Wiltshire, 2006), il l'est beaucoup moins en système de type marais anthropisé (doux ou salé). Il pourrait pourtant en partie expliquer les dynamiques biochimiques de la colonne d'eau par pompage de nutriments (Tailling et Parker, 2002), notamment en milieu peu profond, ou bien contribuer au stock de Chla pélagique via les phénomènes de resuspension (de Jonge et van Beusekom, 1995 ; Gerbersdorf et al., 2000 ; Ubertini et al., 2012). En milieu estuarien, il a été montré qu'entre 30 et 50% du MPB pouvait être resuspendu dans la colonne d'eau (de Jonge et van Beusekom, 1995 ; Irigoien et Castel, 1997).

v. *Influence du régime hydraulique en marais anthropisés*

Le régime hydraulique peut avoir un fort impact sur le développement du phytoplancton. De manière générale, la nature stagnante des eaux des marais peut laisser penser à un accès aux nutriments favorisé, dû à un temps de résidence plus important qu'en milieu lotique. Dans les marais anthropisés et notamment ceux endigués à vocation agricole, l'eau drainée par le bassin versant et accumulée dans un système de canaux étroits, a pour conséquence l'accumulation de nutriments. Ceci dépend d'une part des activités présentes dans le bassin sujettes à un apport de nutriments (par lessivage des sols par exemple), et d'autre part de la taille du bassin versant. En effet, plus le bassin sera grand et plus la quantité d'eau drainée sera importante, donc plus les apports finaux seront importants. Le ratio entre taille du bassin versant et étroitesse des canaux peut également favoriser la resuspension et ainsi la présence d'espèces tychopélagiques (se dit d'organismes occasionnellement rencontrés dans le milieu pélagique, à la suite de la remise en suspension des sédiments du fond par exemple) dans la colonne d'eau (David et al., 2020b).

Le régime hydraulique des marais endigués peut aussi être fonction des usages et des besoins en eau. En Charente-Maritime, la grande diversité de ces usages et besoins (liée aux activités agricole, d'élevage, de conchyliculture ou encore de préservation de la biodiversité) rend le régime hydraulique diversifié et complexe, posant parfois des conflits d'intérêts au sein du territoire. Dans les réseaux de canaux qui constituent ces marais (canaux primaires, secondaires et tertiaires, Figure 1.6), le sens et les quantités d'eau déplacées peuvent varier, fonction des moyens de gestion retenus (ex. remplissage en eau de manière naturelle ou par réalimentation et fréquence d'expulsion) ou bien des conditions climatiques comme le vent.

Les régimes hydrauliques plus faibles dans les environnements de type marais ainsi que des apports en nutriments faibles peuvent conduire au développement de macrophytes plus compétitifs que le phytoplancton dans des environnements limités en nutriments, comme l'ont démontré Sand-Jensen et Borum (1991). En revanche, Bronmark et Weisner (1992) ont suggéré que les régimes hydrauliques élevés dans les marais à grand bassin versant peuvent favoriser le développement du phytoplancton dès le début du printemps et empêcher le développement des macrophytes.

2.3.2. Rapidité de réponse face aux conditions environnementales

Les capacités de réponse du compartiment phytoplanctonique face aux perturbations dépendent de ses traits (caractéristique morphologique, physiologique ou phénologique d'un organisme mesurée à l'échelle des individus et qui affecte sa performance individuelle, Violle et al., 2007) comme la taille, le cycle biologique, les réponses physiologiques et la capacité d'adaptation (Padisák, 2004 ; Reynolds,

2006). Ceux-ci vont influencer la survie, la compétition, la croissance et la reproduction du phytoplancton (Litchman et al., 2010).

De ce fait, les espèces phytoplanctoniques peuvent adopter des stratégies écologiques dites « r », qui correspond à une croissance rapide en conditions de ressources nutritives élevées et en milieu fortement perturbé, ou « K » à croissance moins rapide mais exploitant mieux les ressources du milieu quand ce dernier est stable (Sommer, 1981). En complément de ces stratégies fondées sur les ressources nutritives et la stabilité du milieu, les stratégies « C » (compétitive), « R » (rudérale), « S » (spécialisé et stress tolérante) décrites par Reynolds (1988) se basent plutôt sur le stress et les perturbations environnementales. Cette classification a été adaptée au phytoplancton d'eau douce (Reynolds et al., 2002).

Globalement, les taux de croissance rapides et les temps de génération courts du phytoplancton permettent des réponses rapides aux perturbations, notamment en milieu lacustre (Jiang et al., 2014 ; Qu et al., 2019) (Reynolds, 1984, 1988a ; Padisák et al., 1988 ; Jacobsen et Simonsen, 1993). Des changements rapides dans la composition, la diversité et la production primaire de la communauté phytoplanctonique (Lewis., 1974 ; Padisák, 1993 ; Reynolds, 1988a, 1993) pourraient ensuite altérer la fonction et les services de l'écosystème (Carpenter et al., 1998 ; Schindler, 2006, Conley et al., 2009), d'où l'importance d'étudier leur dynamique.

2.3.3. Dynamique phytoplanctonique et milieux de vie

Les communautés phytoplanctoniques présentent des changements en termes de composition et d'abondance au cours d'une même année, sous l'influence de différents facteurs physiques chimiques et biologiques. Ces successions sont appelées successions saisonnières. Elles sont relativement bien connues en milieu marin ouvert des régions tempérées, où de fortes efflorescences, appelées blooms, sont généralement observées au début du printemps et un en fin d'été début automne (Morais et al., 2003; Toompuu et al., 2003). En milieu lacustre, ces dynamiques sont également bien documentées (Padisak et al., 1993 ; Scheffer et al., 2003), et sont fonction des variations de paramètres physico-chimiques saisonnières dont dépend le phytoplancton (Patrick, 1969 ; Talling, 1971 ; Dickman et al., 2006 ; Schindler, 2006 ; Conley et al., 2009 ; Kirk, 2010).

En milieu littoral, la dynamique du phytoplancton semble plus complexe. Dans ces environnements, la stabilité de la colonne d'eau y est moindre car soumise aux influences océaniques et aux apports continentaux via le bassin versant. Ainsi, de fortes variations au niveau de l'hydrodynamisme, du rayonnement (pouvant être lié aussi à la turbidité), des apports en nutriments, de la température ou encore de la profondeur peuvent avoir lieu (Estrada et al., 1999 ; Vidussi et al., 2001 ; Duarte et al., 2006 ; Spatharis et al., 2007) et impacter le développement du phytoplancton. Toutefois, les floraisons

printanières (Estrada, 1991 ; Delgado et al., 1992 ; Estrada et al., 1999 ; Ribera d'Alcala et al., 2004 ; Mercado et al., 2005 ; Siokou-Frangou et al., 2010 ; Gohin, 2011) et automnales à la suite à la déstructuration de la thermocline, s'il y en a une, par l'effet du vent et de la baisse de température des eaux de surface (Zingone et al., 1995 ; Estrada, 1996 ; Andersen et Prieur, 2000 ; Vilicic et al., 2007) sont généralement retrouvées.

La structure physique des marais et notamment des marais endigués suivis dans la présente étude laisse penser à une dynamique différente du phytoplancton dans ce genre de système. Ceci semble s'y justifier par une emprise différente des paramètres physico-chimiques sur son développement, comparée à celle des milieux marins cités précédemment. En effet les faibles profondeurs et le faible renouvellement d'eau pourrait laisser penser à des fonctionnements proches de systèmes lacustres peu profonds ou lagunaires, avec de plus fortes productions (Nixon, 1982 ; Costanza et al., 1997) et où l'eutrophisation (apport de nutriments en excès) a notamment pu conduire à des communautés phytoplanctoniques dominées par le nano- et picophytoplancton ainsi qu'au développement d'espèces toxiques (Collos et al., 2009 ; Bec et al., 2011a). D'autres facteurs anthropiques tels que les contaminations toxiques ou le changement climatique (Vidal et Duarte, 2000 ; Bérard et al., 2002 ; Béthoux et al., 2002 ; de Jonge et al., 2002 ; Goffart et al., 2002) peuvent également jouer un rôle crucial sur la dynamique du phytoplancton en modifiant les interactions de ce dernier avec les paramètres environnementaux auxquels il est soumis. Ce dernier point semble déterminant pour appréhender le développement du phytoplancton dans des environnements inclus dans des bassins fortement anthropisés, tels ceux des marais charentais (cf Figure 1.9).

Peu de données existent sur le développement du phytoplancton en marais doux (Tortajada et al., 2011 ; Masclaux et al., 2014 ; David et al., 2020a, 2020b), mais elles mettent tout de même en avant un développement minimal en période hivernale (faible température et limitation par la lumière) et maximal en été pour les classes nano et microphytoplanctoniques. Il a également été montré la dominance des petites classes de tailles (pico et nanophytoplancton) dans des environnements fortement limités en nutriments (Masclaux et al., 2014). Ce dernier point est notamment expliqué par une surface spécifique (ratio surface/volume) plus élevée chez les petites classes de phytoplancton.

Dans ce genre d'environnement, le développement du phytoplancton semble fortement influencé par la taille du bassin versant et par la nature et la quantité des activités humaines implantées, comme l'agriculture qui implique des apports en nutriments azotés plus ou moins importants (Tortajada et al., 2011), mais également par la gestion du réseau hydraulique par les gestionnaires. En effet, le renouvellement d'eau en marais salé (Tortajada et al., 2011), l'ouverture/fermeture des portes à la mer (Masclaux et al., 2014) ou le remplissage des canaux en période estivale (David et al., 2020b) semblent fortement impacter la production primaire dans ces milieux en favorisant l'accumulation ou en modifiant les apports en nutriments. Le manque de connaissances générales concernant le

développement du phytoplancton et à la dynamique des nutriments dans ce genre de milieux peut s'expliquer par la grande diversité de typologies de marais rencontrée. L'étude de la dynamique du phytoplancton s'inclut dans des échelles spatiales et temporelles bien précises, qui sont à définir selon la/les problématique(s) ciblée(s).

2.3.4. Echelles spatio-temporelles pour l'étude du phytoplancton

Les processus influençant la dynamique du phytoplancton évoluent à des échelles spatiales différentes, allant de la micro-échelle (<1m) pour l'absorption de nutriment et les turbulences (McManus et Woodson, 2012), à la méso-échelle (1-100 km) pour le développement des communautés (blooms). Les processus physiques ont un rôle majeur dans le déplacement des communautés phytoplanctoniques et donc dans leur distribution. Il est fondamental d'identifier les échelles auxquelles les processus biologiques et physiques se produisent afin de comprendre la dynamique du phytoplancton observée à une échelle donnée.

Les processus physiques impactant la dynamique du phyto sont principalement documentés en milieu marin et côtier. Les tourbillons ou les flux côtiers peuvent disperser directement le phytoplancton ou bien indirectement en conditionnant la distribution des nutriments dans des zones spécifiques. Ceci a ainsi pour conséquence l'agrandissement des niches écologiques (Pulliam, 2000 ; d'Ovidio et al., 2010) et peut être à l'origine de la « patchiness » décrite en II.1.C) (Prairie et al., 2012).

Les marais étant notamment caractérisés par un hydrodynamisme beaucoup plus faible, les processus physiques mentionnés ci-dessus ne semblent pas un facteur majeur pour la distribution du phytoplancton. En marais endigués, la modification des flux d'eau pourrait toutefois, par advection, impacter les distributions des communautés phytoplanctoniques et des nutriments. De plus, l'influence du vent en zones côtières et notamment en Charente-Maritime doit être considéré pour la distribution du phytoplancton. Si les vents ont tendance à homogénéiser verticalement les masses d'eau en milieu peu profond via le brassage, ils peuvent également influencer sur le déplacement et la distribution horizontale des masses d'eau (Verhagen et al., 1994), bien qu'elles soient conditionnées dans des canaux. De cette manière, la distribution du phytoplancton peut être affectée directement par déplacement de population ou bien indirectement par déplacement des ressources (nutriments).

Dans ce travail couplant les processus biogéochimiques et la dynamique biochimique de la colonne d'eau, la dynamique du phytoplancton dans les masses d'eau sera explorée d'une part à sub méso-échelle par comparaison de sites/bassin versants, et d'autre part à échelle des sites d'étude en lien avec la biogéochimie sous-jacente. Ce dernier point nécessite la description des processus biogéochimiques affectant la MO dans les sédiments (diagenèse précoce), contrôlant notamment la mise à disposition de nutriments essentiels pour le développement des producteurs primaires.

3. Processus affectant la matière organique dans le sédiment

Comprendre les processus liés à la minéralisation de la matière organique (MO) et les dynamiques de remobilisation de produits induits par ces processus dans un système nécessite une connaissance de la dynamique des apports de MO, variable d'un environnement à un autre. Cette partie vise à détailler les origines et le devenir de la MO dans un système sédimentaire submergé, afin d'appréhender le couplage benthos-pelagos en termes de mobilisation de nutriments dans le compartiment sédimentaire et ses potentiels effets sur les producteurs primaires de la colonne d'eau sus-jacente.

3.1. Généralités sur la matière organique en zones humides

3.1.1. Origine de la matière organique

La matière organique se définit par l'ensemble des composés à base de carbone produite en général par les êtres vivants (végétaux, animaux, ou micro-organismes). Il s'agit par exemple des glucides, des protéines, des acides nucléiques et lipides. Elle peut être sous forme dissoute (matière organique dissoute : MOD, de taille de 0,1 à 0,7 μm) ou particulaire (matière organique particulaire : MOP, taille supérieure à 0,7 μm). Dans un système donné, la MO peut provenir de sources naturelles allochtones et/ou autochtones ainsi que par des apports anthropiques (Rocha et al., 2009 ; Mostofa et al., 2012).

D'origine naturelle, la MO est principalement formée par des processus biologiques et biogéochimiques telles que la photosynthèse, l'excrétion d'organismes, la décomposition de la biomasse ou la diagenèse (Bianchi, 2007). Elle est dite autochtone si elle est produite *in situ* (par exemple par des bactéries, du phytoplancton et des plantes) (Otero et al., 2000 ; Chester et Jickells, 2012).

Les sources allochtones de MO proviennent du lessivage des sols, du milieu terrestre vers les systèmes aquatiques via les vents, les rivières, ou le ruissellement des eaux souterraines (Jurado et al., 2008 ; Libes, 2009). Elle peut venir s'accumuler dans les marais endigués en aval des bassins versants, notamment grâce à la baisse de l'hydrodynamisme et ainsi contribuer à la couche de sédiment sous-jacente par sédimentation. En marais salés, l'apport de MO va davantage dépendre des efflorescences phytoplanctoniques à la côte, des conditions hydrodynamiques tel que les marées et du positionnement des marais à l'intérieur des terres. Les canaux fluviaux qui sont caractérisés par des plaines d'inondation, des lacs, ou encore des marais (doux ou salés) peuvent également contribuer

de manière significative à l'apport de MO allochtone pendant les périodes d'inondations (Junk et al., 1989).

La MO peut également provenir d'activités anthropiques comme par exemple les apports provenant des eaux usées domestiques et industrielles, du ruissellement urbain, ou encore des pratiques agricoles et forestières (Mostofa et al., 2012 ; Dsikowitzky et al., 2015 ; Watanabe et Kuwae, 2015 ; Arruda-Santos et al., 2018). Ceci soulève la question de la proportionnalité entre les apports autochtones/allochtones dans un système donné.

3.1.2. Composition de la matière organique

Par sa constitution, la matière organique stocke les éléments majeurs dont nécessite tout organisme pour son développement (CHONPS) (Stevenson, 1982). Tous les processus physiques et chimiques et/ou biologiques l'affectant conditionnent la potentielle remobilisation de nutriments (par les processus décrit ci-dessous) et ainsi la production primaire régénérée. La quantité et qualité de la MO des sédiments dépend de l'activité des sources (biologiques ou anthropiques cité ci-dessus) plus ou moins adjacentes au système. Par exemple, dans les sols de type organique, la composition stoechiométrique de la MO semble assez variable, entre 108:8:1:1 (C:N:P:S) (Stevenson et Cole, 1986) et 72:6:1 (C:N:P) (Cleveland et Liptzin, 2007). Dans les sols dit « minéraux », ces ratios semblent plutôt constants, autour de 52:5:1:1 (C:N:P:S) (Kirkby et al., 2011).

Dans le continuum terre-mer, où s'inscrivent les marais doux endigués, la contribution des apports organiques particuliers terrestres est prépondérante dans la taille et la composition de la matière organique des sédiments (Hedges et al., 1997 ; McKee et al., 2004 ; Burdige, 2005), qui varient depuis les débris dérivés de plantes jusqu'aux molécules adsorbées sur les limons et les argiles arrachés aux sols (Hedges et al., 1984 ; Prahl et al., 1994).

Dans de nombreux systèmes aquatiques à influence terrestre, la majorité de la MO est considérée comme réfractaire à la dégradation microbienne (Ittekkot, 1988 ; Hedges et Keil, 1995 ; Burdige, 2005). D'origine terrestre, elle est souvent majoritairement dérivée de plantes vasculaires dont les teneurs élevées en macromolécules pauvres en azote la rendent relativement réfractaire. La fraction de la matière organique terrestre labile varie de façon saisonnière (Bourgeois, 2011). Si la composition de la MO ne sera pas traitée dans ce travail, sa teneur dans les sédiments peut toutefois être un indice de son accumulation. Dans les vieux sols organiques de marais estuariens, elle peut atteindre jusqu'à 70-80% de la masse sèche de sédiment (Craft et al., 1991).

Dans l'océan (écosystème ouvert), la majeure partie de la MO est produite par le phytoplancton (Mostofa et al., 2013), ce qui constitue un stock davantage labile pour les écosystèmes principalement soumis au milieu océanique comme les marais salés. Il a été montré, que dans l'océan, la part

réfractaire du carbone organique dans les sédiments pouvait varier entre 3 et 38% (Masiello, 2004). S'il est considéré dans le sédiment de ces milieux des teneurs en MO >2% comme élevée (Rassmann, 2016), ce taux est certainement supérieur dans des bassins de type claires en marais salés en raison des taux de sédimentation potentiellement élevés.

3.2. Devenir de la matière organique

3.2.1. Généralités dans le continuum terre-mer

Le gradient de distribution de la MO le long des cours d'eau, depuis l'amont jusqu'à l'embouchure des rivières, déclenche une série de réponses des communautés biologiques tant dans la structure que dans les fonctions de celles-ci, entraînant un continuum d'ajustements biotiques pour s'adapter aux apports terrigènes (Vannote et al., 1980 ; Artifon et al., 2019). Les zones humides sous influence marine, comme les marais salés, peuvent également dépendre des gradients de transformation de la MO depuis ces sources jusqu'à son arrivée dans le marais (notamment bassin de type claire dans ce travail). Cela dépendra de leur proximité à la côte et du temps de résidence des masses d'eau, dépendant donc des marées.

Une fois que la matière pénètre dans une zone humide, elle peut être soit stockée, soit modifiée par une action chimique et/ou biologique, ou enfin être évacuée par des flux d'eau ou d'air. La Figure 1.16 présente un modèle générique des différents flux auxquels la matière peut être contrainte une fois dans un système de type zone humide (Johnston, 1991).

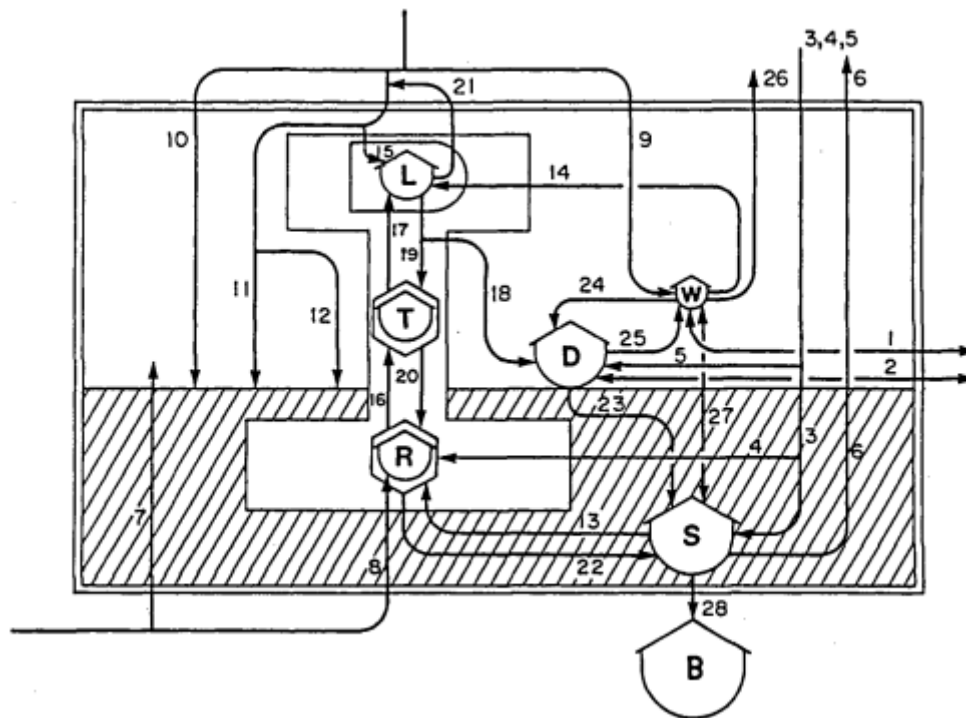


Figure 1. 16. Modèle général des principaux flux et des stocks permanents de matières dans les écosystèmes des zones humides. Les lettres correspondent aux stocks de matière permanents. L : pousses ou feuilles aériennes ; T : troncs et branches, plantes ligneuses ; R : racines et rhizomes ; W = matières dissoutes ou en suspension dans l'eau de surface ; D : litière ou détritits ; S : sédiments proches de la surface ; B : sédiments profonds sous la zone d'enracinement. Les chiffres correspondent aux flux de matière. 1, 2 : échanges de matières dissoutes et paniculées avec les eaux adjacentes ; 3-5 : fixation de l'azote dans les sédiments, la rhizosphère et la litière ; 6 = dénitrification ; 7, 8 : apports d'eaux souterraines aux eaux de surface et aux racines ; 9, 10 : dépôt atmosphérique dans l'eau et sur le sol ; 11, 12 : dépôt aqueux à partir de la canopée et de l'écoulement des tiges ; 13 : absorption par les racines ; 14, 15 : absorption foliaire à partir des eaux de surface et des précipitations ; 16 : translocation des racines vers les troncs et les tiges ; 17 : translocation des troncs et des tiges vers les feuilles ; 18 : chute de la litière ; 19, 20 : réadsorption des matières des feuilles vers les racines et les rhizomes en passant par les troncs et les tiges ; 21 : lessivage des feuilles ; 22 : mort ou envasement des racines ; 23 : incorporation de la litière dans les sédiments ; 24, 25 : absorption et libération de la litière en décomposition ; 26 : volatilisation de l'ammoniac ; 27 : échange sédiments-eau ; 28 : enfouissement à long terme dans les sédiments, sorties vers les eaux souterraines.). Issu de Johnston (1991), d'après Nixon et Lee (1986).

3.2.2. Dépôt de la matière organique

Dans un système aquatique, le dépôt de particules (organiques et minérales) forme la couche sédimentaire sous-jacente. Ce dépôt dépend de la gravité, de la taille des particules, de leur densité, de leur forme mais également de la physique de la masse d'eau comme sa densité et sa vitesse d'écoulement (Shields, 1936 ; Hjulström, 1939 ; Rust, 1982). Bien qu'il puisse y avoir un certain remaniement des sédiments en raison des mouvements hydrauliques (comme l'activité fluviale dans

les zones humides des plaines d'inondation ou le balancement des marées et action des vagues en zone côtière), ou encore de la remise en suspension par le vent en zones lacustres (Carper et Buchmann, 1984), la sédimentation est un mécanisme relativement irréversible (Boto et al., 1979). La réversibilité ou irréversibilité de ce phénomène conditionne les systèmes en érosion ou en engraissement.

De par leur faible hydrodynamisme et leur position en aval des bassins versants drainant une importante quantité de matière via les cours d'eau, les canaux des marais endigués sont des zones à fort dépôt et stockage de sédiment fin (de l'ordre de la dizaine de μm comme les limons). A courte échelle de temps, cela pourrait représenter une des différences majeures avec les milieux plus profonds, où les flux de matière depuis la colonne d'eau vers le compartiment sédimentaire y sont moins importants. Par la suite, ce chapitre se focalisera sur la régénération de nutriments et les processus de minéralisation uniquement dans le compartiment sédimentaire.

3.2.3. Minéralisation de la MO dans le sédiment

i. Diagenèse précoce

L'accumulation de la MO est dynamique dans l'espace et le temps. Elle dépend des boucles de rétroactions entre les processus biotiques et abiotiques, se déplaçant et s'adaptant face à des conditions environnementales changeantes (Elmore et al., 2016). Si la diagenèse est définie comme l'ensemble des processus physiques, chimiques et biochimiques qui affectent le sédiment depuis sa déposition jusqu'à sa transformation en roches sédimentaires, la diagenèse précoce s'attarde uniquement sur les processus biogéochimiques rapides qui se produisent dans les premiers décimètres d'enfouissement du sédiment (Bernier, 1980). Les processus de minéralisation en sont ainsi les processus majoritaires et dépendent de la quantité et de la qualité des apports de MO (Findley et al., 2009). Cette dépendance ne sera cependant pas considérée dans cette synthèse.

ii. Généralités sur les métabolismes énergétiques

Les cellules utilisent l'énergie chimique des composés organiques ou inorganiques pour les fonctions cellulaires qui est nécessaire pour la croissance, la division, la synthèse de macromolécules, le transport de solutés à travers la membrane cellulaire, la sécrétion d'exoenzymes ou d'exopolymères ou encore le mouvement (Jorgensen, 2006). Les grands types de métabolismes énergétiques (avec les organismes représentatifs) sont présentés en Tableau 1.1. Dans le cas de la dégradation de la MO, il s'agit de la respiration ou d'hétérotrophie. L'ATP, molécule clé des fonctions citées ci-dessus, est

générée via le gradient de protons au travers la membrane cytoplasmique des cellules (force proton motrice), lui-même généré par les processus de minéralisation de la MO (Jorgensen, 2006).

Tableau 1. 1. Principaux types de métabolismes énergétiques. Issu de Jorgensen (2006).

Metabolism		Energy source	Carbon source	Electron donor	Organisms
Photoautotroph		Light	CO ₂	H ₂ O	Green plants, algae, cyanobacteria
				H ₂ S, S ⁰ , Fe ²⁺	Purple and green sulfur bact. (<i>Chromatium</i> , <i>Chlorobium</i>), Cyanobacteria
Photoheterotroph			Org. C ± CO ₂		Purple and green non-sulfur bact. (<i>Rhodospirillum</i> , <i>Chloroflexus</i>)
Chemo-lithotroph	Chemolitho-autotroph	Oxidation of inorganic compounds	CO ₂	H ₂ S, S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻ , FeS ₂	<u>Aerobic:</u> Colorless sulfur bact. (<i>Thiobacillus</i> , <i>Beggiatoa</i>)
				NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻	Nitrifying bact. (<i>Thiobacillus</i> , <i>Nitrobacter</i>)
	H ₂ Fe ²⁺ , Mn ²⁺			Hydrogen bact. (<i>Hydrogenomonas</i>) Iron bact. (<i>Ferrobacillus</i> , <i>Shewanella</i>)	
	Mixotroph		CO ₂ or Org. C	H ₂ + SO ₄ ²⁻ H ₂ S/S ⁰ /S ₂ O ₃ ²⁻ + NO ₃ ⁻	<u>Anaerobic:</u> Some sulfate reducing bact. (<i>Desulfovibrio</i> spp.) Denitrifying sulfur bact. (<i>Thiobac. denitrificans</i>) Nitrate reducing sulfur bacteria (<i>Thiomargarita</i>)
	Chemolitho-heterotroph		Org. C	H ₂ + CO ₂ → CH ₄ H ₂ + CO ₂ → acetate	Methanogenic archaea Acetogenic bact.
Heterotroph (=chemoorganotroph)		Oxidation of organic compounds	Org. C (max. 30% CO ₂)	Org. C	<u>Aerobic:</u> Animals, fungi, many bacteria <u>Anaerobic:</u> Denitrifying bacteria Mn- or Fe-reducing bacteria Sulfate reducing bacteria Fermenting bacteria
			Org. C ₁ (30-90% CO ₂)	CH ₄ + O ₂ CH ₄ + SO ₄ ²⁻	Methane oxidizing bacteria Methane oxidizing archæa

Dans les sédiments, la minéralisation de la MO est principalement réalisée par les communautés microbiennes en dérivant l'énergie par transfert d'électrons (réactions d'oxydo-réduction) depuis un donneur d'électron externe vers un accepteur d'électron externe. Si la plupart des processus de respiration (aérobie ou anaérobie) dans les zones humides dépendent du carbone organique comme donneur d'électron (métabolisme hétérotrophe ou chimioorganotrophe), il existe une diversité d'accepteurs (oxydants). Les oxydants sont utilisés préférentiellement et séquentiellement par les différentes communautés bactériennes pour oxyder la MO selon un gradient vertical (Froelich et al., 1979 ; Aller, 2004), dépendant de l'énergie libre fournie par la réaction de respiration (ΔG° ; Tableau 1.2). Ainsi, par ordre de pouvoir oxydant, il est retrouvé l'O₂ (respiration aérobie), NO₃⁻

(dénitrification), Mn(IV) (réduction des oxydes de manganèse), Fe(III) (réduction des oxydes de fer), SO_4^{2-} (réduction des sulfates) et CO_2 (méthanogénèse).

Tableau 1. 2. Voies d'oxydation de la matière organique et leurs rendements énergétiques (ΔG^0 , enthalpie libre à l'état standard, par mole de carbone organique). Valeurs de ΔG^0 selon Thauer et al. (1977), Fenchel et al. (1998) et Conrad et al. (1986).

Pathway and stoichiometry of reaction	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)
Oxic respiration:	
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-479
Denitrification:	
$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-453
Mn(IV) reduction:	
$\text{CH}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-349
Fe(III) reduction:	
$\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-114
Sulfate reduction:	
$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	-77
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-152
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-41
Methane production:	
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-136
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-28
Acetogenesis:	
$4\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-105
Fermentation:	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+$	10
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2 + \text{H}^+$	77

Il est à noter que même si le stock de carbone organique est suffisant pour réduire certains accepteurs terminaux d'électrons comme Fe(III), Mn(IV), SO_4^{2-} , son oxydation peut être cinétiquement limitée par les processus de réoxydation (biotiques comme abiotiques, métabolisme chimolithotrophe par exemple) des produits de minéralisation qui consomment eux aussi du pouvoir oxydant (Herzprung et al., 2010). De plus, le carbone limite souvent la respiration microbienne car la demande des donneurs d'électrons dépasse l'offre. Cela est vrai même dans les sols organiques, où la plupart du carbone organique est récalcitrant du point de vue de la respiration anaérobie (Megonigal et Neubauer, 2009).

iii. *Notion de transport et réaction pour l'étude de la diagenèse précoce*

La composition de l'eau interstitielle (EI) est un bon indicateur des processus chimiques ou biologiques (respiration) cités ci-dessus impliqués dans la libération des nutriments dans les systèmes aquatiques (Herzprung et al., 2010). L'étude de la diagenèse précoce nécessite l'exploitation des réactions mentionnées ci-dessus (Tableau 1.2) et plus particulièrement de leurs produits. La diagenèse précoce met en avant l'interaction entre processus fondamentaux affectant la matière que sont les processus de réaction chimique et de transport. Ces processus peuvent être interprétés par visionnage des profils des espèces dissoutes ou particulières dans les sédiments. La forme (changement de gradient de concentration) de ces profils renseigne sur trois processus fondamentaux que sont : la consommation de réactifs ; la libération (production ou mobilisation) de substances de la phase solide dans les EI ; et le transport par diffusion de substances dissoutes dans les EI et à travers l'interface eau/sédiment. Ce dernier processus est dicté par la première loi de Fick comme :

$$F = -\phi D_s (dC/dz)$$

Avec F le flux, ϕ la porosité du sédiment, D_s le coefficient de diffusion dans le sédiment, C la concentration de l'élément et z la profondeur de calcul.

Ces processus de transport (diffusion) et de réaction sont présentés en Figure 1.17. Un profil droit (Figure 1.17 a) n'indiquera aucune réaction (la dérivée est constante et la dérivée secondaire est nulle). Une forme concave du profil (cf. Figure 1.17 b, c) signifie l'appauvrissement d'une substance (la dérivée seconde est négative), une forme convexe (Figure 1.17 d, e) décrit le rejet d'une substance dans l'eau interstitielle (la dérivée seconde est positive) (Schulz, 2006).

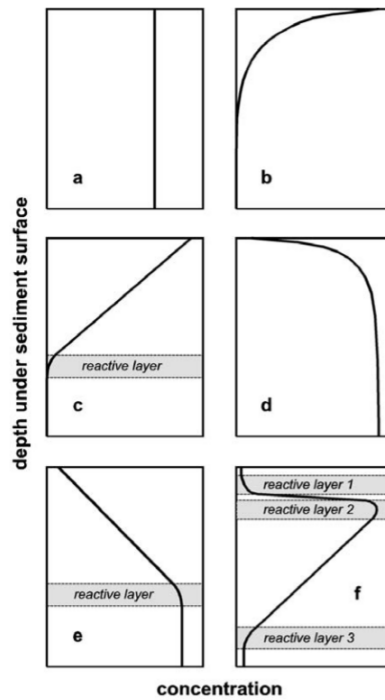


Figure 1. 17. Principales formes de profils de concentrations potentiellement mesurées dans les eaux interstitielles. a : substance non réactive ; b : substance consommée dans les couches supérieures du sédiment ; c : substance consommée dans une couche réactive spécifique ; d : substance libérée (mobilisée) dans les couches supérieures du sédiment ; e : substance libérée dans une couche réactive spécifiques ; f : substance libérée à une profondeur discrète (couche réactive 2) et qui, à deux autres profondeurs (couches réactives 1 et 3), est éliminée de l'eau de porosité par consommation. Issu de Schulz (2006).

iv. *Processus théoriques de minéralisation de la matière organique dans le sédiment ou réactions primaires de la diagenèse précoce*

- Respiration aérobie

En présence d'O₂, la respiration aérobie produit plus d'énergie libre que la respiration anaérobie et est moins dépendante des interactions chimiques très contraignantes entre les microorganismes. Elle dépend de la pénétration d'O₂ dans le sédiment. Sa diffusion verticale (orientée vers la profondeur) se limite généralement à quelques millimètres dans les sols saturés. Dans les systèmes semi fermés comme les marais (doux et salés) endigués, la profondeur de pénétration de l'O₂ peut varier au cours des saisons dû au faible renouvellement d'eau et au sédiment toujours immergé, à l'inverse des maraistidaux où la profondeur de pénétration est plutôt constante (Mégonigal et Schlesinger, 2002). En effet, la saturation en oxygène de l'eau sus jacente dépend de la compétition entre le transport et les réactions chimiques. En milieu stagnant, seule la diffusion permet de maintenir l'oxygénation de l'eau et du sédiment.

Aux interfaces aérobies-anaérobies, les formes réduites des éléments sont oxydées par l'O₂, régénérant des formes oxydées (comme les oxydes métalliques ou nitrite et nitrate) qui peuvent servir de substrat aux processus de respiration anaérobie (Mégonigal et Neubauer, 2009). Dans les sédiments des milieux aquatiques ou côtiers, l'oxygène présent dans la fine couche superficielle de sédiment est souvent insuffisant pour minéraliser la totalité de la MO. Les processus anaérobies doivent donc être ainsi considérés. Ce travail se focalisera par la suite sur ces processus.

- Respirations anaérobies

- Dénitrification

Lorsque l'O₂ devient insuffisant, le nitrate est utilisé comme accepteur terminal d'électrons pour la minéralisation de la MO. Il provient soit de la colonne d'eau (diffusion dans les couches superficielles de sédiment) soit de l'oxydation de NH₄⁺, produit de la minéralisation oxiqye et anoxyqye. La dénitrification est l'une des voies majeures pour l'élimination de l'azote dans les zones humides. Contrairement aux mécanismes de stockage des nutriments, la dénitrification exporte en fin de compte l'azote du système de la zone humide vers l'atmosphère, via N₂ (Johnston, 1991). Ces taux augmentent avec les concentrations croissantes en NO₃⁻ disponibles (Nedwell et al., 1999). Les marais situés dans des bassins versants anthropisés peuvent être exposés à des concentrations élevées en NO₃⁻. Dans ce genre d'environnements, les sédiments présentent des concentrations en NO₃⁻ pouvant avoisiner plusieurs dizaines de µM. La dénitrification peut ainsi contribuer jusqu'à 10 % de la minéralisation anaérobie du carbone (Weston et al., 2006). Dans certains marais salés tidaux, la dénitrification serait responsable de 30% de l'élimination des apports de N (Merrill, 1999 ; Malone et al., 2003). Il a été montré une efficacité plus faible en marais doux tidaux, avec des taux d'élimination de N total de moins de 5% (Academy, 1998 ; Merrill, 1999).

- Réduction des oxydes de manganèse

Sous la zone de dénitrification, les oxydes de Mn (III, IV) sont utilisés comme accepteurs terminaux. Ils sont présents dans la phase solide du sédiment. Le Mn (II), produit de cette respiration, peut diffuser au niveau de la couche oxiqye et réalimenter le stock de Mn (III,IV) en précipitant. Bien que théoriquement thermodynamiquement favorisé par rapport à la respiration des oxydes de fer, ce processus a reçu moins d'attention que la respiration de ces derniers (ci-dessous) du fait des concentrations en Mn (III, IV) généralement beaucoup plus faibles que celles de Fe (III) dans les sols

(Neubauer et al., 2005b). Il a cependant été montré que la réduction de Mn (III, IV) pouvait être plus importante que celle de Fe (III) dans certains marais doux tidaux (Ma et al., 2008).

– Réduction des oxydes de fer

Sous la zone de respiration des oxydes de manganèse, les oxydes de Fer (III) peuvent être réduits, libérant du Fe (II) vers l'eau interstitielle qui, diffusant en partie vers les couches supérieures, pourra être réoxydé au contact de divers oxydants tels que MnO_2 , NO_3^- et O_2 . De la même manière que pour le manganèse, la précipitation des phases oxydées du fer permet son recyclage dans le sédiment. Il a été montré que le Fe (III) pouvait être l'accepteur d'électrons dominant dans les sols minéraux anaérobies (Roden et Wetzel, 1996 ; Megonigal et al., 2004). Des études ont montré que sa contribution pour la minéralisation de la MO pouvait atteindre jusqu'à 80% dans les sols de marais tidaux (van der Nat et Middelburg, 1998a). Il peut être noté que ce processus semble favorisé en présence de plantes, dont le système racinaire permet la réoxydation de Fe(II) et donc la réalimentation en Fe(III) (Weiss et al., 2004, 2005; Neubauer et al., 2007, 2008). La respiration de Fe(III) a pour conséquence la désorption de P (voir ci-dessous les conditions de formation de Fe(III)-P) et sa libération dans les EI (Froelich et al., 1982 ; Ruttenberg et Berner, 1993 ; Slomp et al., 1996).

– Sulfatoréduction

Dans la continuité des successions théoriques d'accepteurs d'électrons pour la minéralisation de la MO, viennent les sulfates et le processus de sulfatoréduction. Les sulfures (S(-II)) produits interagissent avec les métaux réduits comme le fer pour former de nombreuses phases particulières de sulfures de fer dont la plus stable serait la pyrite (FeS_2). Si l'on considère généralement la faible demande en sulfate pour l'oxydation de la MO en eau douce (Feng et al., 2014) en raison des concentrations $< 1\text{mM}$, la sulfatoréduction peut se produire à un taux équivalent à celui du milieu marin en raison du recyclage rapide du soufre et de la régénération oxydative de SO_4^{2-} (Vile et al., 2003a), ou bien lorsque des pics de pollution en SO_4^{2-} se présentent (Lamers et al., 2002). Ceci peut être notamment le cas dans les marais doux desséchés connectés à la mer. De plus, si l'élimination rapide de N dans les sédiments des zones humides d'eau douce dépend des concentrations en NO_3^- , l'élimination de S dépend moins de la quantité de SO_4^{2-} (Whitmire et Hamilton, 2005), ce qui conduit à considérer la sulfatoréduction même dans les systèmes d'eau douce. Il peut être noté que la sulfatoréduction peut inhiber, dans les sédiments fortement réduits des milieux marins ou côtiers notamment, la dénitrification par la génération de sulfures (Gardner et McCarthy, 2009). Ces derniers

font office de donneurs d'électrons à la place de la MO (dénitrification couplée à l'oxydation de sulfures) (Hulth et al., 1999).

– Méthanogénèse

Enfin, la dernière étape de l'échelle des accepteurs d'électrons de la diagenèse précoce concerne la méthanogénèse, dans les couches les plus profondes de sédiment. Ce métabolisme regroupe un ensemble de processus produisant du méthane. Il s'agit de processus métaboliques à très faible rendement énergétique dont font partie les fermentations et qui peuvent également produire de l'acide acétique.

Parmi les accepteurs d'électrons de ces réactions, les substances humiques constituent la classe la plus récente d'accepteurs d'électrons terminaux identifiée dans les substrats anaérobies (Nevin et Lovley, 2000). La réduction de ces acides fut notamment supposée depuis l'observation dans certaines expérimentations que la quantité de CO₂ et de CH₄ produite dans des incubations de sols anaérobies dépassait souvent de loin la somme des contributions de la dénitrification, de la réduction des métaux et de la réduction des sulfates (Neubauer et al., 2005b ; Keller et Bridgham, 2007).

- Alcalinité et témoins de minéralisation anaérobie

L'alcalinité (alc) est la capacité de neutralisation des acides, et correspond à la somme des bases par rapport à l'état de référence acide carbonique (H₂CO₃) et eau (H₂O). Elle est souvent utilisée en biogéochimie et peut témoigner des processus de minéralisation anaérobie de la MO. En effet, ses variations incluent les produits de minéralisation à commencer par le bicarbonate, et a été défini par Morel (1983) comme suit :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\sum\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Ainsi, les processus de minéralisation anaérobie ont tendance à faire augmenter l'alcalinité par génération de leur produits et consommation de protons H⁺. Il peut toutefois être noté que les formes $[\sum\text{NH}_3]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$, $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont parfois négligés comparés à $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$, notamment dans les systèmes marins dominés par la dissolution des carbonates (Groleau et al., 2000). Dans ces conditions, les variations de l'alcalinité suite aux processus de minéralisation de la MO seront moins ou pas visible, en n'en sera donc pas un bon témoin. De plus, la génération d'alcalinité en milieu marin semble majoritairement causée par les processus de sulfatoréduction et la génération de bicarbonate (Berner et al., 1980 ; Mucci et al., 2000). Les concentrations en sulfates

plus faibles des systèmes d'eau douce laisse penser à des contributions différentes pour la production d'alcalinité.

v. *Profils sédimentaires, méthode d'interprétation*

Les réactions d'oxydo-réductions (minéralisation de la MO) se produisant dans les EI du sédiment, ces processus de minéralisation sont visibles spatio-temporellement en regardant l'évolution des concentrations de leurs réactifs et de leurs produits. Si la distribution théorique des accepteurs d'électrons dans le sédiment, ainsi que leurs produits (front redox) peuvent être schématiquement représentés comme en Figure 1.18, la connaissance dans l'interprétation des profils sédimentaires est indispensable pour l'exploration de ces processus de minéralisation, dont les successions théoriques peuvent être perturbées.

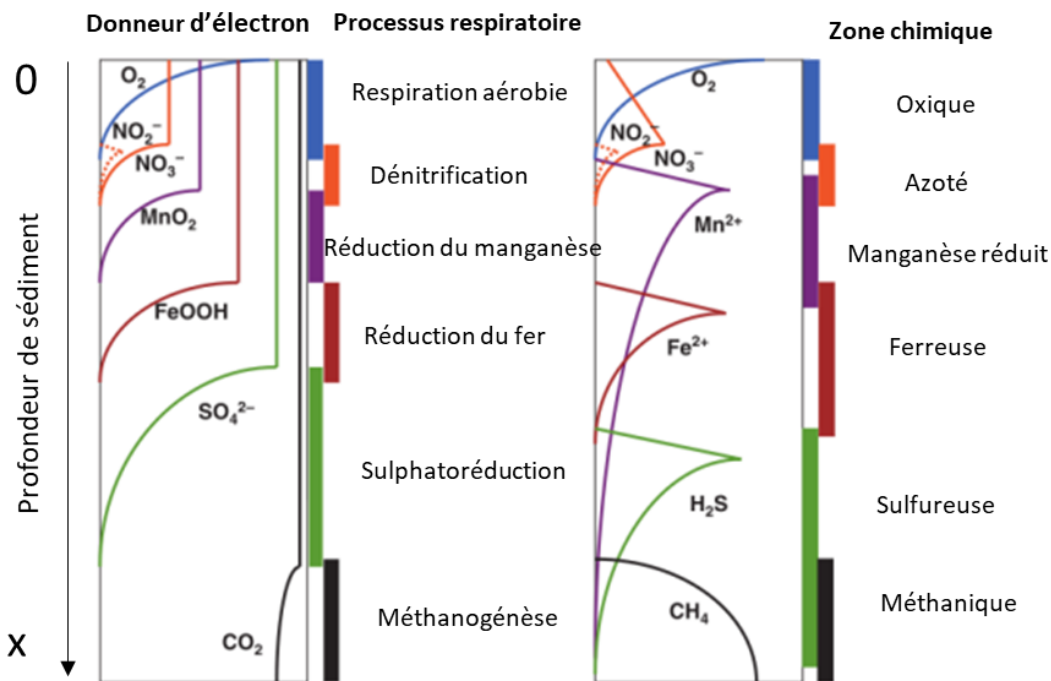


Figure 1. 18. Résumé des différentes zones chimiques dans le sédiment en fonction des accepteurs d'électrons qui participent à la reminéralisation microbienne de la matière organique. Issu de Canfield et Thamdrup (2009).

L'utilisation des divers oxydants pour la minéralisation dépend de leur disponibilité dans le sédiment et du métabolisme des microorganismes présents. De plus, la décomposition anaérobie de la matière organique nécessite la présence d'un consortium de microorganismes, généralement de bactéries mutualistes (Fenchel et al., 1998) (à la différence des bactéries aérobies qui ont la capacité de réaliser une minéralisation complète (Kristensen et Holmer, 2001)). Ces deux derniers points impliquent

l'importance d'interpréter la forme de profils d'un maximum d'espèces chimiques afin d'explorer les processus de minéralisation présents dans un système, d'autant plus que les observations *in situ* des successions temporelles de ces processus restent peu documentées (Thibault de Chanvalon et al., 2016).

En effet, certains travaux mettent en évidence la non réelle hiérarchie dans les processus de minéralisation avec la présence simultanée de certains réducteurs, comme ceux du fer et du sulfate par exemple. Ceci peut causer une co-occurrence des processus de minéralisation respectifs (Bethke et al., 2011 ; Ma et al., 2017). De plus, la polyvalence dans les métabolismes de nombreuses bactéries peut conduire à ce que plusieurs processus de minéralisation se produisent dans une même couche sédimentaire (Brandes et Devol, 1995). A noter que si une substance est impliquée dans deux réactions qui ont lieu à la même profondeur, à savoir libérée par l'une et consommée par l'autre, aucune des deux réactions participantes n'apparaîtra dans le profil de concentration.

Tous les processus cités ci-dessus libèrent de la matière minérale potentiellement biodisponible pour les microorganismes du sédiment et de la colonne d'eau dans les proportions établis par Redfield (1958) (Froelich, 1979). Cependant, les processus de diagenèse précoce mènent à considérer les processus secondaires liés aux interactions entre produits de cette minéralisation et pouvant contrecarrer à leur biodisponibilité. Ceci est d'un intérêt tout particulier lors de l'étude des cycles de l'azote, du phosphore, du fer ou encore du soufre.

Les parties 1, 2 et 3 permettront d'appréhender, dans un contexte environnemental bien précis que sont les marais de Charente-Maritime, les grands concepts à la fois biologiques contrôlant la production primaire phytoplanctonique et géochimiques des sédiments superficiels pour la minéralisation de la matière organique dans les environnements aquatiques et marin suivis dans le cadre de ce travail. Afin de faire le lien entre ces deux compartiments (et notamment la rétroaction des processus biogéochimiques sur la dynamique des producteurs primaires de la colonne d'eau), il reste à aborder les mécanismes biogéochimiques à l'interface eau-sédiment conditionnant le transfert d'espèces d'intérêts (produits de la minéralisation de la MO), du compartiment sédimentaire vers la colonne d'eau (et inversement).

4. Couplage benthos-pelagos

4.1. Définition du couplage benthos-pelagos

La notion de connectivité des compartiments benthiques et pélagiques, au travers de leurs processus biotiques et/ou abiotiques respectifs, n'est pas nouvelle. L'une des premières études sur ce couplage a souligné la liaison de ces deux compartiments au travers les flux de carbone (Hargrave, 1973). Depuis cette étude, les notions de couplage benthos-pelagos ou pelagos-benthos ont émergé. La position des termes fait allusion à la composante motrice et à la direction du couplage (Renaud et al., 2008). Ainsi, la notion de couplage benthos-pelagos indiquera plutôt l'influence du compartiment benthique sur le pélagique et la notion de couplage pelagos-benthos l'influence du compartiment pélagique sur le benthos. Le couplage benthos-pelagos est parfois qualifié « d'ascendant », et le pelagos-benthos de « descendant » (par exemple, Smith et al., 2006).

Ces notions couvrent un large champ d'applications dans divers environnements. Elles couvrent par exemple la régulation du flux de particules au travers les organismes benthiques (Graf et Rosenberg, 1997 ; Mercuri et al., 2008 ; Tatián et al., 2008), ou encore le lien entre l'abondance/diversité du plancton et la libération de larves méroplanctoniques (Bowden, 2005 ; Schnack-Schiel et Isla, 2005 ; Kirby et al., 2007). La notion de couplage benthos-pelagos peut également faire intervenir les producteurs primaires et le recyclage de nutriments. Cela peut être le cas dans des études sur l'effet de la resuspension de biofilm microphytobenthique sur la dynamique trophique des vasières intertidales en baie de Marennes Oléron (Saint Béat et al., 2014), ou encore l'augmentation de la production primaire par l'exportation de nutriments provenant des processus de reminéralisation et de consommation/excrétion des communautés pélagiques (Doering, 1989 ; Smith et al., 2006 ; Schmidt et al., 2011). Ces rétroactions peuvent aussi réguler les caractéristiques chimiques de la colonne d'eau (Doering, 1989 ; Sedwick et al., 2000 ; Tatián et al., 2008).

Dans ce travail de thèse, un focus particulier est porté sur l'impact de la régénération, dans le compartiment sédimentaire, de nutriments sur le développement du phytoplancton. Quelques études tentent d'aborder ce potentiel impact du relargage de nutriments depuis le sédiment dans la colonne d'eau et son effet sur le phytoplancton en milieu marin ou lacustre (Fisher et al., 1982 ; Kemp et Boyton, 1984 ; Kelly et al., 1985 ; Cowan et Boynton, 1996 ; Dale et Prego 2002 ; Welch et Cooke 2005 ; Liu et al., 2016 ; Ni et al., 2019). Cependant peu d'études n'établissent, en l'état des connaissances actuelles, le lien direct et de façon mécanistique entre le recyclage/régénération benthique et la production phytoplanctonique par une description détaillée et de façon simultanée de la dynamique de ces deux processus.

L'applicabilité de cette problématique aux sites d'études que sont les marais charentais paraît tout à fait pertinente. La faible épaisseur de leur colonne d'eau et le faible hydrodynamisme en font des systèmes privilégiés par rapport aux lacs ou milieux côtiers pour l'étude du couplage benthos-pelagos. En effet, dans ce type d'environnement on peut supposer une plus faible inertie de la colonne d'eau sus jacente vis-à-vis des processus sédimentaires.

L'étude du couplage benthos-pelagos nécessite d'explorer les moyens de transport des éléments (et notamment des nutriments) au niveau de l'interface eau-sédiment.

4.2. Modes de transport des éléments dans le sédiment

4.2.1. Définitions des modes de transport des éléments dans le sédiment

En considérant les échanges de matières entre le sédiment et la colonne d'eau, il est nécessaire de prendre en compte leurs modes de transport. Dans un système sédimentaire, les éléments (et en particulier dans le cadre de ce travail les nutriments) peuvent se déplacer par quatre moyens : la diffusion, l'advection, la bioirrigation et la bioturbation (Figure 1.20).

i. La diffusion

La diffusion moléculaire consiste en la création de flux de matière dissoute imposée par un gradient de concentration entre deux compartiments sans déplacement des masses d'eau. Dans les sédiments, ces gradients sont notamment créés lors des processus de minéralisation de la MO (cf partie 3.). Elle est dictée par la première loi de Fick. La diffusion dépend de la spéciation chimique de l'élément considéré, de la température, de la force ionique et de la tortuosité (Li et Gregory, 1974 ; Boudreau, 1997 ; Schulz, 2006). La tortuosité tient compte de la non-linéarité du déplacement des espèces chimiques, à la différence de l'eau libre. En effet, les espèces doivent prendre des "déviation" autour de chaque particule de sédiment, dont le degré de déviation autour des particules de sédiment est présenté en Figure 1.19. La tortuosité peut être définie selon Boudreau (1997) comme :

$$\theta^2 = 1 - \ln(\Phi^2)$$

θ la tortuosité, et Φ la porosité du sédiment.

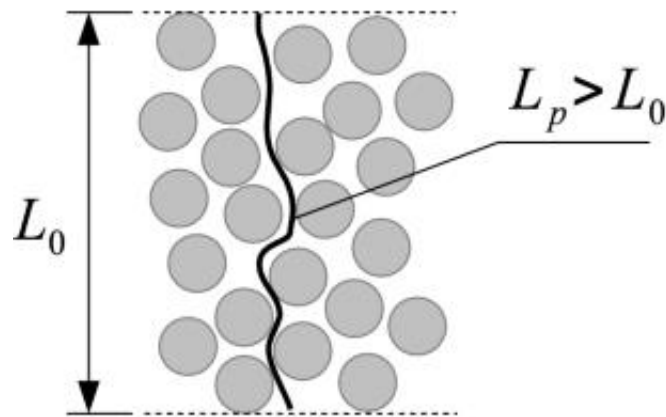


Figure 1. 19. La tortuosité dans le sédiment. La longueur réelle du chemin à l'intérieur des pores (L_p) est supérieure à l'épaisseur du milieu poreux (L_0). Issu de Sobieski et al. (2018).

ii. *L'advection*

L'advection est généralement le terme utilisé pour le déplacement de l'eau couplé à un gradient de pression (la notion de convection étant spécifique au transport dû à un gradient thermique, la turbulence par un mouvement chaotique du fluide). Dans l'eau, ce gradient de pression peut être causé par la présence de courants de fond chauds. Dans le sédiment, il peut être dû à la compaction du sédiment (causant un flux d'eau en direction de la surface du sédiment). L'advection peut également être considérée pour le déplacement des particules solides, généralement vers le bas, par sédimentation.

iii. *La bioirrigation*

La bioirrigation est le processus de ventilation par lequel les organismes vivants benthiques transportent l'eau de fond au travers leur habitat, comme les galeries ou les terriers. Ce principe recoupe en partie l'advection, lorsque les perméabilités sont influencées par les structures biogènes lacunaires.

iv. *La bioturbation*

Enfin, la bioturbation se réfère au réarrangement spatial des particules de sédiments par le mouvement des organismes benthiques. Ce réarrangement peut avoir lieu de manière continue dans les 15 premiers cm de sédiment (ex. Dicke, 1986 ; Aller, 1988, 1990, 1994).

Il peut être noté que les processus mentionnés ci-dessus peuvent être impactés par la remise en suspension des sédiments et à la courantologie des eaux de surface et à l'interface eau-sédiment. Dans

la suite de ce travail, seuls les processus de diffusion seront considérés pour le déplacement des nutriments et le calcul de flux au niveau de l'interface eau-sédiment (cf Chapitre 2 matériels et méthodes).

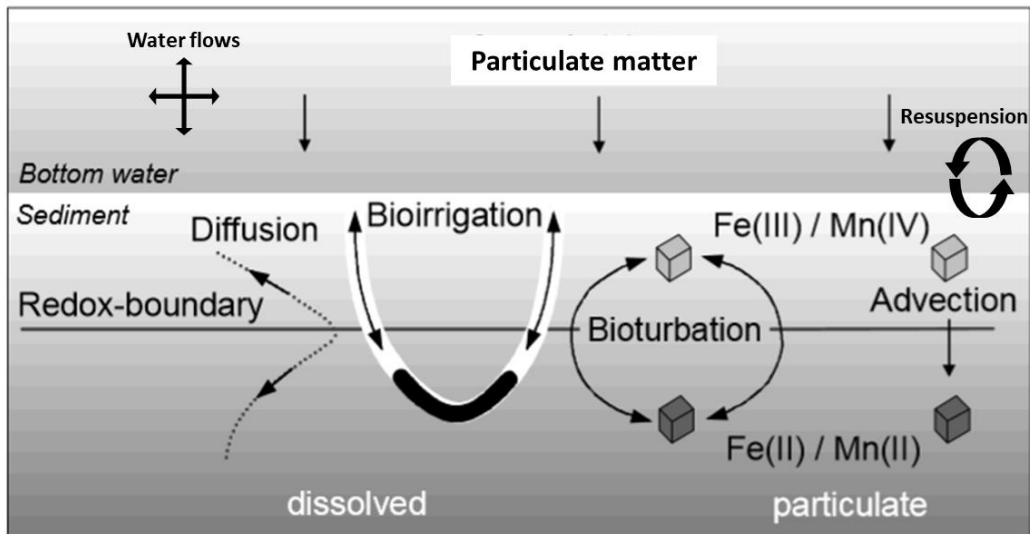


Figure 1. 20. Modes de transports dans le sédiment. Issu de Haese (2005).

4.2.2. Couche limite benthique (DBL)

L'utilisation du principe de diffusion pour le calcul de flux à l'interface eau-sédiment et l'étude du couplage benthos-pelagos présente cependant des limites à évoquer. Elle repose en effet sur le fait que les molécules se déplacent uniquement grâce au gradient de concentration. Cependant, les modes de transport dans la colonne d'eau et dans la fine couche d'eau située au-dessus de l'interface, appelée couche limite benthique ou DBL (pour Diffusive Boundary Layer), sont différents. Dans la colonne d'eau, le mouvement des éléments dépend du régime turbulent (transport advectif) tandis que dans la DBL, le transport par diffusion prédomine. Ces changements de régime sont apparents à l'approche d'une interface solide-eau imperméable comme la surface de sédiment (Figure 1.21). Le niveau à partir duquel le coefficient d'Eddy (E = régime turbulent) devient plus petit que le coefficient de diffusion (D) de l'espèce en question marque le début de la DBL. Son épaisseur (δ_e) est d'environ 0,5 mm mais peut varier selon les environnements. La DBL joue un rôle important dans les échanges de solutés à travers l'interface eau-sédiment (Jorgensen, 2001). Elle y joue un rôle de barrière en limitant d'une part les flux à l'interface eau-sédiment et par conséquent les taux de réactions pour les espèces chimiques y présentant un fort gradient. En considérant le principe de conservation de la masse et en prenant uniquement le gradient de concentration dans le sédiment, on s'affranchit de la DBL.

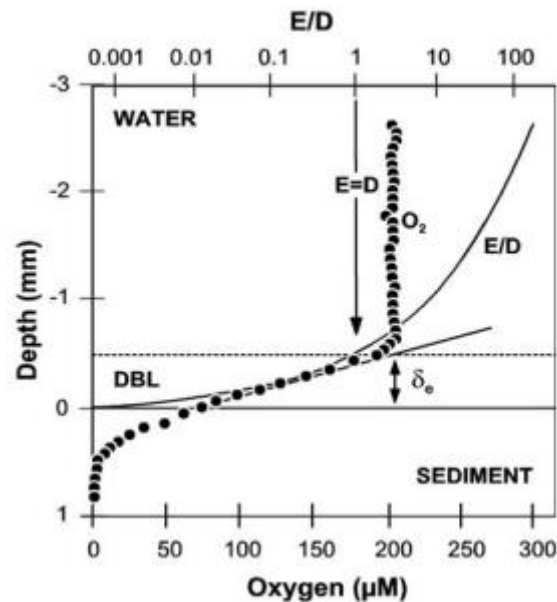


Figure 1. 21. Profil d'oxygène à haute résolution (10µm) (points noirs) à l'interface eau-sédiment. E/D (échelle logarithmique) représente le ratio entre le coefficient vertical d'Eddy E et le coefficient de diffusion moléculaire D. L'épaisseur de la DBL, δ_e , est 0,45 mm. Issu de Jørgensen (2006), données de Gundersen et al. (1995).

4.3. Contrôle de la mobilisation des nutriments dans le sédiment

4.3.1. Porosité et perméabilité

La faible perméabilité des sédiments fins (notamment à base de silts et d'argiles) peut limiter le transfert des composés dissous à travers les pores du sédiment à la fois par l'augmentation de la tortuosité et par les interactions de charge entre les particules minérales et organiques et les composés dissous souvent ioniques, cela résultant en une diminution du coefficient de diffusion de ces composés (cf loi de Fick ci-dessus ; Berner, 1980). Dans le cas de l' O_2 , de forts gradients sont généralement observés dans le premier cm de sédiments cohésifs (se dit d'un sédiment qui a tendance à former des agrégats liés à la présence de complexes organo-métalliques). En plus d'un fort pouvoir de minéralisation, cette couche oxygène présente un fort pouvoir oxydant sur les espèces réduites issues des divers processus de minéralisation tel que l'ammonium ou les sulfures (Revsbech et al., 1980 ; Reimers, 1987, Jørgensen et Des Marais, 1990), limitant ainsi leur flux vers la colonne d'eau. Ce genre de réactions constitue une partie des réactions dites secondaires induites des réactions diagenétiques primaires (voies de minéralisation de la MO). En figure 1.22 est présenté un exemple de couplage entre l' O_2 et le NO_3^- dans le sédiment, mettant en évidence le pouvoir oxydant de l' O_2 . Les sédiments plus perméables de type sableux permettent une meilleure pénétration de l' O_2 par diffusion et le transport d'autres oxydants par advection (Huettel et Rusch, 2000 ; Rasheed et al., 2003).

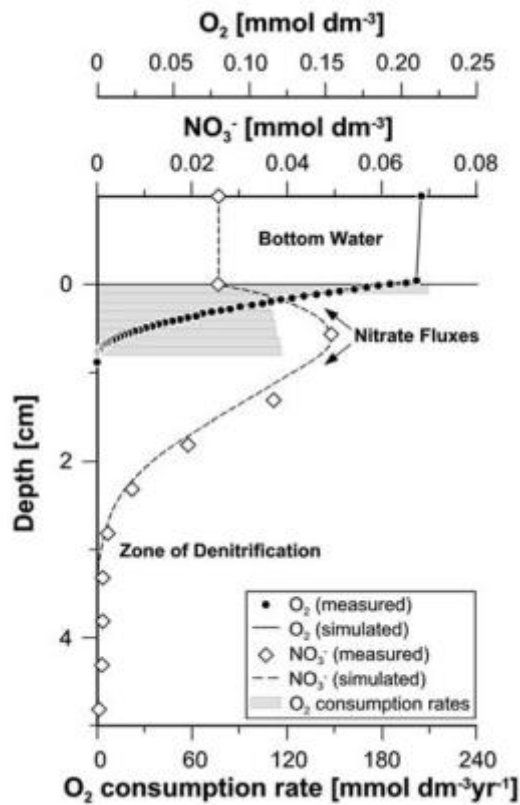


Figure 1. 22. Profils d'O₂ et de NO₃⁻ dans le sédiment. Entre 0 et 1 cm de profondeur, l'ammonium généré par les processus de minéralisation aérobie et anaérobie et réoxydé en NO₃⁻, provoquant un pic de production. Issu de Hensen et al. (1997).

4.3.2. Activités biotiques et apport d'oxydants

i. Effet du biomixing et de la bioirrigation

La biomixing (définie comme l'ensemble des perturbations sur l'eau et le sédiment induites par les organismes) et la bioirrigation ont une grande importance sur les processus de recyclage benthique de diagenèse précoce. Ils peuvent par exemple engendrer un déplacement des particules vers la surface en provoquant leur oxydation. Inversement cela peut induire un déplacement des composés organiques labiles vers la profondeur. Ce flux croisé vaut également pour les espèces dissoutes qui, oxydées, peuvent être transportées en profondeur. Ceci a pour conséquence la stimulation des activités de minéralisation dans les couches anoxiques du sédiment (Duport et al., 2006). Inversement, les espèces réduites peuvent être déplacées vers la surface et être à leur tour réoxydées. Tous ces déplacements favorisent une multiplicité de réactions secondaires en déplaçant les fronts redox, qui pourront générer de l'hétérogénéité latérale puis à terme l'effacement des gradients verticaux. Les

processus de biomixing et bioirrigation peuvent aussi induire des flux benthiques non diffusifs d'un ordre de grandeur supérieur aux flux diffusifs.

Les terriers permettent également d'augmenter la surface d'échanges entre le sédiment et la colonne d'eau (sédiment submergé) ou l'atmosphère (dans le cas des vasières intertidales par exemple), et ainsi de créer des micro-interfaces oxiques/anoxiques (Kristensen, 2000 ; Aller, 2001 ; Meysman et al., 2010). Il peut être noté que certains organismes comme les annélides polychètes peuvent sécréter du mucus labile le long des parois de ces terriers et ainsi stimuler l'activité de minéralisation via les microorganismes (Kristensen, 2000). La présence de racines de végétaux supérieurs peut également favoriser la pénétration de l'O₂ dans le sédiment et y favoriser la rétention de nutriments (Deborde et al., 2008).

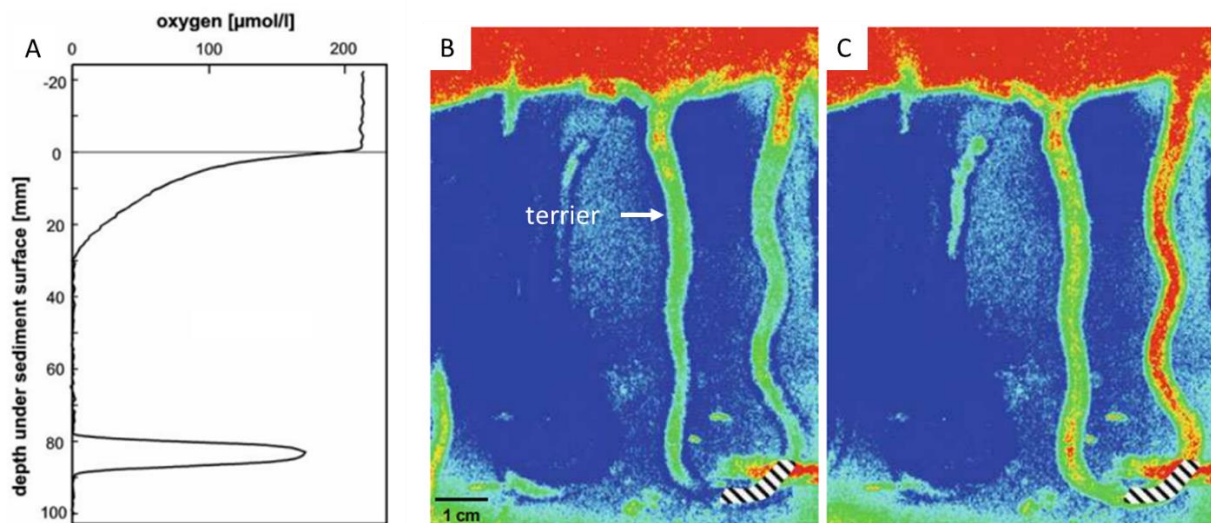


Figure 1. 23. Effet de la bioirrigation sur la pénétration d'O₂ dans le sédiment. A : Microprofil de O₂ dans le sédiment en présence de terriers, d'après Glud et al. (1994). B, C : exemples d'images optodes de la distribution de l'O₂ respectivement en périodes de faible et forte concentration d'O₂ dans le terrier. La couleur rouge correspond à une saturation en O₂, la couleur bleue au sédiment anoxique. Issu de Pischedda et al. (2012).

ii. Effet du phytobenthos

Si le phytobenthos (PB), en tant qu'organismes photosynthétiques, semble se développer majoritairement dans les 3-4 mm du sédiment (Garcia-Robledo et al., 2016), des travaux en eau douce ont mesuré de la Chla active au-delà de 6 cm de profondeur (Gerbersdorf et al., 2008). Sa présence peut influencer les processus géochimiques de plusieurs manières. Tout d'abord, le PB peut promouvoir certains processus de minéralisation en fournissant une source de carbone labile en zone anaérobie (Laverman et al., 2021). De plus, sa présence active permet de changer les concentrations d'O₂ à l'interface eau-sédiment (Figure 1.24). Ceci a pour conséquence de favoriser les processus

d'oxydation, comme la dégradation aérobie de la MO, mais également la régénération d'oxydes métalliques et notamment d'oxydes de fer (Sundback et Graneli, 1988) dont les enjeux majeurs vis à vis de la mobilisation de certains nutriments sont décrits ci-dessous. Enfin, cette présence de microalgues peut permettre de tamponner le relargage d'oxydants comme le NO_3^- dans la colonne d'eau, ce en les accumulant dans des vacuoles intracellulaires à des seuils pouvant dépasser ceux des EI (Garcia-Robledo et al., 2010 ; Kamp et al., 2015).

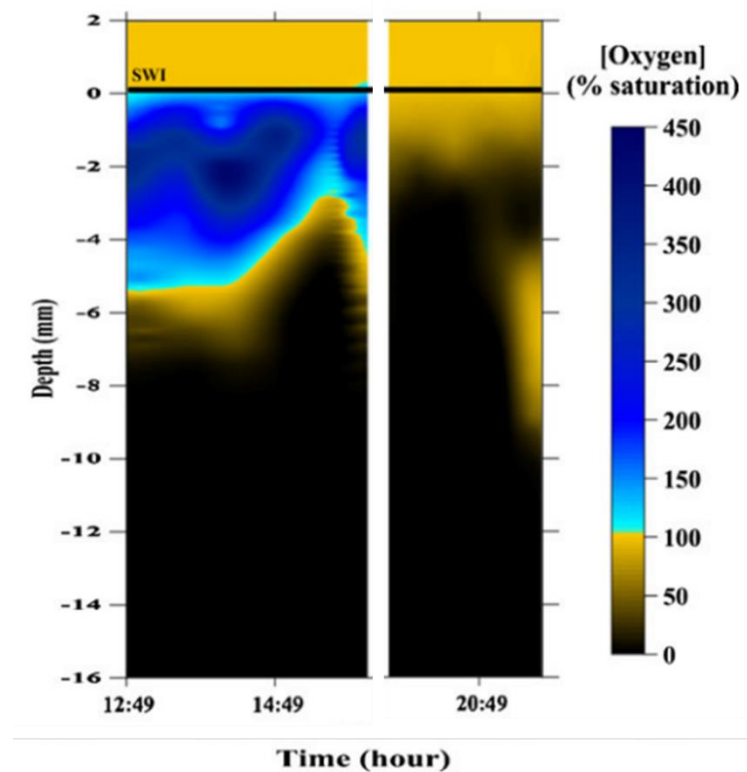


Figure 1. 24. Évolution temporelle de la distribution verticale de saturation en O_2 dans les sédiments à marée basse. D'après Delgard et al. (2012).

4.3.3. Cycles biogéochimiques benthiques de l'azote et du phosphore

Les processus diagenétiques génèrent des transformations chimiques induisant des gradients spatiaux et par conséquent du transport diffusif à l'intérieur du sédiment et à travers l'interface eau-sédiment. Les espèces dissoutes produites lors des processus microbiologiques de minéralisation de la MO à savoir la respiration aérobie, la dénitrification, la respiration des oxydes de manganèse et de fer ou encore la sulphatoréduction peuvent soit quitter le compartiment sédimentaire principalement par diffusion soit être impliqué dans des enchainements de processus d'oxydoréduction ou de complexation, limitant ainsi leur diffusion dans la colonne d'eau. Cette partie vise à aborder les dynamiques des nutriments essentiels aux producteurs primaires, à savoir l'azote (principalement sous forme de NH_4^+), le phosphore (principalement sous forme de PO_4^{3-}) et le silicium

(principalement sous la forme de SiO_4) afin d'appréhender les conditions de libération (biodisponibilité) dans la colonne d'eau ou de piégeage dans le sédiment.

i. Dynamique de l'azote à l'interface eau-sédiment

L'azote peut se trouver sous divers degrés d'oxydation dans l'environnement en passant de $-III$ (ammonium) à $+V$ (nitrate). Par conséquent, le cycle de l'azote comprend une diversité de processus chimiques (acido-basiques, redox) et métaboliques comme la nitrification en milieu aérobie, l'ammonification, la réduction des nitrates en ammonium (DNRA) ou encore l'oxydation anaérobie de l'ammonium (anammox).

La nitrification peut notamment permettre de réalimenter le processus de dénitrification en apportant du NO_3^- à partir de NH_4^+ (Gribsholt et al., 2005), bien que cette dernière puisse être majoritairement supportée par le NO_3^- de la colonne d'eau en milieu doux (Bowden et al., 1991 ; Neubauer et al., 2005a). La DNRA est un autre processus d'élimination de NO_3^- dans les systèmes aquatiques (mais maintient le N dans le système sous forme de NH_4^+), qui permet cependant d'alimenter le processus de nitrification en apportant du NH_4^+ comme substrat (Bowden, 1986 ; Neubauer et al., 2005 a). Ce processus peut être en compétition avec la dénitrification pour le NO_3^- . Mais à l'inverse de cette dernière, la DNRA est plutôt favorisée par la présence de sulfures (Giblin et al., 2013). La dynamique de l'N à l'interface eau-sédiment peut être schématiquement représenté en Figure 1.25.

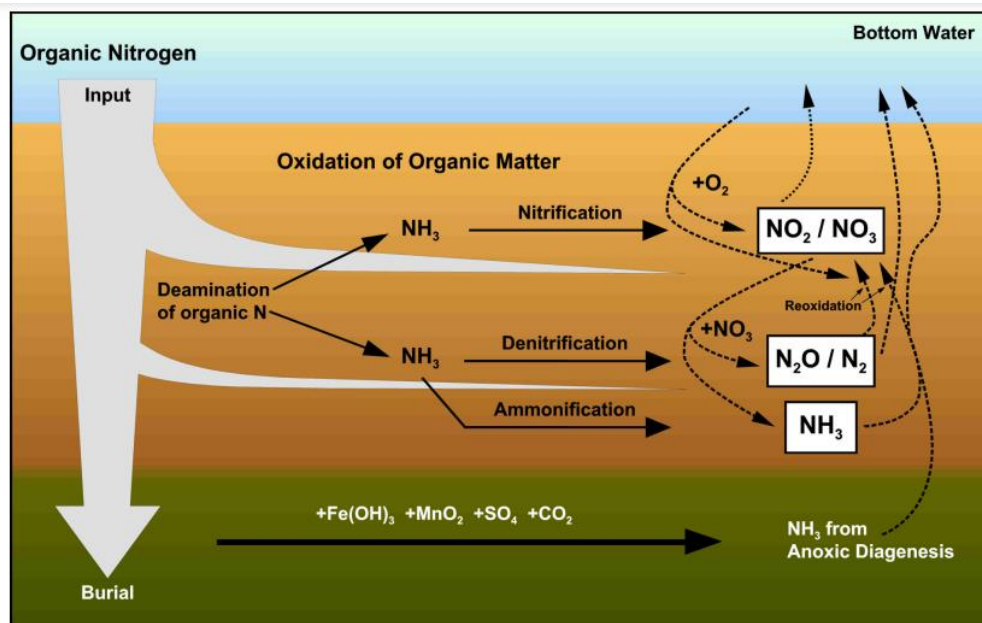


Figure 1. 25. Cycle de l'azote à l'interface sédiment eau. Les flèches noires représentent la dégradation de la matière organique, les flèches grises représentent l'azote particulaire organique et en pointillé la diffusion. Issu de Hensen et al. (2006).

En milieu anaérobie, le NO_3^- peut être impliqué dans des réactions d'oxydation. Parmi elles, l'anammox peut être significative dans les sédiments côtiers (Thamdrup et Dalsgaard, 2002 ; Trimmer et al., 2003), en utilisant l'oxygène du NO_2^- pour transformer le NH_4^+ en N_2 . Le NO_3^- peut également être impliqué dans l'oxydation des sulfures et en particulier le FeS (voir ci-dessous les conditions de formation), régénérant du SO_4^{2-} . Enfin, la dénitrification peut être couplée à la réoxydation des produits de la respiration des oxydes de fer et de manganèse, à savoir Fe^{2+} et Mn^{2+} , et ainsi contribuer au stock d'oxydes métalliques dans le sédiment.

ii. Cycle biogéochimique benthique du phosphore

Le phosphore est un composé principal de la MO en étant notamment un constituant majeur des acides nucléiques. Le phosphore se retrouve également dans la phase minérale dissoute (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) ou particulaire suite à sa forte interaction avec le calcium, le fer, le manganèse ou l'aluminium. Des phases cristallines comme l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) peuvent alors être formées.

Une fois mobilisé par les processus de minéralisation de la MO, le phosphore est principalement affecté par l'étroit couplage de son recyclage avec la géochimie des phases ferriques (Fe(III)) sensibles à l'oxydoréduction (Froelich et al., 1982 ; Ruttenberg et Berner, 1993 ; Slomp et al., 1996 ; 2002, 2004 ; Filippelli 1997, 2001 ; Schenau et de Lange, 2001). En effet, à la différence du cycle de l'azote, le cycle du phosphore présente des composantes minérales dissoutes et particulaires (Figure 1.26 A). Les orthophosphates sont régulés par les processus d'adsorption-désorption sur les particules organiques et minérales comme les hydroxydes de fer ou les carbonates de calcium (Golterman, 1995) (Slomp, 2011 ; Ruttenberg, 2014). La phase dissoute de P peut ne représenter qu'une part négligeable (<1%) du phosphore total en milieu côtier. Dans ce travail, il sera principalement abordé le lien entre les cycles de Fe et P.

L'oxydation du Fe(II) en Fe(III) peut conduire à la formation d'un "rideau de fer" d'oxyhydroxydes de fer qui adsorbent efficacement le phosphore dissous, ce qui entraîne la rétention de P dans les environnements aquatiques, et notamment ceux de type marais (Chambers et Odum, 1990). Ce rideau de fer peut être créé à partir de l'oxydation de Fe(II) par l' O_2 , le NO_3^- ou encore le MnO_2 . Il peut cependant être inhibé par la formation de complexes FeS. Cette complexation est favorisée en zone réductrice où la sulfatoréduction est importante comme dans les milieux marins ou côtiers (Fig 1.26 B).

En effet, le contrôle de la rétention ou de la libération de phosphore des sédiments réside dans sa capacité à se sorber sur les oxydes métalliques, en particulier ceux du fer. Dans les environnements salés, le Fe semble être moins disponible pour piéger le phosphore que dans l'eau douce. La formation

de FeS_x empêche la réoxydation du Fe(II) en Fe(III) et donc la formation de Fe-P solide. Ce processus rend le P davantage sujet à sa diffusion et à sa biodisponibilité dans la colonne d'eau (Caraco et al., 1989, 1990 ; Jensen et al., 1995). La formation de FeS pourrait même expliquer la limitation en N en milieux salés où la sulfatoréduction est le principal processus de minéralisation de la MO. Inversement, la faible implication du cycle du soufre en milieu doux pourrait favoriser le maintien de ce rideau de fer à l'interface eau-sédiment et limiter la diffusion de P dans la colonne d'eau.

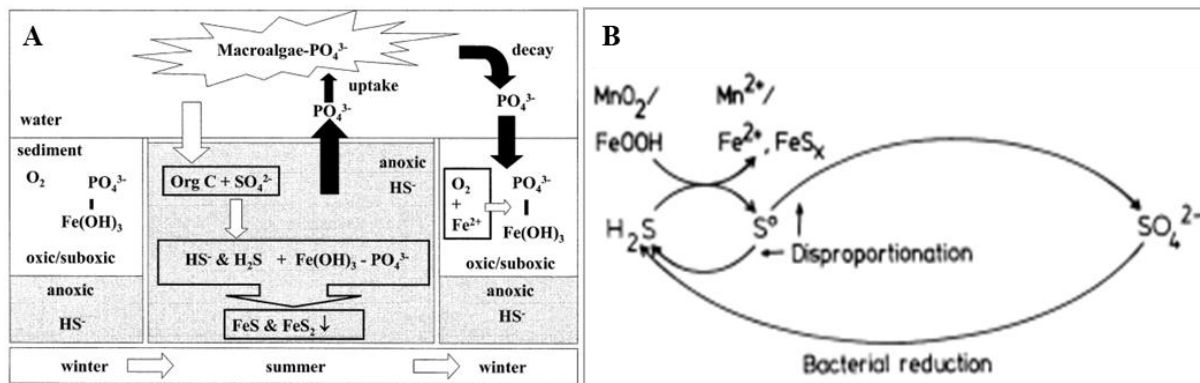


Figure 1. 26. A : Schéma du cycle du phosphate en fonction des changements d'état redox dans les sédiments, et son impact sur le développement du phytoplancton. Issu de Rozan et al. (2002). B : Interaction entre les cycles de Fe, S et Mn dans le sédiment. Issu de Thamdrup et al. (1993).

iii. Origine du silicium à l'interface eau-sédiment

Si le silicium (Si) des couches superficielles de sédiment provient majoritairement des tests d'organismes siliceux (frustules de diatomées) en milieu marin, les apports continentaux en milieu côtier ou continentale où s'inscrivent les marais littoraux peuvent contribuer à une fraction importante de Si dans les sédiments (Billen et al., 1994, 1999). Dans le continuum terre-mer, il peut provenir de l'altération de roches (Richmond et Sussman, 2003) ou bien dériver de composés phytogéniques, microbiens ou protozoïques (Sommer et al., 2006). Son cycle n'est pas contrôlé par les réactions microbiennes, et dépend principalement de processus de dissolution et est donc soumis aux variations de température, de pH et de salinité (Schulter et Rickert, 1998). Le silicium est majoritairement assimilable par les diatomées pour former du silicium biogénique, bien que d'autres organismes type silicoflagellés ou radiolaires peuvent le consommer.

4.4. Biodisponibilité des nutriments après recyclage benthique

Malgré le recyclage benthique et le flux généré vers la colonne d'eau des nutriments azotés et phosphatés, ces derniers ne sont pas pour autant biodisponibles pour les microorganismes et notamment le phytoplancton. En effet, l'incorporation de nutriments se faisant principalement par diffusion de petites molécules de la surface vers l'intérieur des cellules, leur biodisponibilité dépend de leur forme inorganique et de leur poids moléculaire. Concernant l'azote, les formes potentiellement assimilables sont regroupées dans ses formes inorganiques dissoutes (DIN : nitrate, nitrite, ammonium, ammoniac) gazeuse (diazote). Le phosphore est quant à lui principalement assimilé sous forme d'orthophosphates. Une fois dans la colonne d'eau, les nutriments dissous peuvent cependant être rapidement transformés en particules via sorption, floculation (induite par certains oxydes métalliques et matière organique dissoute) et/ou assimilation dans le sédiment dans les régions à faible salinité (Figure 1.27), les rendant non biodisponibles. Ces mécanismes semblent favorisés en période hivernale en zones estuariennes, suite à un mixage des eaux plus important (Kemp et Boynton, 1984).

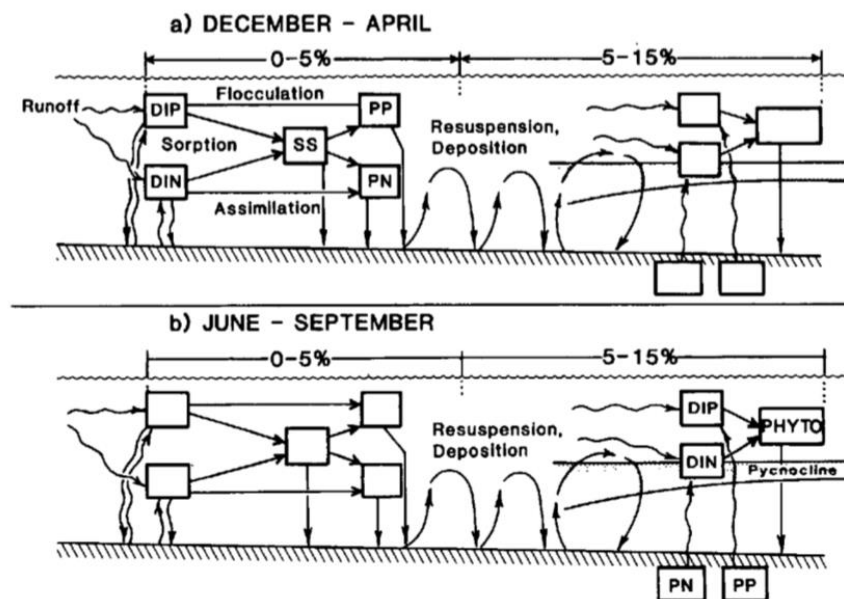


Figure 1. 27. Modèle du couplage benthos-pelagos en mettant en évidence la biodisponibilité de l'azote inorganique dissous (DIN) et du phosphore inorganique dissous en a : hiver-début de printemps et b : été. SS = solides en suspension, PN : azote particulaire, PP : phosphore particulaire, PHYTO : phytoplancton. Issu de Kemp et Boynton (1984).

4.5. Remise en suspension (matériel biologique et non biologique)

De manière plus directe que la mise à disposition de nutriments dans la colonne d'eau via les processus de minéralisation/diffusion dans le sédiment, le compartiment sédimentaire peut directement contribuer à la production primaire de la colonne d'eau par le processus de resuspension du sédiment de fond et des microalgues benthiques photosynthétiquement actives (de Jonge et van Beusekom, 1995 ; Gerbersdorf et al., 2000). Cette remise en suspension du PB est fréquemment observée en milieu côtier et plus particulièrement au niveau des vasières intertidales, où l'action des vagues et de la marée peuvent perturber les sédiments de surface (Dupuy et al., 2015). Cette remise en suspension peut également être induite par le vent ou les activités de la macrofaune benthique (comme par la bioturbation ou l'alimentation par filtration) (Ubertini et al., 2012), contribuant ainsi au stock de microalgues et à la production primaire dans la colonne d'eau. Notons que la remise en suspension de particules sédimentaires peut, par advection, contribuer à l'apport de nutriments vers la colonne d'eau.

4.6. Rétroaction de la colonne d'eau sur le sédiment

4.6.1. Divers champs d'études

Comme vu en partie 3 de ce chapitre, l'apport autochtone ou allochtone de MO conditionne les processus de minéralisation dans le sédiment. Ces apports ont été l'objet des premières études environnementales décrivant l'impact du compartiment colonne d'eau sur le compartiment sédimentaire (Hargrave, 1973), et les études de flux descendants sont certainement les plus communes dans l'étude de ce couplage (ex. Cattaneo-Vietti et al., 1999 ; Smith et al., 2006, 2008 ; Isla et al., 2006a, b, 2011). Elles permettent notamment de quantifier le carbone assimilé par les sédiments et d'aborder la contribution du phytoplancton à la biomasse de phytobenthos par percolation et rétention des particules de la colonne d'eau (incluant de la Chla) dans les sédiments en fonction de leur perméabilité (Huettel et Rush, 2000). D'autres approches s'intéressent au recrutement d'organismes benthiques par des larves méroplanctoniques (Bowden, 2005), au changement des caractéristiques des sédiments (Collier et al., 2000 ; Hauck et al., 2012 ; Isla, 2016 b), ou encore aux taux de croissance et de carbone fixé par le benthos (Dayton, 1989 ; Brey et Clarke, 1993 ; Clarke, 2003 ; Barnes et al., 2006, 2016, 2018 ; Barnes, 2015). Tous ces processus impactent, de manière directe ou indirecte, les processus biogéochimiques benthiques décrits. Ceci mène à considérer les compartiments aquatiques et sédimentaires comme un unicum écologique.

4.6.2. Apports d'oxydants

Dans le cadre de ce travail, la colonne d'eau peut être vue comme vecteur d'oxydants pour la dégradation de la MO dans le sédiment. Ils peuvent être sous formes particulières, atteignant le sédiment par sédimentation (comme les oxydes métalliques), ou dissoutes (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}), pénétrant dans le sédiment par diffusion et facilité par les processus biotiques ou abiotiques cités précédemment. Les marais de Charente-Maritime sont soumis à des pressions agricoles où l'utilisation d'engrais entraîne un fort apport de NO_3^- dans les eaux en aval des épandages. Il est d'ailleurs reconnu mondialement que l'agriculture est l'un des secteurs contribuant le plus à la pollution des eaux douces et de leur sédiment, sous forme de pollution diffuse (Wood et al., 2005 ; Ulen et al., 2007). Ceci peut causer des effets sur le statut écologique des masses d'eau, en altérant notamment les flux de nutriments limitant la production primaire (Smith, 2003 ; Conley et al., 2009 ; Sinha et al., 2017 ; Le Moal et al., 2019). L'impact de ces apports pourrait s'avérer être un enjeu majeur dans le contrôle des processus diagenétiques et la remobilisation/enfouissement de nutriments d'intérêts.

4.6.3. Salinisation

Dans les environnements inclus dans le continuum terre mer comme les marais et pouvant dépendre à la fois d'intrusions salines et douces, les variations de salinité peuvent avoir un impact sur les processus de mobilisation des nutriments à l'interface eau-sédiment. Elles ont pour conséquence la modification des constantes thermodynamiques et par conséquent les processus de transport (Li et Gregory, 1974 ; Boudreau, 1997). Des processus de complexation (notamment causés par la présence d'ion Cl^-) et de floculation peuvent également être induit, modifiant par exemple la biodisponibilité des nutriments phosphorés et azotés mais également l'apport de matière (organique et minérale) au niveau du sédiment.

Il a été montré qu'une augmentation des ions Cl^- et SO_4^{2-} pourrait augmenter la solubilité de NH_4^+ ou PO_4^{3-} par exemple, en saturant les sites d'adsorption dans le sédiment (Stumm et Morgan, 1981 ; Simon et Kennedy, 1987 ; Sundareshwar et Morris, 1999 ; Loomis et Craft 2010 ; Vennin, 2018). Ceci peut être d'un intérêt particulier dans les zones à forts impacts anthropiques où de la salinité peut être relarguée dans l'environnement via l'industrie (mine de charbon, effluents, eaux usées) ou l'agriculture. Dans les environnements à forte exploitation agricole, la captation préférentielle de sels (en provenance des eaux d'irrigation) par les cultures peut entraîner une saturation de certains sels dans les EI (Lerotholi et al., 2004) et ainsi impacter les processus géochimiques.

Ce chapitre a permis d'aborder les notions essentielles afin d'appréhender le couplage benthos-pelagos dans la problématique de ce travail. Cette problématique est centrée sur l'importance de la dynamique des nutriments dans le compartiment sédimentaire pour la dynamique biochimique des masses d'eau dans différentes typologies de marais de Charente Maritime. Le chapitre suivant dresse l'ensemble du dispositif d'échantillonnage appliqué durant ces travaux de thèse afin de répondre à cette problématique.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

1. Sites d'étude

Ces travaux de thèse ont fait l'objet d'un suivi biogéochimique de 3 marais anthropisés charentais, faisant partie du grand groupe des marais atlantiques français. Afin d'appréhender le couplage benthos-pelagos au sein du continuum terre-mer, ont été choisis deux marais doux situés sur les communes de Marans et Genouillé, et un marais salé situé sur la commune de l'Houmeau. Les deux sites "doux" sont inclus dans des bassins fortement anthropisés, notamment par la présence d'activités agricoles et l'usage de fertilisants azotés estimés entre 40-90 kg N. ha⁻¹ de manière permanente dans les sols (SAGE Sèvre Niortaise and Charente). Ces deux sites diffèrent cependant par leur appartenance à deux bassins versant distincts, la nature des activités adjacentes, la gestion hydraulique (apport en eau naturelle vs forçage anthropique) ainsi que par leur structure physique (Tortajada et al., 2011). Aucune donnée concernant la fluctuation de l'eau dans ces marais (renouvellement d'eau, vitesse d'écoulement, variations des hauteurs d'eau) n'a été enregistrée. Aucune intervention de type curage ou assec n'ont été réalisées durant la période d'échantillonnage. Le marais salé de l'Houmeau a été choisi pour sa facilité d'accès à la gestion des niveaux d'eau et des périodes d'alimentation/vidange.

Les marais de Charente-Maritime représentent une zone d'étude d'intérêt particulier de par leur forte diversité et les activités anthropiques associées sur une zone géographique restreinte. Outre la facilité d'accès engendrée par ce dernier aspect, leur positionnement au sein d'un même territoire (département de Charente-Maritime) leur permet d'être globalement soumis aux mêmes variations climatiques. Ainsi, les marais suivis s'intègrent dans un paysage à climat océanique tempéré, à ensoleillement important (plus de 2200h de soleil par an), une pluviométrie modérée (moins de 1000 mm par an en moyenne), et des vents réguliers caractéristiques des environnements littoraux. Si les hivers sont souvent doux (entre 3 et 6°C en moyenne) et pluvieux (70 mm/mois en moyenne), les étés peuvent s'avérer assez secs (40 mm/mois en moyenne) avec des périodes de sécheresse.

1.1. Caractéristiques à l'échelle du bassin versant

1.1.1. Marais de Marans

Le marais de Marans fait partie des marais de l'estuaire de la Sèvre Niortaise (partie aval du grand ensemble du marais poitevin) dont la superficie du bassin versant est de 3346 km². Plus précisément le site d'étude appartient au bassin versant du Curé et côtier d'une superficie de 690 km². Cette entité hydraulique fait partie des marais doux desséchés dont l'usage est principalement agricole et particulièrement dédié à la production de céréales (Figures 1.7, 1.9).

Le substratum sur lequel repose ce marais est principalement formé de calcaires argileux et de marnes (Figure 1.8). L'altération et la fissuration de surface a permis de développer un aquifère superficiel libre avec des circulations d'eau relativement rapides (transmissivité assez élevée) mais à capacité de stockage faible (emmagasinement faible). Le marais est alimenté par les eaux issues des précipitations et de la nappe sous-jacente.

1.1.2. Marais de Genouillé

Le marais de Genouillé fait partie des marais de Rochefort appartenant au bassin de la Charente (superficie de 6551 km²). Ce marais est plus précisément inclus dans le bassin aval de la Charente, d'une superficie de 872 km². Il s'agit de marais doux desséchés réalimentés par le canal d'amenée de la Charente. Ces marais sont en partie exploités pour la mise en culture diverse et le pâturage (Figures 1.7, 1.9). De par ces caractéristiques, le site de Genouillé était supposé subir de moins fortes pressions vis-à-vis de la pollution diffuse en NO₃⁻.

Le substratum est principalement formé de calcaires argileux plus ou moins marneux (Figure 1.8). Ces formations sont notamment caractérisées par les dépôts d'argile fine à scrobiculaire d'origine fluvio-marine appelés « bri ». Les aquifères superficiels sont peu capacitifs (faible capacité de stockage) et ne semblent pas contribuer à l'alimentation du marais. La présence d'un biseau salé (l'intrusion d'eau saumâtre ou salée en provenance de la mer/océan dans une masse d'eau, comme ce peut être le cas dans les aquifères côtiers) en bordure de littoral peut affecter la qualité des eaux souterraines. La forte exploitation de ces aquifères pour usages agricoles peut amplifier ce phénomène en attirant davantage le biseau vers le continent.

1.1.3. Marais de l’Houmeau

Le marais de l’Houmeau (ou marais du Plomb ou de Lauzières) fait partie d’une zone de marais salé anciennement exploitée au Nord de La Rochelle, d’une superficie totale d’environ 118 ha, prairies comprises (80 ha de surface en eau). Le site d’étude est inclus dans une ancienne concession conchylicole, devenue un marais expérimental (depuis 1988 et sa gestion par l’Ifremer) aujourd’hui propriété du CNRS et du laboratoire LIENSs (depuis 2016). Les canaux et bassins qui le composent (claire ostréicole non exploitée, bassin à poisson, bassin d’alimentation) sont majoritairement alimentés par l’eau de mer en provenance du Pertuis Breton (en transitant par le port du Plomb), et par les eaux météoriques. La superficie restreinte du bassin versant local (15 km²) rend très faible la contribution des cours d’eau (dépendant des canaux du marais Poitevin) pour l’alimentation du marais.

Les eaux côtières de la partie Est du Pertuis Breton sont caractérisées comme généralement calmes dont l’amplitude de houle est inférieure à 2 m. De ce fait, ces eaux ont une dépendance particulière aux variations climatiques et limniques (Manaud, 1987).

1.2. Caractéristiques à l’échelle du site

1.2.1. Marais de Marans

Le site de Marans se situe sur le canal secondaire de la Brune, au niveau du Pont du petit Lapin (46.282°, 0.969°). Ce canal est long d’environ 13 kilomètres. Il prend naissance dans la commune de Marans, traverse et draine les marais desséchés de Saint-Michel, Cosse et Bernay puis se jette dans l’un des derniers méandres de la Sèvre Niortaise. Les hauteurs d’eau dans le canal sont en moyenne de 1,5 m. La largeur du canal est d’environ 12 m (Figure 2.1).



Figure 2. 1. Site de Marans. Le point rouge indique l’emplacement du site d’étude. L’image satellite (géoportail) met en avant l’exploitation des terres adjacentes au site. Les lignes bleues représentent le réseau hydrographique. La photo met en avant la structure physique du site.

1.2.2. Marais de Genouillé

Le site de Genouillé se situe dans un canal secondaire, d’une longueur de 600 m, lui-même rattaché au canal de Genouillé (45.998° , -0.794°) drainant d’Est en Ouest les marais sur une quinzaine de kilomètres. D’une profondeur moyenne de 0,80 m et d’une largeur de 6 m (Figure 2.2), il est alimenté par le canal de Genouillé, lui-même relié à la Charente par un canal d’amenée.

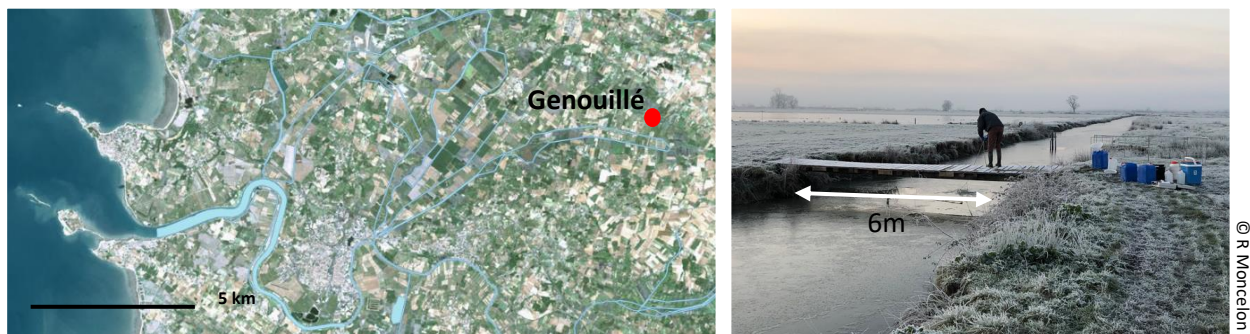


Figure 2. 2. Site de Genouillé. Le point rouge indique l’emplacement du site d’étude. L’image satellite (géoportail) met en avant l’exploitation des terres adjacentes au site. Les lignes bleues représentent le réseau hydrographique. La photo, prise lors d’une campagne de prélèvement en hiver 2021, met en avant la structure physique du site.

1.2.3. Marais de l’Houmeau

Le bassin d’étude est une ancienne claire ostréicole, situé au centre d’un réseau de 10 claires. La longueur du chenal le réalimentant, représenté par la ligne bleue sur la Figure 2.3, est d’environ 1 km (distance entre l’entrée du port du Plomb et la prise d’eau du bassin, sinuosités comprises). La surface du bassin est de 180 m² environ (Figure 2.3). Situé à une altitude d’environ 3 m au-dessus du niveau

de la mer, le bassin se remplit naturellement à coefficient de marée > 60 . Il peut accueillir une hauteur d'eau maximale de 1,5 m, représentant ainsi un volume maximal de 270 m^3 . Au cours du suivi décrit ci-dessous, le volume d'eau fluctuera entre 144 et 90 m^3 , correspondant respectivement à une hauteur d'eau de 0,80 et 0,50 m.



Figure 2. 3. Site de l'Houmeau. La flèche rouge indique l'emplacement du bassin d'étude. L'image satellite (géoportail) met en avant l'insertion du bassin dans le marais salé exploité. Les lignes bleues représentent le chemin d'alimentation. La photo met en avant la structure physique du site.

Cependant, l'amont du bassin dispose d'un système de vanne permettant de gérer son alimentation en eau salée (Figure 2.4). Lors des phases d'expérimentation (voir ci-dessous), la hauteur d'eau dans le bassin était d'environ 0,80 m.

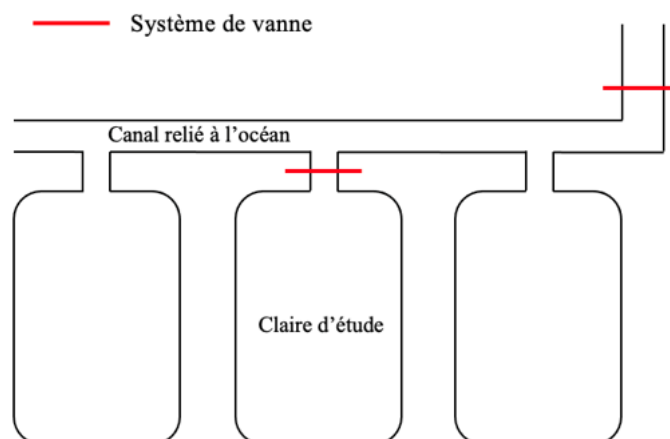


Figure 2. 4. Système de gestion hydraulique sur le site de l'Houmeau.

2. Expérimentations

2.1. Fréquence d'échantillonnage

2.1.1. Suivi mensuel

Au total, l'étude couplée de la colonne d'eau et du compartiment sédimentaire a été réalisée sur 4 suivis répartis sur les 3 sites d'étude présentés ci-dessus. Le site de Marans a fait l'objet d'un premier suivi de 4 mois entre janvier et mai 2019, et a fait office d'un stage de master 2 dont les données ont été intégrées à cette thèse. Il a également fait l'objet d'un second suivi entre février 2020 et avril 2021. Ce dernier a été dupliqué sur le site de Genouillé sur la même période de temps (février 2020 et avril 2021).

Enfin, le site de l'Houmeau a été échantillonné entre février 2021 et octobre 2021. Deux jours avant les échantillonnages présentés ci-dessous, l'eau du bassin de L'Houmeau était renouvelée à plus de 90% entre 2 cycles de marée. La vidange n'était pas totale afin de laisser une fine lame d'eau au-dessus du sédiment afin de limiter la perturbation de l'interface eau-sédiment. Durant le suivi, le remplissage du bassin se faisait jusqu'à une hauteur d'eau d'environ 0,80 m.

La colonne d'eau a été échantillonnée mensuellement entre les périodes décrites ci-dessus. Seul le mois de février 2019, sur le premier suivi à Marans, n'a pas été échantillonné.

Le compartiment sédimentaire a fait l'objet d'une fréquence d'échantillonnage légèrement différente. Lors du premier suivi à Marans, il s'est fait de façon synchrone à la colonne d'eau, c'est-à-dire en janvier, mars, avril et mai 2019. Au vu des résultats obtenus mettant en avant une inertie du compartiment sédimentaire (vis-à-vis des éléments étudiés) supérieure à celle de la colonne d'eau, l'effort d'échantillonnage a été diminué pour le second suivi à Marans et Genouillé. Il a ainsi été échantillonné 2 mois sur 3 de février 2020 à avril 2021, c'est-à-dire en février, avril, mai, juillet, août, octobre, novembre 2020, janvier et avril 2021. De la même manière sur le site de l'Houmeau, le compartiment sédimentaire a été échantillonné en février, avril, mai, juillet, août et octobre 2021. La présentation des fréquences des campagnes d'échantillonnage est résumée en Tableau 2.S1 (Annexe 1).

Parmi les prélèvements et expérimentations décrites ci-dessous, les échantillons discrets, qu'ils soient abiotiques ou biotiques, ont été réalisés en triplicat à chaque campagne de terrain.

2.1.2. Suivi hebdomadaire

Le site de L'Houmeau a fait objet de deux suivis hebdomadaires de la colonne d'eau sur 4 semaines en plus du suivi mensuel. Le premier a été réalisé au printemps (entre mi-mai et mi-juin 2021), le second sur la transition été-automne (septembre 2021). Au cours de ces suivis, aucun renouvellement d'eau n'a eu lieu. Le premier prélèvement de chaque suivi (semaine 1) correspond au suivi mensuel décrit ci-dessus. A noter que l'évaporation a pu fortement diminuer les volumes d'eau dans le bassin, comme par exemple en septembre avec une perte d'environ 50m³ (hauteur d'eau finale de 0,50 m).

2.2. Prélèvements *in situ*

A chaque campagne d'échantillonnage, les prélèvements avaient lieu le matin, dès le lever du soleil pour un retour au laboratoire en fin de matinée. Les sorties mobilisaient entre 2 et 3 personnes. Il est important de mentionner cette logistique au vu de la réalisation, dans la même journée, des nombreuses expérimentations décrites ci-dessous.

2.2.1. Colonne d'eau

i. Echantillonnage continu

La température, la salinité/conductivité, la turbidité et la concentration/saturation en oxygène dissous dans la colonne d'eau ont été mesurées en continu (une mesure toutes les 15 minutes) entre mars 2020 et avril 2021 avec un capteur HOBO U-26 (température, conductivité, oxygène dissous (OD)) et une STBD (turbidité). Sur chaque site, les sondes ont été déployées à l'aide d'un bâti (Figure 2.5). Notons que sur le marais salé une sonde YSI avec un capteur salinité/conductivité avec une plus grande étendue de mesure a été déployé (0-10 000 $\mu\text{S cm}^{-1}$).



Figure 2. 5. Sondes et bâti de support déployés pour l'échantillonnage continu. 1 : sonde conductivité HOBO ; 2 : sonde OD HOBO ; 3 : sonde turbidité STBD ; 4 : sonde YSI avec capteur conductivité ; 5 : bâti support.

ii. *Echantillonnage discret*

• Paramètres physico-chimiques

En plus du suivi continu, la température (air et eau), la salinité, le pH et l'oxygène dissous ont été mesurés à l'aide d'un multimètre VWR à chaque sortie.

• Prélèvement d'eau

Trois volumes de 15 L d'eau de surface ont été prélevés au centre des unités hydrographiques respectives à l'aide d'un seau pour les mesures de biomasse de chlorophylle a (Chla) et de phéopigments (Phéo), de concentrations en nutriments et de matière en suspension (MES) (Figure 2.6).

Trois volumes de 2 L (R_{1-3}) d'eau de surface ont été collectés pour les mesures de production primaire. L'eau a été préalablement filtrée à 200 μm pour éviter la pression de broutage du mésozooplancton. De ces volumes filtrés, 3 aliquots (~ 200 mL) ont été prélevés pour des mesures de carbone organique dissous (COD).

Les volumes de 15 et 2 L sont conservés à température ambiante jusqu'à traitement en laboratoire. Les aliquots pour les analyses de COD sont conservés au frais ($< 10^\circ\text{C}$) jusqu'à leur analyse.



Figure 2. 6. Outils de prélèvement d'eau et action de prélèvement (Genouillé, hiver 2021).

- **Prélèvement de mésozooplancton**

L'abondance du mésozooplancton est un bon indicateur de la pression de prédation potentielle (facteur top down) à laquelle le compartiment phytoplanctonique est confronté. A chaque campagne, un filet de 200 μm de vide de maille a été déployé sur une longueur totale d'environ 25 m (Figure 2.7). Les échantillons ont été conservés dans l'éthanol à 70% avant d'être identifiés et comptés rapidement (1 à 2 mois après) sous loupe binoculaire en laboratoire. Ont été comptés les principaux groupes d'eau douce, c'est-à-dire les copépodes (plus copepodites et nauplii), les cladocères, les ostracodes, les larves d'insectes, les acariens, les larves d'oligochètes et les rotifères.



Figure 2. 7. Filet à plancton et action de prélèvement (Genouillé, hiver 2021).

2.2.2. Compartiment sédimentaire

Le sédiment a été échantillonné par carottage manuel. Les carottes étaient prélevées à l'aide de tubes en PVC de 10 cm de diamètre et d'environ 30 cm de hauteur. Une fois le tube implanté dans le sédiment, un bouchon (A) était placé sur sa partie supérieure de la carotte en prenant soin de garder une épaisseur d'eau d'environ 5 cm afin de préserver l'interface sédiment-eau. Une fois la carotte prélevée, un deuxième bouchon (B) était placé sur la partie inférieure du tube afin d'y contenir le sédiment (Figure 2.8).



Figure 2. 8. Outils de prélèvement de carottes et action de prélèvement (Genouillé, hiver 2021).

2.3. Expérimentations *ex situ*

2.3.1. Colonne d'eau

i. Paramètres abiotiques

La MES a été mesurée par filtration de 200 et 1000 mL d'eau (selon turbidité) sur filtre GF/F de 0,7 μm préalablement pesés et calcinés au four (450°C). Les filtres sont ensuite passés à l'étuve pendant 48h (50°C). La matière organique (MO) et minérale (MM) de la MES a été identifiée par la méthode de perte au feu (5h à 450°C ; Davies, 1974), comme :

$$\text{MO}(\%) = \frac{\text{FAvF} - \text{FApF}}{\text{FAvF} - \text{FN}} * 100$$

FAvF le poids du filtre post filtration et avant passage au four, FApF le poids du filtre post filtration après passage au four, FN le poids du filtre nu (préalablement calciné).

Le filtrat de la filtration MES a été récupéré pour déterminer les concentrations en nutriments des eaux de surface, à savoir les concentrations en nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), phosphore réactif soluble (SRP), ammonium (ΣNH_3) et silice (Si). Si NO_3^- , NO_2^- , SRP et ΣNH_3 sont conservés à -20°C , les échantillons pour analyse de Si sont conservés à 4°C . Les concentrations en nutriments ont été déterminées par auto-analyseur colorimétrique Scalar Seal à flux segmenté (limite de détection de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$, Aminot et Kérouel, 2007), sur la plateforme du laboratoire LIENSs. Les concentrations de COD ont été déterminées par sous traitement du laboratoire QUALYSE (norme NF EN 1484).

ii. Paramètres biotiques

• Compartiment phytoplanctonique

La biomasse de Chla a été évaluée pour trois classes de taille de phytoplancton (micro : $>20 \mu\text{m}$, nano- : $3 \text{ à } 20 \mu\text{m}$ et picophytoplancton : $<3 \mu\text{m}$). Une rampe de filtration munie de filtres en microfibre de verre Whatman™ de 20 et $0,7 \mu\text{m}$ et de filtres en nylon Nuclepore™ de $3 \mu\text{m}$ ont permis de séparer directement les classes de taille par filtration fractionnée (Figure 2.9). Ainsi, un premier volume d'eau (entre 200 et 300 mL selon la turbidité) était filtré à $20 \mu\text{m}$. Une partie du filtrat (50 mL) était filtré à $3 \mu\text{m}$. Enfin, le filtrat de cette dernière filtration était à son tour filtré à $0,7 \mu\text{m}$. Les filtres étaient ensuite conditionnés à l'obscurité avant traitement.



Figure 2. 9. Rampe de filtration utilisée pour la mesure de biomasse chlorophyllienne et de phéopigments.

La biomasse de Chla et de phéopigments (Pheo) de chaque classe de taille a été déterminée par fluorimétrie selon la méthode de Yentsch et Menzel (1963). Les pigments de chaque échantillon (filtres) ont été extraits par agitation dans de l'acétone à 90% pendant 12h à l'obscurité et à 4°C . La concentration de Chla a été déterminée à l'aide d'un fluorimètre Turner TD-700 en mesurant la

fluorescence émise à une longueur d'onde > 665 nm. Les échantillons ont ensuite été acidifiés avec du HCl 1N (1µl/1mL d'échantillon) pour la mesure des phéopigments (Pheo) (fluorescence à une longueur d'onde > 665 nm). Les concentrations de Chla et Pheo ont été calculées selon Aminot et Kérouel (2004).

$$[\text{Chla}](\mu\text{g L}^{-1}) = K * \frac{R(F-Fa)}{(R-1)} * \frac{Vac}{1000*Vfi}$$

$$[\text{Pheo}](\mu\text{g L}^{-1}) = K * \frac{R*(Rfa-F)}{(R-1)} * \frac{Vac}{1000*Vfi}$$

$$R = \left(\frac{F}{Fa}\right)_{\text{pure Chla}}$$

K (=1.986) et Ka (= 0.975) les coefficients de calibration respectivement avant et après acidification, R le ratio d'acidification maximal de la Chla pure, F et Fa la fluorescence respectivement avant et après acidification, Vac le volume d'acétone (mL) et Vfi le volume d'eau filtré (mL).

Les proportions relatives de Chla active par rapport aux quantités de Chla+Pheo ont été utilisées pour estimer la vitalité (%) des cellules phytoplanctoniques.

$$\text{Vitalité (\%)} = \frac{\text{Chla}}{\text{Chla+Pheo}} * 100$$

La production primaire phytoplanctonique (Prod) par classe de taille des eaux de surface a été évaluée selon la méthode par radiotraceur (^{14}C) de Nielsen (1951). 200 mL de chaque réplikat Rj ($R_{1 \rightarrow 3}$) ont été complétés par 700 µL d'une solution de ^{14}C (0,37 MBq, réalisée avec un sel de bicarbonate de sodium contenant 4,79% du carbone sous forme de ^{14}C , pH 9.4, adapté de Nielsen, 1951) dans un flacon Tj ($T_{1 \rightarrow 3}$). 200 µL de Tj ont été placés dans des tubes à scintillation (Sj) et complétés par 100 µL de phénylalanine et 4,5 mL de liquide scintillant afin de compter la quantité de radioactivité insérée dans les flacons Tj. Tj ont ensuite été incubés à la température du site et à la lumière ambiante pendant une journée.

200 mL de Rj ont ensuite été récupérés et complétés avec 700 µL de ^{14}C dans des flacons T0i pour compter la radioactivité insérée dans les échantillons. Les échantillons T0i ont été immédiatement filtrés avec des filtres (xµ) de 20 µm, 3 µm (nylon) et 0,7 µm (GF/F). Les filtres ont ensuite été placés dans des tubes à scintillation complétés par 5 mL de liquide scintillant. Le processus a été répété pour Tj à la fin de l'incubation.

L'activité des échantillons a été comptée par liquide à scintillation dans un compteur Perkin Elmer. La production a été calculée de la façon suivante :

$$\text{Prod}_{x\mu} \text{ (mg C.m}^{-3}\text{.j}^{-1}\text{)} = \frac{\left(\frac{(\text{DPMj}/\text{VDPMj}) - \text{DPM0}/\text{VDPM0}}{\text{DPMphenyl}}\right) * 60000 * 1.05}{24 * t}$$

$\text{Prod}_{x\mu}$ étant la production mesurée sur filtre de maille $x\mu$, DPMj et DPM0 le nombre de désintégrations par minute de l'échantillon $x\mu$ respectivement après et avant incubation, VDPMj et VDPM0 les volumes d'échantillon $x\mu$ filtrés respectivement après et avant incubation, DPMphenyl le nombre de désintégrations par minute et t le temps d'incubation (jour). Les facteurs 60000 et 1,05 correspondent respectivement à la quantité de carbone inorganique dissous moyenne dans les eaux naturelles en mg.m^3 , et au facteur de prélèvement de ^{13}C comparé au ^{14}C .

Afin de limiter la manipulation de liquide radioactif, cette filtration n'est pas de la filtration fractionnée. Le calcul de la production en fonction des classes de taille se fait de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \text{Prod}_{\text{microphytoplankton}} &= \text{Prod}_{20\mu} \\ \text{Prod}_{\text{nanophytoplankton}} &= \text{Prod}_{3\mu} - \text{Prod}_{20\mu} \\ \text{Prod}_{\text{picophytoplankton}} &= \text{Prod}_{\text{GFF}} - (\text{Prod}_{20\mu} + \text{Prod}_{3\mu}) \end{aligned}$$

- **Compartiment mésozooplanctonique**

Les échantillons ont été identifiés et comptés sous une loupe binoculaire à l'aide de coupelles compartimentées pour faciliter le comptage (Figure 2.10). Les principaux groupes d'eau douce et salée ont été comptés, à savoir les copépodes (plus copepodites et nauplii), les cladocères, les ostracodes, les larves d'insectes, les acariens, les larves d'oligochètes et les rotifères.

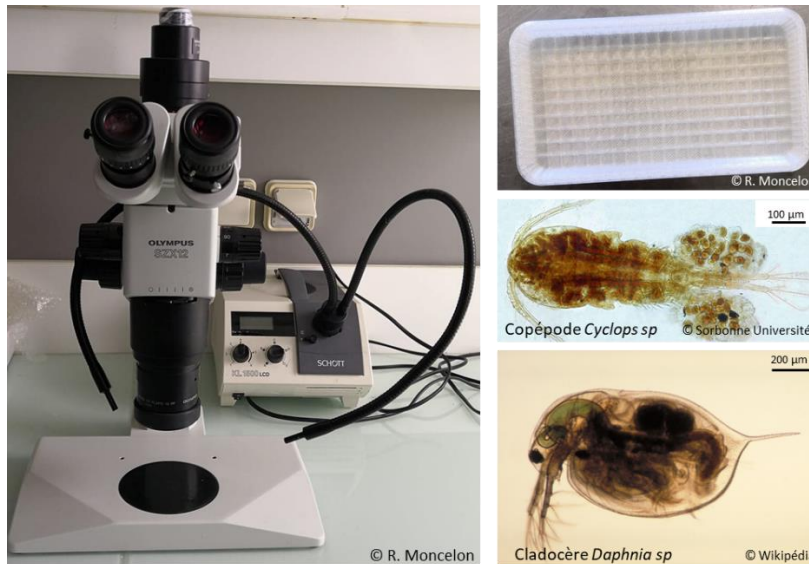


Figure 2. 10. Matériel utilisé pour le comptage du mésozooplancton et exemple d'organismes observés.

2.3.2. Compartiment sédimentaire

i. Découpage de carottes

Les carottes ont été découpées à l'aide d'un pousse-carotte, sous diazote (N_2) pour éviter l'oxydation des phases solides et dissoutes étudiées ci-dessous, tous les 5 mm jusqu'à 6 cm de profondeur (Figure 2.11). Le choix de cette profondeur d'échantillonnage est justifié par la volonté d'identification des processus biogéochimiques susceptibles d'influencer les flux de nutriments à l'interface eau-sédiment.

Les tranches de sédiment ont été conditionnées dans des tubes falcon 50 mL. Une fois le sédiment extrait pesé (calcul de porosité décrit plus bas) et centrifugé (2000 g pendant 20 min à la température du site), les eaux interstitielles (EI) ont été extraites et filtrées (une nouvelle fois sous N_2) à l'aide de filtres seringues Sartorius RC25 de 0,2 μm . Le sédiment restant est ensuite congelé à $-20^\circ C$, lyophilisé et broyé manuellement (conservé à température ambiante et à l'obscurité) pour l'analyse de la porosité et des phases solides décrites plus bas.

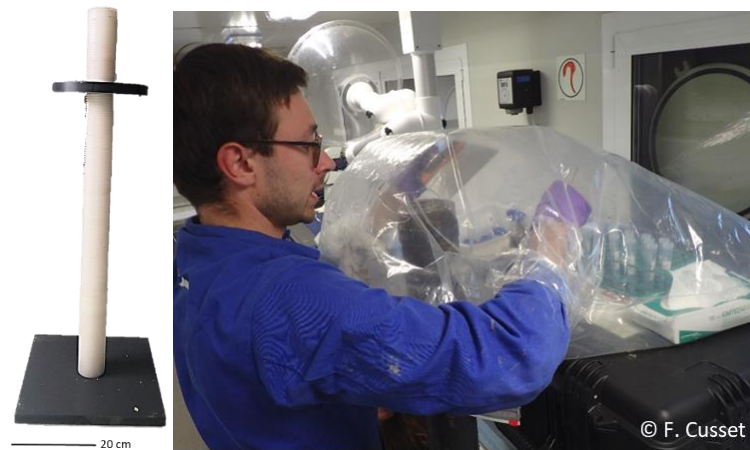


Figure 2. 11. Pousse-carotte et action de découpage sous sac à gants.

ii. Paramètres abiotiques : phases dissoutes, méthode 1D

- **Nutriments**

Un aliquote d'EI été conservées à -20°C pour les analyses de nutriments, et un aliquote a été conservé à 5°C pour l'analyse de la silice. La méthode d'analyse est la même que pour les eaux de surface présentée précédemment.

- **Métaux et autres alcalins**

Un aliquote de chaque EI ($\sim 1\text{ mL}$) a été immédiatement acidifié à l'acide nitrique (HNO_3) ($0,01\text{ mol L}^{-1}$; Suprapur Merck) pour l'analyse, par ICP-AES (Thermo Scientific iCAP 6300 Radial, plateforme de Nantes) du fer (Fe_d), du manganèse (Mn_d), du soufre total (S_d), du sodium (Na_d), du calcium (Ca_d) et du magnésium (Mg_d), du potassium (K) et du strontium (Sr). Avant analyse, les échantillons ont subi une dilution au 1/10 (échantillons d'eau douce) ou au 1/50 (échantillons d'eau salée) à l' HNO_3 de $0,01\text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 (limite de détection d'environ $1\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ en considérant la dilution). Dans les résultats, S_d a été interprété comme la concentration en sulfate (SO_4^{2-}), l'acidification favorisant le dégazage des sulfures (Metzger et al., 2007).

- **Alcalinité**

L'alcalinité est utilisée comme témoin des processus de minéralisation anaérobie. Un second aliquote de chaque EI ($125\mu\text{L}$) a été immédiatement utilisé pour la mesure de l'alcalinité. Elle a été déterminée par dosage à l'acide formique ($0,1\text{M}$) (HCOOH) par un indicateur coloré de pH (bleu de bromophénol) selon la méthode colorimétrique de Sarazin et al. (1999). Les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un spectrophotomètre (SPECTROstar Nano, BMG LABTECH) à la longueur d'onde 590 nm .

- **Oxygène dissous**

La réalisation de microprofilage d'oxygène a été effectuée mensuellement lors du premier suivi à Marans (janvier-mai 2019) et ponctuellement lors des campagnes suivantes à Marans, Genouillé et l'Houmeau. Une carotte a été placée dans un aquarium thermorégulé à la température *in situ* avec un bullage dans l'eau surnageante pour maintenir la saturation en O₂ et conserver une fine couche limite benthique. L'oxygène dissous (OD) a été analysé à l'aide d'électrodes de type Clark (50 µm de diamètre de pointe, Revsbech, 1989) connectées à un multimètre Unisense et à un micromanipulateur vertical motorisé (Figure 2.12). La résolution était de 50 µm jusqu'à une profondeur de 3 cm. Un étalonnage en deux points a été effectué à partir de l'eau surnageante à saturation et du sédiment anoxique.



Figure 2. 12. Dispositif de microprofilage *ex situ*.

iii. Paramètres abiotiques : phases dissoutes, méthode 2D

Les mesures des phases dissoutes présentées ci-dessous permettent de tracer des profils à une dimension (1D) dans le sédiment. En parallèle de ces mesures, certaines espèces chimiques dissoutes du sédiment ont été mesurées par déploiement de sondes DET (Davison et al., 1991) qui, couplées à la colorimétrie et l'acquisition d'une image par scanner, permettent de visualiser en deux dimensions (2D) la répartition des concentrations en Fe²⁺, PO₄³⁻ et NO₂⁻ le long de la carotte (Jézéquel et al., 2007 ; Pagès et al., 2011 ; Metzger et al., 2016) à haute résolution verticale et horizontale (sondes DET-2D).

Un premier déploiement a eu lieu sur le premier suivi de Marans en avril 2019, puis un déploiement par saison a eu lieu sur le second suivi à Marans, Genouillé (juillet 2020, octobre 2020, janvier 2021 et avril 2021) et l'Houmeau (mai, août et octobre 2021) (Tableau 2.S1 Annexe 1).

Les sondes étaient constituées d'un gel en polyacrylamide de 185 mm×125 mm×0,8 mm, posé sur un support acrylique et protégé sur la partie extérieure par une membrane poreuse en PVDF (0,2 µm) qui maintenait et protégeait le gel du milieu sédimentaire. A chaque déploiement, 2 sondes étaient utilisées. Pour une même sonde, 2 gels ont été placés dos à dos pour minimiser l'hétérogénéité spatiale entre deux analytes. La première sonde disposait d'un gel dédié au fer total dissous et un autre aux phosphates, la seconde sonde disposait d'un gel dédié au nitrite et d'un autre gel consacré au fer. Une fois fabriquées, les sondes étaient désoxygénées et insérées dans une carotte de sédiment, et incubées à température du site (une sonde par carotte) (Figure 2.13).

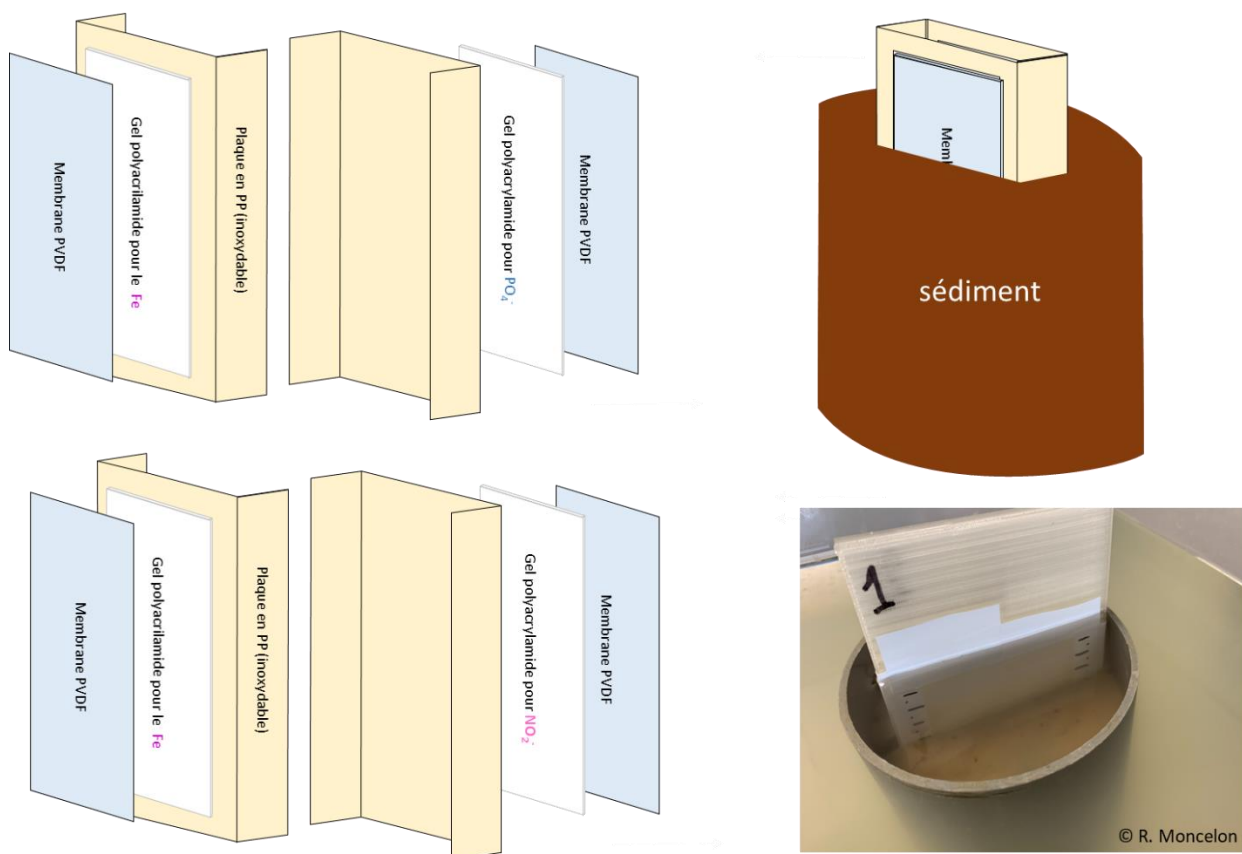


Figure 2. 13. Schématisation et photo du dispositif de sonde 2D DET utilisé. Inspiré de Metzger et al. Goldschmidt Barcelone (2019).

Les sondes sont incubées et mises à l'équilibre pendant 5 heures puis rapidement traitées pour minimiser les phénomènes de diffusion latérale dans le gel d'échantillonnage et la perte subséquente de résolution 2D.

Une fois retiré du sédiment, le gel était disposé sur une plaque en polycarbonate et superposé à un gel réactif spécifique préalablement équilibré avec les réactifs en solution (Figure 2.14). Vingt minutes après le contact, une image a été réalisée avec un scanner standard. Les images ont été analysées par densitométrie de différentes largeurs de bande spectrale RVB à l'aide du logiciel ImageJ. Le fer a été traité dans le canal bleu. Ce canal a été choisi malgré sa moindre sensibilité par rapport au vert afin d'éviter la saturation (plage entre 0 et 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pour le canal bleu, entre 0 et 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pour le vert). Les phosphates et les nitrites ont été analysés respectivement dans le canal rouge et le canal vert.

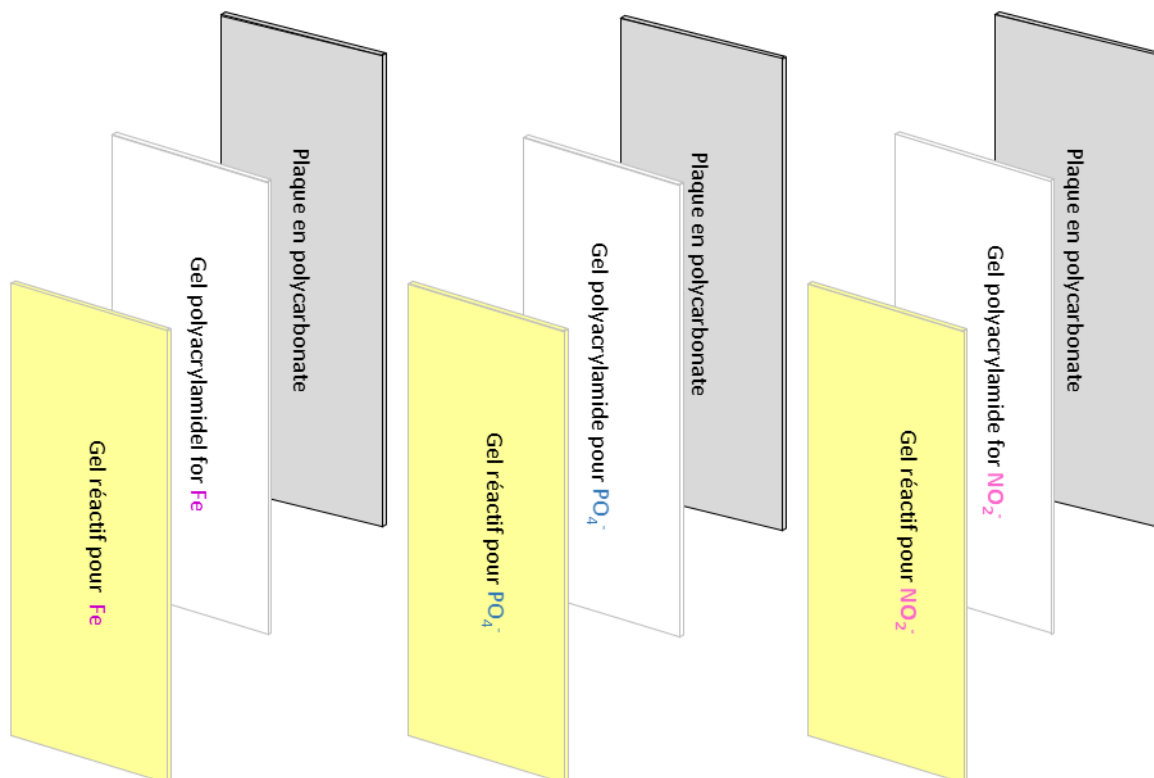


Figure 2. 14. Mise en contact des gels sondes aux gels réactifs. Inspiré de Metzger et al. Goldschmidt Barcelone (2019).

De la même manière, des gammes étalons pour chaque espèce chimique ont été réalisées. La mise en équilibre entre le « gel gamme » et la gamme étalon s'est fait à l'aide d'un support de gamme présenté en Figure 2.15. De la même manière que pour les sondes, les gammes en gradient de couleur sont mises en évidence par contact entre le gel gamme et son gel réactif spécifique.

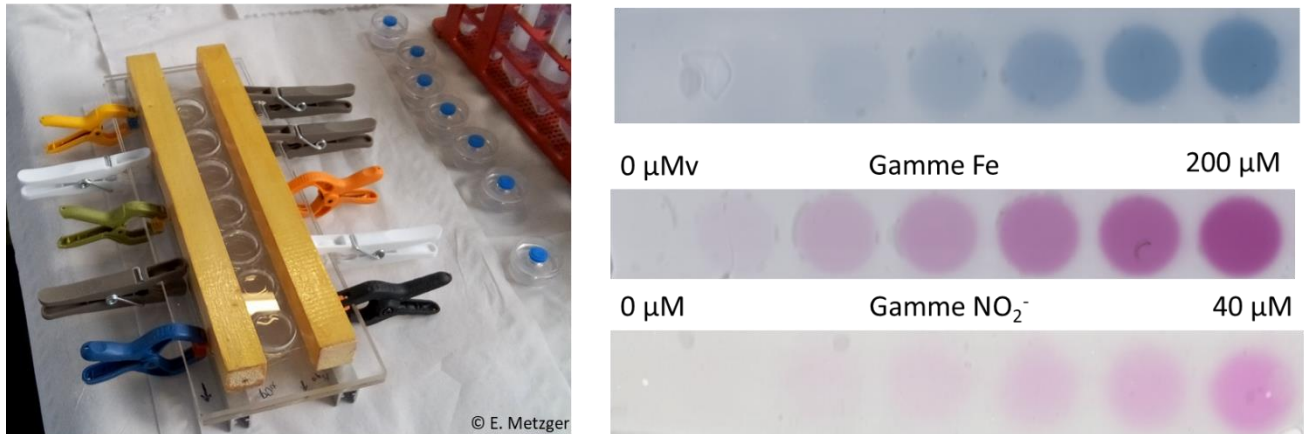


Figure 2. 15. Support de gamme et gamme étalons de PO_4^{3-} , Fe et NO_2^- .

iv. Paramètres abiotiques : phases dissoutes, modélisation de flux diffusifs

Les flux diffusifs de NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP, Si, Fe_d et O_2 à travers l'interface eau-sédiment (SWI) ont été déterminés à l'aide du logiciel Profile (Berg et al., 1998). Basé sur un modèle de transport-réaction à l'état stationnaire, ce logiciel permet de décrire la colonne sédimentaire comme une succession de couches avec un taux de réaction spécifique pour l'espèce chimique considérée. Il permet aussi de calculer les flux au-dessus et en dessous de la colonne sédimentaire étudiée (modélisation du domaine vertical). Ce travail s'est concentré sur la diffusion verticale et le transport a été supposé être dominé par la diffusion moléculaire (sans bioturbation), comme décrit dans Lewandowski et al. (2002), puisque le sédiment est imperméable (silt-argile).

Au préalable des calculs de flux, la porosité (ϕ) de chaque couche de sédiment échantillonné a été calculée selon la formule suivante :

$$\phi = \left(\frac{ww-dw}{\rho_w} \right) / \left(\frac{ww-dw}{\rho_w} + \frac{ww-dw}{\rho_{sed}} \right)$$

Avec ww le poids de sédiment humide, dw le poids de sédiment sec (après lyophilisation), ρ_w et ρ_{sed} respectivement les densités de l'eau et du sédiment. ρ_{sed} a été supposées constantes aux alentours de $2\,500\text{kg m}^{-3}$ et ρ_w égale à $1\,000\text{kg m}^{-3}$.

Le flux (F) a été calculé à la SWI grâce à la loi de Fick comme :

$$(1) F = -\phi D_s (dC/dz)$$

Avec ϕ la porosité du sédiment, D_s le coefficient de diffusion dans le sédiment, C la concentration de l'élément et z la profondeur de calcul (cm). Dans Profile, D_s a été calculé en utilisant la relation empirique établie par Rasmussen et Jorgensen (1992), comme ci-dessous :

$$(2) D_s = D/(1+3(1-\phi))$$

Avec D le coefficient de diffusion dans l'eau corrigé de la température. Il a été déterminé à partir d'études antérieures variant avec la température. Pour l'O₂, D a été pris de la table de gaz Unisense. Les coefficients de diffusion NO₃⁻, NO₂⁻, ΣNH₃ et SRP ont été pris de Li et Gregory (1974), et celui de Si de Rebreau et al. (2008). Le calcul des flux d'O₂ a été fait à partir de la modélisation des profils issus des microprofilages. Pour les autres espèces chimiques, le calcul de flux s'est basé sur la modélisation des profils issus du découpage de la carotte et des profils 2D-DET (premier suivi à Marans).

En cas de mauvaise superposition entre le profil modélisé et le profil réel (Figure 2.16), un modèle linéaire a été utilisé pour calculer le flux "manuellement" (Boudreau, 1997) en utilisant la formule (1) et D_s comme :

$$(3) D_s = D/(1-\ln(\Phi^2))$$

Cette alternative a pu être utilisée lors de la modélisation des profils réels à faible résolution issus du découpage de carotte (résolution 0,5 cm).

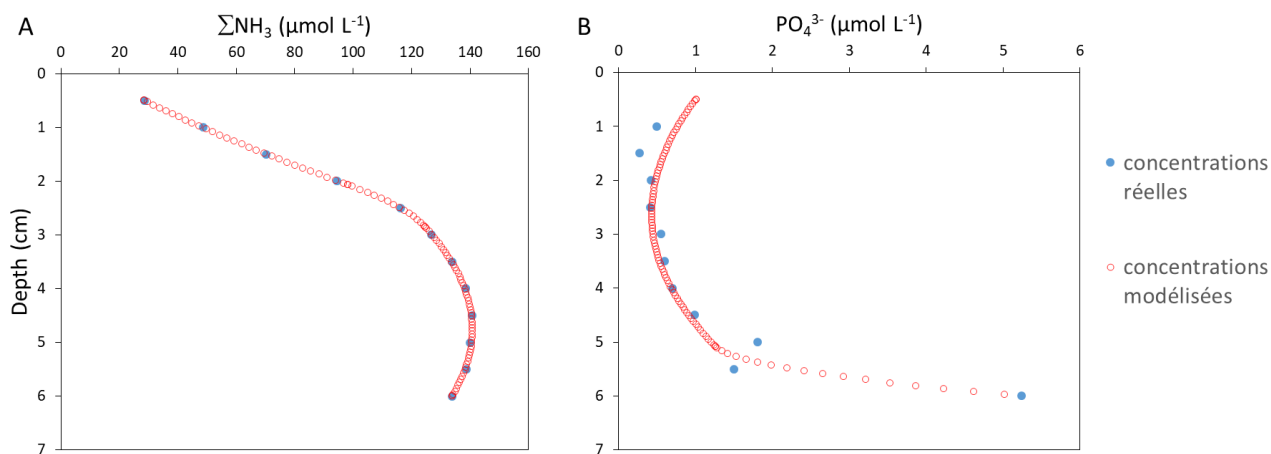


Figure 2. 16. Exemple de profils bien (A) et mal (B) modélisés.

Dans ce travail, les valeurs négatives des flux correspondent aux flux sortant du sédiment, les valeurs positives aux flux entrant dans le sédiment. Les flux d' O_2 , NO_3^- , ΣNH_3 et Si ont été calculés à partir des profils obtenus par découpage de carottes. Les flux de NO_2^- , SRP et Fe ont été calculés à partir des profils obtenus par découpage de carottes et par sondes 2D-DET (premier suivi à Marans). Les flux calculés à partir des sondes 2D-DET ont été réalisés à partir de profils moyen 1D (concentrations moyennes par ligne de pixels), au positionnement de trois interfaces : 0 (SWI), SWI+1 mm et SWI-1 mm. Les différents positionnements de l'interface ont permis de tester l'erreur liée au positionnement de l'interface dans le calcul de flux (voir Thibault de Chanvalon et al., 2017 pour plus de détails).

v. Paramètres abiotiques : phases solides

- **Extraction des oxydes**

Une fois les EI extraites et le sédiment lyophilisé, broyé et conservé à température ambiante, dans un environnement sec à l'obscurité pour l'analyse des phases solides, un aliquote (~100 mg) a été utilisée pour les attaques à l'ascorbate. Ce type d'extraction sélective permet d'extraire les oxydes et oxyhydroxyde fer (Fe^{3+} amorphe), les oxyhydroxydes de manganèse (Mn^{3+} et Mn^{4+}), et le phosphore selon la méthode utilisée dans Kostka et Luther (1994) et Anschutz et al. (1998). Les échantillons ont été analysés par ICP-AES (plateforme de Nantes). Les erreurs sur les concentrations finales sont d'environ 10-15%.

- **Matière organique et minérale**

Un aliquote (~15 g) a été utilisée pour la quantification de la MO et MM par perte au feu (Davies 1974). Les données sont exprimées en pourcentage du poids sec (dw%).

vi. Paramètres biotiques

La biomasse de Chla dans le sédiment, proxy du phytobenthos (PB), a été mesurée sur un aliquote du sédiment lyophilisé. Elle a été mesurée entre 0-0,5 (Chla0,5), 0,5-1 (Chla1) et 5,5-6 cm (Chla6) de profondeur pour le second suivi à Marans et Genouillé et à chaque pas d'échantillonnage, soit tous les 0,5 cm entre la surface et 6 cm de profondeur, sur la campagne de l'Houmeau.

A l'obscurité, 50 mg de sédiment broyé ont été placés dans 8 ml d'acétone à 90% dans des tubes de verre de 10 ml avec bouchons en téflon. Après agitation rotative en chambre froide (4°C) pendant 24 heures, les tubes ont été centrifugés (750 g pendant 10 min à 8°C), et l'acétone a été récupérée et passée dans un fluorimètre Turner TD-700 (fluorescence à une longueur d'onde > 665 nm). Une seconde mesure a été effectuée après l'ajout de 80 µL de HCl 1N (Ka = 0,975) pour la mesure des phéopigments (Pheo). Chla et Pheo ont été ramenés par gramme de sédiment sec. De la même manière que pour la Chla et Pheo dans la colonne d'eau, les concentrations de Chla et Pheo dans le sédiment ont été calculées selon Aminot et Kérouel (2004) :

$$[\text{Chla}](\mu\text{g g}^{-1}) = K * \frac{R(F-Fa)}{(R-1)} * \frac{Vac}{Msed}$$

$$[\text{Pheo}](\mu\text{g g}^{-1}) = K * \frac{R*(RFa-F)}{(R-1)} * \frac{Vac}{Msed}$$

$$R = \left(\frac{F}{Fa}\right)_{\text{pure Chla}}$$

K (=1.986) et Ka (= 0.975) les coefficients de calibration respectivement avant et après acidification, R le ratio d'acidification maximal de la Chla pure, F et Fa la fluorescence respectivement avant et après acidification, Vac le volume d'acétone (mL) et Msed la masse de sédiment lyophilisé (g).

3. Approche quantitative des processus biogéochimiques pour l'épuration en nutriments

Ces travaux de thèse ont permis, à l'aide des dynamiques des concentrations en nutriments de la colonne d'eau, de produire des données de production primaire phytoplanctonique et des flux de nutriments à l'interface eau-sédiment, de quantifier les contributions relatives du compartiment pélagique (phytoplanctonique) et benthique (flux à l'interface eau-sédiment) en tant que puits ou source de nutriments pour la colonne d'eau dans les différents marais étudiés (Marans et Genouillé

campagne 2020-2021 et Houmeau 2021). Les flux de nutriments considérés dans ce travail pour l'épuration de la colonne d'eau sont présentés en Figure 2.17.

3.1. Epuration des nutriments de la colonne d'eau (épuration directe)

Le temps d'épuration (en jour) de l'élément i (DIN (nitrates (NO_3^-) + nitrites (NO_2^-) + ammonium (ΣNH_3)) ou SRP) via le compartiment sédimentaire ($\text{Sédiment}_{\text{épuration}_i}$) et phytoplanctonique ($\text{Phytoplancton}_{\text{épuration}_i}$) est calculé selon :

$$\text{Sédiment}_{\text{épuration}_i} (j) = \frac{C_i}{F_i}$$

Avec C_i la concentration de l'élément i (mol m^{-3}) et F_i le flux entrant de l'élément i à l'interface eau-sédiment ($\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$).

$$\text{Phytoplancton}_{\text{épuration}_i} (j) = \frac{C_i}{P_i}$$

C_i la concentration de l'élément i (mol m^{-3}) et P_i la production primaire de l'élément i (en $\text{mol m}^{-3} \text{j}^{-1}$) calculée sur base de la production primaire de carbone selon les ratio de Redfields C(106): N(16): P(1).

De ces calculs sont attribués des pourcentages de contribution des compartiments sédimentaire ($\% \text{Sédiment}_{\text{épuration}_i}$) et phytoplanctonique ($\% \text{Phytoplancton}_{\text{épuration}_i}$) pour l'épuration en nutriments i (DIN et SRP) :

$$\% \text{Sédiment}_{\text{épuration}_i} = 100 - \left(\frac{\text{Sédiment}_{\text{épuration}_i}}{\text{Sédiment}_{\text{épuration}_i} + \text{Phytoplancton}_{\text{épuration}_i}} \right) * 100$$

$$\% \text{Phytoplancton}_{\text{épuration}_i} = 100 - \% \text{Sédiment}_{\text{épuration}_i}$$

3.2. Contribution sédimentaire pour la production primaire (épuration indirecte)

La contribution (%) du compartiment sédimentaire à la production primaire phytoplanctonique de l'élément i (N et P) ($\text{Contri sed}_{\text{prod}_i}$) est calculée au travers les flux de DIN et de SRP en provenance du sédiment.

$$\text{Contri sed}_{\text{prod}_i} = \frac{|Fi|}{Pi} * 100$$

F_i le flux de l'élément i ($\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$) et P_i la production primaire de l'élément i ($\text{mol m}^{-3} \text{j}^{-1}$). Les flux entrants dans le sédiment se sont vu attribuer une contribution nulle (soit 0%).

3.3. Contribution sédimentaire pour le réapprovisionnement en système fermé

Les calculs de contribution du compartiment sédimentaire à la concentration de la colonne d'eau ($\% \text{Sédiment}_{\text{eau}_i}$) ont été réalisés uniquement en système fermé lors des suivis hebdomadaires de printemps et septembre à L'Houmeau. Ils ont pour but de calculer, sur des périodes de 7 jours (4 périodes au total), la contribution de l'apport de nutriments en provenance du sédiment pour la quantité de nutriments mesurée dans la colonne d'eau du bassin. Ces calculs ont été réalisés à l'échelle du bassin étudié, d'une surface S de 180 m^2 , pour deux volumes d'eau V différents. Un premier volume de 144 m^3 représentatif des conditions de remplissage initiales (hauteur d'eau de $0,8 \text{ m}$) et un second de 90 m^3 afin d'estimer l'effet de l'évaporation constatée notamment en période estivale (hauteur d'eau de $0,5 \text{ m}$).

$$\% \text{Sédiment}_{\text{eau}_i} = \frac{|Fi| * 7 * S}{Ci * V}$$

F_i le flux sortant de l'élément i ($\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$), S la surface du bassin (m^2), C_i la concentration de l'élément i (mol m^{-3}) et V le volume du bassin (m^3). Les flux entrants se sont vu attribuer une valeur nulle (soit 0%).

NB : Le calcul des contributions lors du suivi hebdomadaire de printemps et septembre (Spring $S_{1 \rightarrow 4}$ et Sep $S_{1 \rightarrow 4}$) s'est fait à l'aide des flux à l'interface eau-sédiment calculés respectivement lors des

campagnes de mai et octobre. Ces flux ont été supposés constants au cours de 4 semaines de chaque suivi.

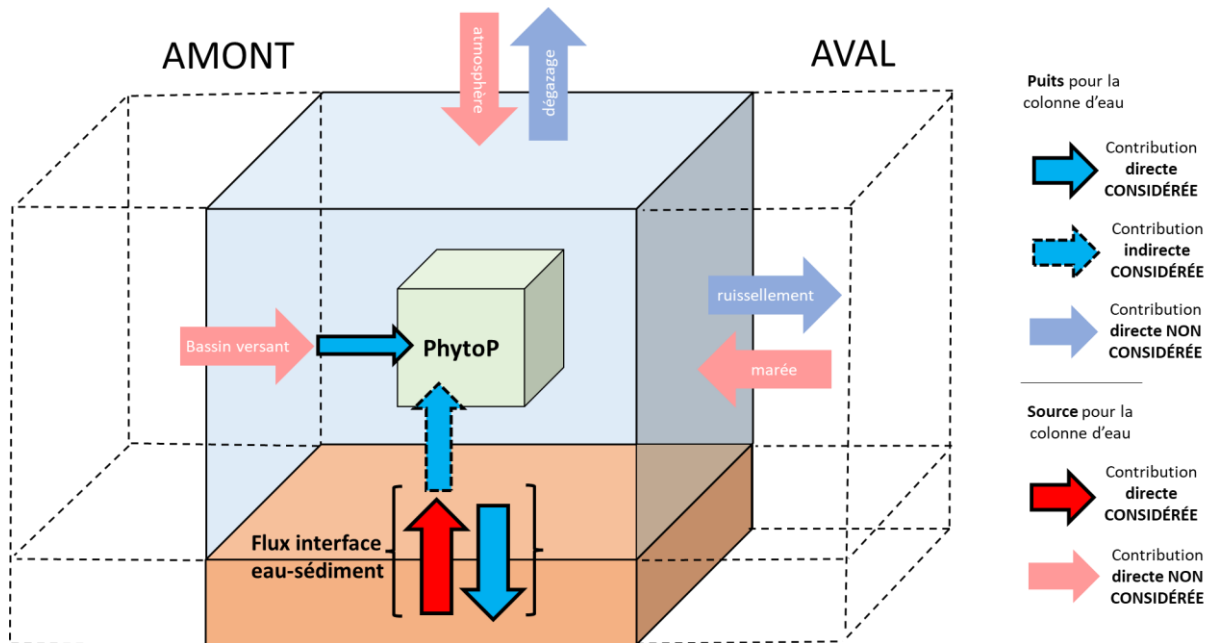


Figure 2. 17. Schéma conceptuel simplifié de l'intégration des flux de nutriments (flèches) considérés et non considérés dans ce travail. La taille des flèches n'est pas représentative de l'intensité des flux.

4. Tests statistiques

Tous les tests statistiques ont été réalisés à l'aide du logiciel R studio (1.2.1335). Des analyses de variance (ANOVA) et tests post-hoc de type Tuckey (seuil $\alpha = 0.05$) ont pu être réalisés. Afin de respecter la validité des tests (notamment la normalité des résidus), les données ont pu être transformées à l'aide la fonction logarithme Si les résidus ne suivaient pas la normalité, les tests de Kruskal Wallis et post-hoc de Wilcoxon ont pu être réalisés pour déterminer les différences entre réplicats. Des tests de corrélation entre variables ont été utilisés par les méthodes de Pearson ou Kendall selon la normalité ou non normalité des résidus.

Chapitre 3

Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): Evidence of temporal pattern

Ce travail a été publié en premier auteur dans le journal **Water Research**, 189 (2021) 116567. La version officielle est présentée en Annexe 3.

Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): Evidence of temporal pattern

Raphaël Moncelon ^a, Marie Gouazé ^a, Philippe Pineau ^a, Eric Bénéteau ^b, Martine Bréret ^a, Olivier Philippine ^c, François-Xavier Robin ^c, Christine Dupuy ^a, Edouard Metzger ^b

^a Laboratoire LIENSs, UMR 6250, La Rochelle Université, Bâtiment ILE, 2 Rue Olympe de Gouges, La Rochelle, France

^b LPG-BIAF, Bio-Indicateurs Actuels et Fossiles, UMR CNRS 6112, Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

^c UNIMA, 28 rue Jacques de Vaucanso, ZI de Périgny, 17180 Périgny, France

* Corresponding author: Raphaël Moncelon, LIENSs Laboratory, raphael.moncelon1@univ-lr.fr, +33642306387

Résumé

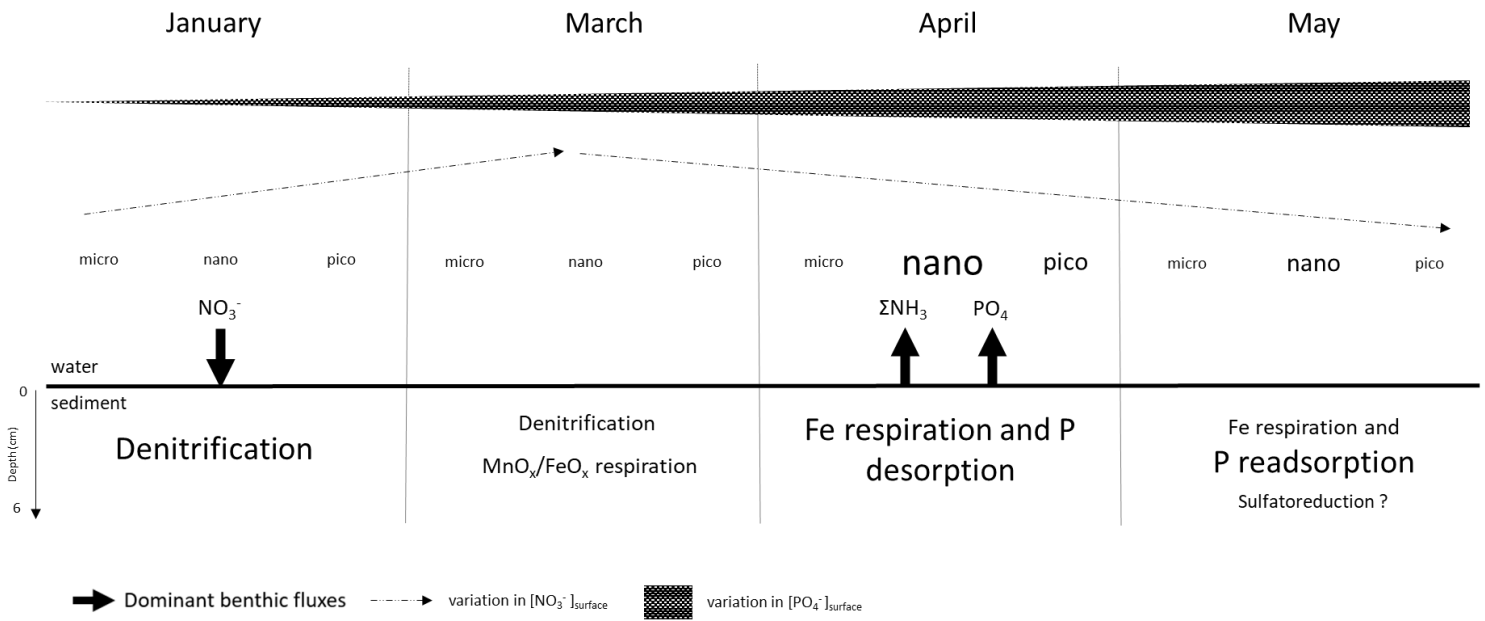
Dans les systèmes d'eau douce, les sédiments peuvent constituer une source importante de phosphate (PO₄) pour la colonne d'eau. Le caractère limitant de cet élément dans de tels systèmes conduit à considérer ces apports autochtones en termes de risques d'eutrophisation et d'enjeux pour la qualité de l'eau. Un suivi de quatre mois (janvier, mars, avril et mai 2019) a été réalisé dans un canal secondaire fortement limité en PO₄ issu d'un système d'irrigation artificiel de Charente-Maritime (France) afin de faire le lien entre la mobilisation des produits de reminéralisation dans les 6 premiers cm de sédiment (méthodes classiques de carottage/centrifugation et gel 2D-DET) et la dynamique de la biomasse phytoplanctonique dans la colonne d'eau. Les résultats ont montré des modèles congruents entre la succession temporelle des processus de minéralisation de la matière organique dans les sédiments et la dynamique de la biomasse primaire dans la colonne d'eau. En janvier et mars (période hivernale), le PO₄ s'est avéré être retenu dans le sédiment anoxique par adsorption sur les oxydes de fer. Les nitrates de l'eau interstitielle ont inhibé pendant environ un mois la respiration des oxydes métalliques dans les premiers cm de sédiment, limitant ainsi la disponibilité du PO₄ et la croissance du phytoplancton. En avril et mai (début du printemps), après l'épuisement du nitrate des eaux interstitielles, la réduction des oxydes de fer a libéré du PO₄ dans l'eau interstitielle, générant un flux diffusif sortant significatif du sédiment vers la colonne d'eau, maximum en avril avec -1.10E-

$04 \pm 2.81E-05 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Cette libération a coïncidé avec la croissance du nanophytoplancton ($5,50 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) et une augmentation potentielle de la concentration de PO_4 dans la colonne d'eau. Ce travail donne un aperçu de l'importance du couplage benthose-pélagos dans les systèmes anthropisés comme les marais. Ce modèle conceptuel doit être déployé sur d'autres sites d'intérêt où la charge interne de phosphore prend le pas sur les apports externes et où l'atténuation des nitrates détermine son recyclage benthique et finalement sa biodisponibilité. Ceci est essentiel pour caractériser la qualité du milieu aquatique afin de limiter les risques d'eutrophisation.

Abstract

In freshwater systems, sediment can be an important source for the internal loading of PO_4 . The limiting character of this element in such system leads to consider this phenomenon in terms of eutrophication risks and water quality stakes. A four-months follow-up (January, March, April and May 2019) was carried out in a strong phosphate (PO_4) limited secondary channel from an artificial irrigation system of Charente-Maritime (France) to link the mobilization of remineralization products in the upper 6 cm layer of sediment (conventional core slicing/centrifugation and DET probes) and the phytoplankton biomass dynamics in the water column. Results showed congruent patterns between the temporal succession of the organic matter mineralization processes in the sediment and the primary biomass dynamics in the water column. In January and March (considered in winter), PO_4 proved to be retained by adsorption onto iron oxides in anoxic sediment since pore water nitrate inhibited for about a month the respiration of metal oxides in the first cm of sediment, thus limiting PO_4 availability and the phytoplankton growth. In April and May (early spring), after exhaustion of pore water nitrate, the dissolutive reduction of iron oxides released PO_4 into pore water generated a significant diffusive outgoing flux from the sediment to the water column with a maximum in April ($-1.10E-04 \pm 2.81E-05 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). This release coincided with the nanophytoplankton bloom ($5.50 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) and a potential increase of PO_4 concentration in the water column. This work provides some insight on the importance of benthic-pelagic coupling in anthropogenic systems. This conceptual model has to be deployed on other sites of interest where internal loading of P takes precedence over external inputs and nitrate mitigation drives its benthic recycling and ultimately its bioavailability. This is to be essential to characterize the aquatic environment quality in order to limit eutrophication risks.

Keywords: Freshwater marsh, phytoplankton, early diagenesis, nutrient fluxes, nitrogen, iron, phosphorus



Graphical abstract 3. 1. Monthly *in situ* monitoring of the coupling between the sedimentary compartment and the water column in a temperate freshwater marsh.

1. Introduction

The importance of wetland ecosystems has been widely recognized for services such as carbon catchment control (Chmura et al., 2003; Sousa et al., 2010) or water purification led by primary producers (Smith, 2003). Phytoplankton structure and dynamics has been well studied in both marine environments (Legendre and Rassoulzadegan, 1995; Hlaili et al., 2014) and freshwater ecosystems (Tortajada et al., 2011; Masclaux et al., 2014; David et al., 2020a, 2020b). Its development can depend on bottom-up factors such as water temperature, light penetration or nutrient availability (Reid et al., 1990) and/or top-down factors such as grazing or parasitism (Reid et al., 1990; Lynn, 2003), or macrophyte competition (Barrow et al., 2019). The variations of the physical-chemical parameters in the water column and their consequences on phytoplankton dynamics are well documented in marine coastal zones (Justić et al., 1995; Dupuy et al., 2011) and continental freshwater environments (Soballe and Kimmel, 1987; Søndergaard et al., 2017). Temporarily, two blooms are generally mentioned in saline environments, in early spring and late summer (Morais et al., 2003; Toompuu et al., 2003). However, little is known about marsh ecosystems. Research focusing on the variation of water column settings on these dynamics shows a close relation to physical and chemical parameters of the environment both in freshwater or brackish environments. While the phytoplankton dynamics seems to depend less on the season in brackish environments but more on the renewal of water (Tortajada et al., 2011), significant temporal succession has been highlighted in freshwater marshes (Masclaux et al., 2014).

By their position in the watershed, marshes receive huge amounts of nutrients coming from the continent by soil leaching, such as nitrogen (N) and phosphorus (P), essential for primary producers' growth (Redfield, 1958; Søndergaard et al., 2017). Among these elements, P is widely recognized as the principal factor of phytoplankton growth, especially in freshwater systems (Schindler, 1974; Søndergaard et al., 2000; Kraal et al., 2015). Human activities can alter the growth-limiting nutrients, especially through wastewater or various surfaces runoff (Withers and Jarvie, 2008) and can cause eutrophication (Schindler, 1974; Smith, 2003). The reduction of external growth-limiting nutrients as P from shift in management framework would lead to an increase in the importance of sediment as an internal source (Perkins and Underwood, 2001). In some lowland river systems, P released from organic matter (OM) remineralization in the sediment may even be the main source of P in the water column (van Dael et al., 2020) and thus for the phytoplankton productivity. This loading from sediment could also determinate the P limitation in freshwater ecosystems such as lakes (Wu et al., 2017).

Many techniques exist for calculating diffusive fluxes at the sediment-water interface (SWI), such as the *in situ* use of benthic chambers, or *ex situ* measures through the use of Fick's law (Grenz

et al., 1991, Viollier et al., 2003). The latter allow an evaluation of redox processes in the sediment through the modelling of sediment profiles (Grüneberg et al., 2014). More recent techniques such as the use of 2D gel probes provide results (flux and profile modeling) with better vertical and horizontal resolution (Jézéquel et al., 2007; Santner et al., 2015; Thibault de Chanvalon et al., 2017). They make it possible to document the intense gradients that can be expected during P remobilization.

Benthic phosphorus dynamics is well documented, in both marine and freshwater systems (Boström et al., 1988; Caraco et al., 1990; Anschutz et al., 1998; Ekholm and Lehtoranta, 2012), and depends on the evolution of the oxide stocks in the sediment. The iron cycle is of particular interest in understanding the phosphate (PO_4) remobilization, having the capacity of forming relatively stable $\text{Fe}(\text{OOH})\text{-P}$ complexes preventing its dissolution (Herzprung et al., 2010). The dynamics of elements interacting with the iron cycle in sediment and influencing its mobilization, such as oxygen, nitrates, manganese, and sulphur, is therefore a major issue in understanding the mechanisms governing the release of PO_4 into the water column (Borggaard et al., 1990; Caraco et al., 1990; Herzprung et al., 2010; Xiao et al., 2015). Vertical oxidant successions in the first stages of biotic OM mineralization in sediment, called early diagenesis, are well known in marine environments (Froelich et al., 1979; Aller, 2004). However, temporal succession of these processes is poorly documented (Thibault de Chanvalon et al., 2016). Moreover, retrospective reports on the response of pelagic nutrient and biota are quite frequent (Jeppesen et al., 2005; Welch and Cooke, 2005), but rarely combined with the *in situ* sediment analysis (Grüneberg et al., 2014; Liu et al., 2016).

The high productivity of the Marans' site already observed despite the strong P limitation (Masclaux et al., 2014) testifies to the importance of internal P recycling in this system. The objective of this study is to propose for the first time an interdisciplinary seasonal benthos-pelagos *in situ* monitoring in a strong P-limited coastal freshwater marsh. It is of interest to target such P limited site as environmental policies focuses on limiting P release into natural aquatic systems which consequence is the increase of water bodies characterized by high N/P ratios. The main hypothesis of this work lies on the importance of temporal variation of benthic mineralization processes for the phytoplankton development through generated nutrient fluxes at the SWI. Benthos-pelagos coupling was assessed through a combined ecological and biogeochemical approach, with temporal phytoplankton biomass measurements and nutrient and metal oxides profiling. Diffusive fluxes were obtained from porewater chemical gradients from core slicing (0.5 cm resolution) and 2D-DET gel deployment (submillimeter resolution).

2. Results

2.1. Physical-chemical parameters of the water column

Temperature increased regularly between the end of January and May, rising from 8°C to 15°C on average in the channel (Figure 3.1). Discrete sampling points indicated (measured with WTW sensor) 7.5, 10, 14 and 14°C for January, March, April and May respectively. Conductivity was relatively stable around 850 $\mu\text{S cm}^{-1}$, which represents a salinity around 0.5. Dissolved oxygen increased between late January and late February (approximately 5 to 17 mg L^{-1}). From April to May, it decreased on average from about 17 to 10 mg L^{-1} . Discrete sampling indicated subsequently 9, 11, 14.5 and 11.3 mg L^{-1} for January, March, April and May respectively.

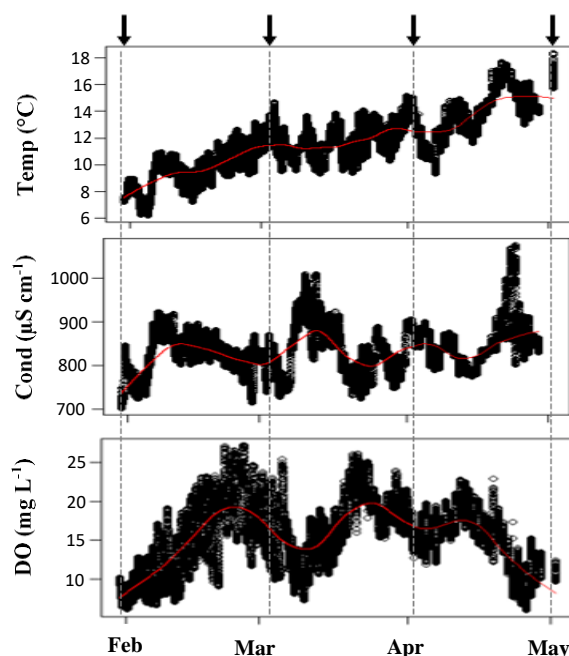


Figure 3. 1. Water column temperature (Temp), conductivity (Cond) and dissolved oxygen (DO) of Marans monitored continuously from January to May. Black arrows corresponded to the field campaigns. The red lines represented the LOWESS smoother of the data (Cleveland, 1981).

Nitrogen was mainly represented by NO_3^- with the highest concentration ($668 \mu\text{mol L}^{-1}$) observed in March (Tuckey test, $F(3) = 7.58$, $p < 0.05$) (Table 3.1). NO_2^- concentration was the highest in April ($20.43 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Tuckey test, $F(3) = 14.06$, $p < 0.05$). ΣNH_3 concentration was higher in April ($79 \mu\text{mol L}^{-1}$) than those of January and March (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 8.66$, $p < 0.05$). SRP increased over time, from 0.00 to $0.37 \mu\text{mol L}^{-1}$ in March and May respectively. However, no significant differences were noted despite the increase (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 5.64$, $p < 0.05$).

Finally, Si concentration in April ($154 \mu\text{mol L}^{-1}$) was higher than for March (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 3.17$, $p = 0.05$). According to Redfield ratio calculations (Figure. 3.S1, Annexe 1), the study site was only phosphate-limited for planktonic primary producers, all along the survey.

Table 3. 1. Average nutrient concentrations (mean \pm sd) in core bottom water in January, March, April and May 2019 at Marans.

Concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NO_3^-	NO_2^-	ΣNH_3	SRP	Si
January	368.61	7.84	17.46	0.10	100.57
March	667.89 ± 66.44	4.93 ± 1.19	21.50 ± 2.49	BQL	70.29 ± 10.90
April	401.97 ± 6.60	20.43 ± 0.77	78.63 ± 0.40	0.14 ± 0.14	154.26 ± 17.89
May	370.78 ± 81.03	11.74 ± 3.30	70.14 ± 28.95	0.37 ± 0.02	124.33 ± 34.50

2.2. Phytoplankton dynamics

From January to March, the phytoplankton biomass was between 1 and $3.4 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ depending on the size class, and dominated by the microphytoplankton (Figure 3.2). However, no significant difference was observed between the three size classes neither in January (ANOVA, $F(2) = 1.21$, $p > 0.05$) nor in March (ANOVA, $F(2) = 3.55$, $p > 0.05$). In April, a significant nanophytoplankton development was observed with $5.5 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tuckey *post Hoc* test, $p < 0.001$). A similar pattern was observed in May, with a dominant nanophytoplankton biomass, four times higher than that of the other two size classes (4 and $1 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ respectively) (Tuckey *post Hoc* test, $p < 0.001$).

Within each size class, the April nanophytoplankton and picophytoplankton biomasses (5 and $3 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ respectively) were higher than in January, March and May (Tuckey *post Hoc* test, $p < 0.03$ and $p < 0.001$ respectively).

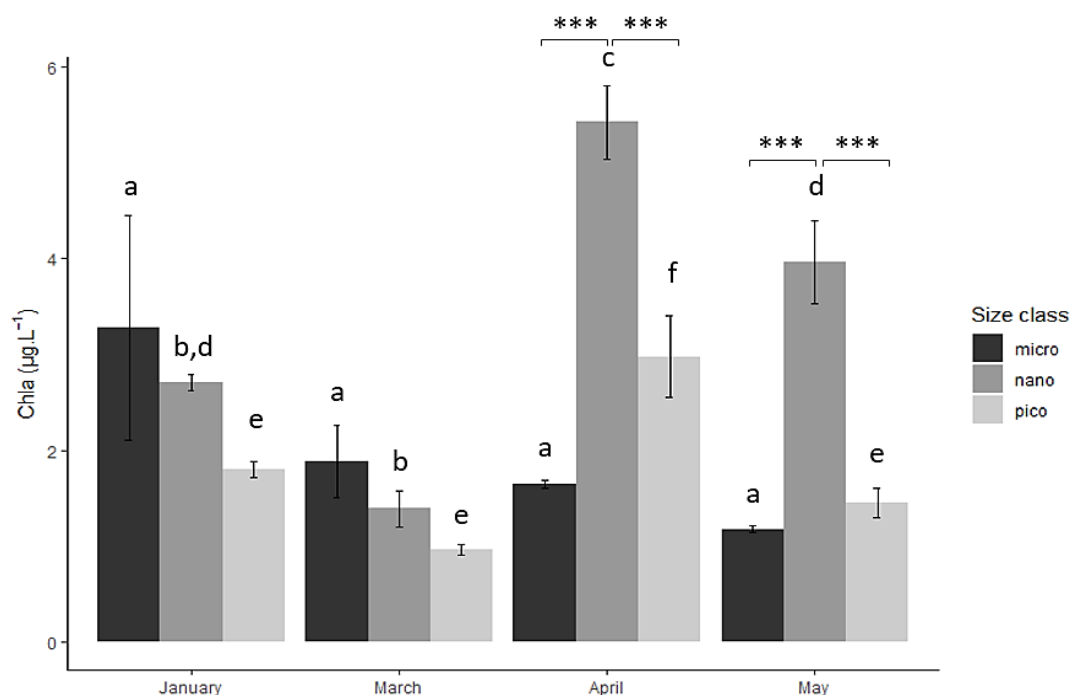


Figure 3. 2. Barplot showing the average chlorophyll *a* (Chla) biomasses (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at Marans in January, March, April and May 2019. The letters highlighted the significant differences between the dates at fixed size class. The stars highlighted the significant differences between the size classes at fixed date (ANOVA and Tuckey *post Hoc* tests, $\alpha < 0.05$, $p < 0.001$: ***).

2.3. Sediment geochemistry

In late January, NO_3^- mean concentration was around $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ with high spatial variability between 0 and 2 cm depth and decreased sharply to reach about $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 3.5 cm depth (Figure 3.3). Same pattern was observed for NO_2^- with a maximum mean concentration in the top layer ($43 \mu\text{mol L}^{-1}$) which decreased rapidly to reach the detection limit at 3.5 cm depth. Early in March, only the first sediment layer showed detectable nitrate and nitrite with 37 and $6 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. Then, no sample showed detectable concentrations.

Mn_{asc} showed a maximum concentration in late January in the first layer of sediment (3.2 mmol kg^{-1}) and remained constant downwards at 1.5 mmol kg^{-1} . For March, April and May, values ranged between 1.0 to 1.5 mmol kg^{-1} . Mn_d presented a linear increase along the core in January, April and May between 1 to $60 \mu\text{mol kg}^{-1}$. A peak was observed in March between 0 and 3 cm, with a maximum of $35 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Fe_{asc} was higher in January and May around 25 mmol kg^{-1} and lower in March and April around 20 mmol kg^{-1} , until 4 cm depth. In late January, Fe_d was near the detection limit from 0 to 5 cm, and

in March a first peak was observed at 1.5 cm ($47 \mu\text{mol kg}^{-1}$) at the same depth as the manganese one. In April, a strong mobilization was detected between the surface and 4 cm deep with a peak of $152 \mu\text{mol kg}^{-1}$. It then increased to $238 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the deepest layers. In May, at the same depth dissolved iron peaked at $70 \mu\text{mol kg}^{-1}$, to then reach $232 \mu\text{mol kg}^{-1}$ at 6 cm depth. In April and May, Fe_d increased from 4 and 3 cm depth respectively to reach more than $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the core bottom.

P_{asc} ranged between 4 and 5 mmol kg^{-1} in January, March and May, without any real trend with depth. It was higher in April to reach between 5 and 6 mmol kg^{-1} . SRP was under detection limit in January. A first peak of $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ appeared at 1.5 cm depth in March (concomitant with manganese and the first iron peak) to increase in April, with a strong mobilization in the first 2 cm with a maximum of $32 \mu\text{mol L}^{-1}$. In May, a weaker and deeper peak was observed (3 cm depth, $22 \mu\text{mol L}^{-1}$). These two peaks seemed to coincide with the globally increase of dissolved iron mobilization in the first 4 cm of sediment, especially in April.

Sulphate profiles showed generally increasing concentrations with depth, with the highest concentrations observed in January (2 to 8 mmol kg^{-1} at surface and depth respectively). In March, April and May, concentrations ranged from about 0.5 mmol kg^{-1} at the surface to 3 mmol kg^{-1} at depth. Concentrations in April were the lowest and showed the smallest gradient (between 0.5 and 1.5 mmol kg^{-1}) along the sediment.

For both January and March, ΣNH_3 concentrations ranged from nearly $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ to $130 \mu\text{mol L}^{-1}$ between top layer and 6 cm deep respectively, with a slight increase in the last centimeter. ΣNH_3 concentrations in April and May were about 4 times higher than those obtained in winter in the surface layer (193 and $175 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively), and presented a maximum peak in May at 3 cm depth to reach $439 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Si had the same vertical trend for every month with a slightly increasing concentration along both the core column and time. Maxima observed were at around 5 cm depth, with 411, 496, 583 and 682 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for January, March, April and May respectively.

The alkalinity increased over months and was positively correlated with ΣNH_3 concentration in porewater ($p < 0.001$, $r^2 = 0.76$). In January, it ranged between 6.5 and 7.7 mmol kg^{-1} at the surface and core bottom layer respectively, with a slight increase in the last centimeter. It then increased from March (between 7.0 and 8.9 mmol kg^{-1}) to April (between 10.5 and 13.5 mmol kg^{-1}).

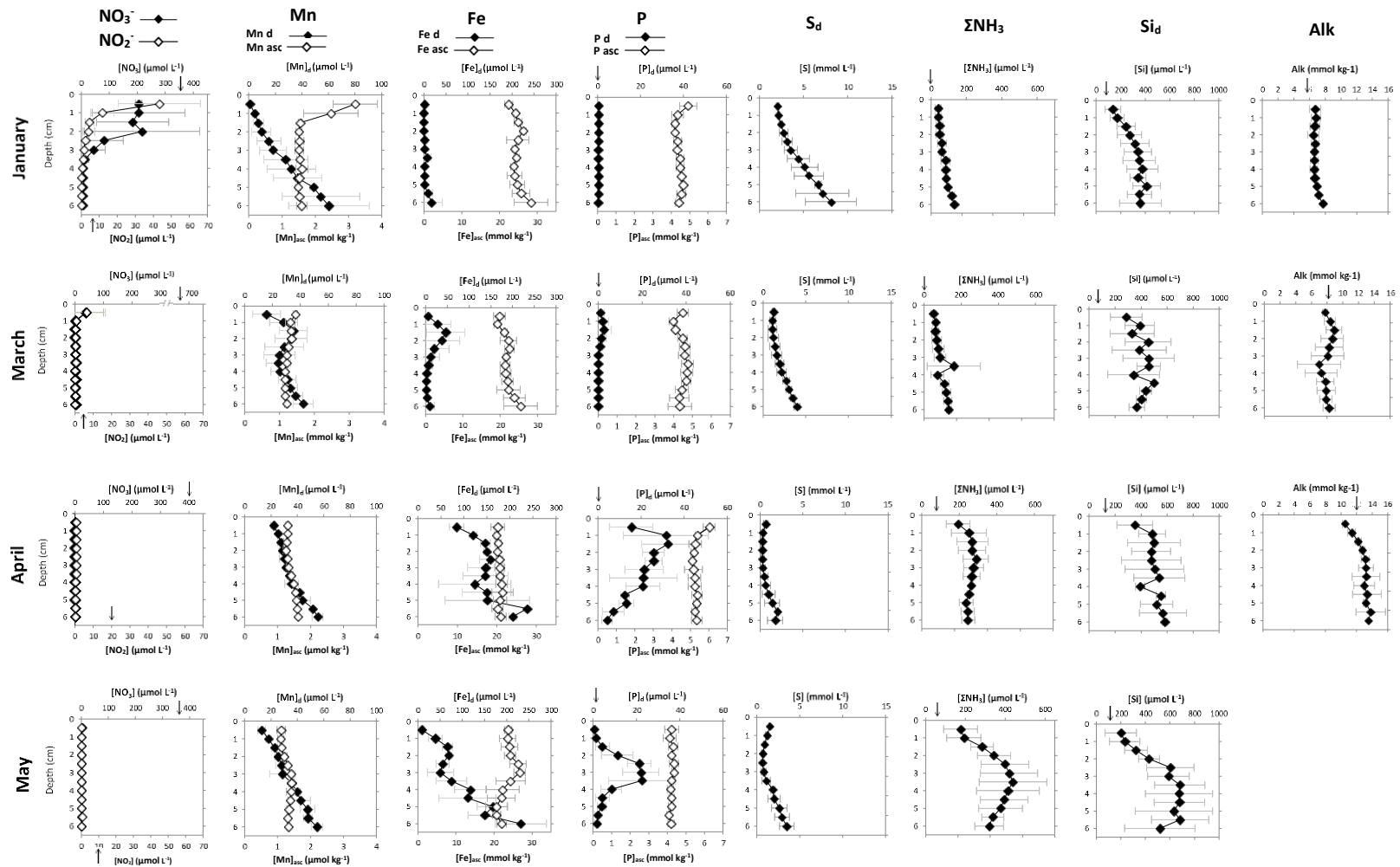


Figure 3. 3. Dissolved NO_3^- , NO_2^- , Mn_d - Mn_{asc} , Fe_d - Fe_{asc} , SRP (P_d)- P_{asc} , SO_4 (S_d), ΣNH_3 , Si_d , and alkalinity (Alk) profiles (mean \pm sd) along the sediment column from 0 to 6 cm depth at Marans in January, March, April and May 2019. No data for alkalinity in May. The representation of standard deviation (n=3) indicates the spatial variability in the sediment. The arrows represented the concentration of the element under consideration in the water column.

The 2D representation of dissolved iron, nitrite and SRP in the sediment pore water was made in April (Figure 3.4). Both iron gels (probe 1 and 2) showed an increasing concentration with depth with mobilization starting at nearly 0.5 cm below the SWI and increased sharply from 15 to 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 1.5 cm depth for probe 1 and from 30 to 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 2.5 cm depth for probe 2. The concentrations then increased slightly to reach a maximum of 290 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 240 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 12 cm deep for probe 1 and probe 2 respectively. On probe 1, nitrite was only present in a thin layer between the SWI and 1 cm depth (maximum concentrations of about 65 $\mu\text{mol L}^{-1}$). The average SRP (probe 2) presented a strong mobilization between 1 and 6 cm with a maximum concentration about 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The lateral heterogeneity was more pronounced on probe 1 (e.g. Fe_d -depleted and NO_2 -rich zones between 5-9 cm and 0-2 cm depth respectively, on a 2 cm width).

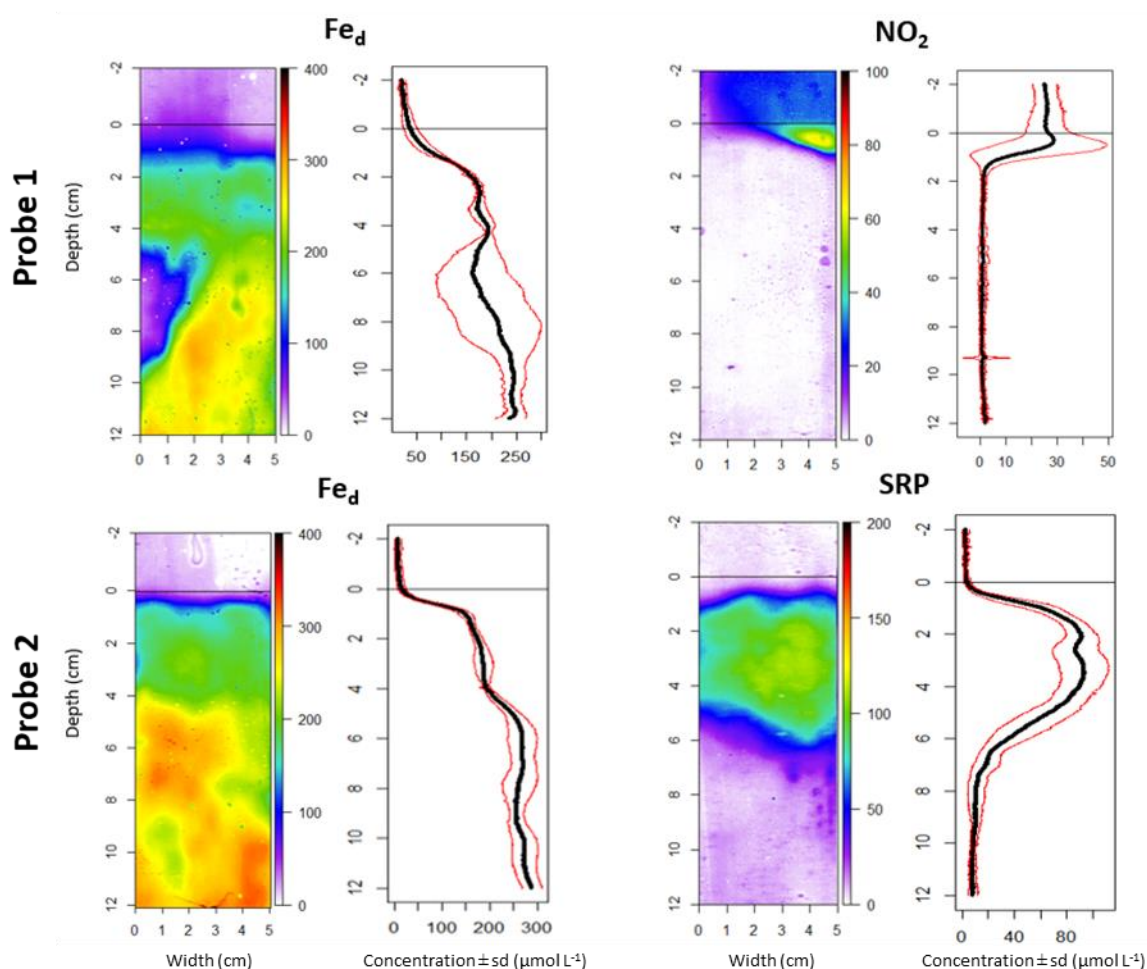


Figure 3. 4. 2D pore water distribution of iron (Fe_d) (probe 1 and 2), nitrite (NO_2) (probe 1) and soluble reactive phosphorus (SRP) (probe 2) concentrations of cores at Marans in April, and their associated 1D profile (black bold line represented the mean concentration, red lines, standard deviation). The horizontal black line represented the SWI. The color scale on the right of each image represented the concentrations in $\mu\text{mol L}^{-1}$. The probes came from two different cores.

The $\text{Fe}_{\text{asc}}/\text{P}_{\text{asc}}$ ratio is an interesting indicator to understand the effects of the adsorption site saturation on the remobilization of P in the porewater (Anschutz et al. 1998, Thibault de Chanvalon et al 2016). Between 1 and 5 cm deep, in January and May $\text{Fe}_{\text{asc}}/\text{P}_{\text{asc}}$ ratio was quite similar around 6. (Figure 3.5). In March and April, this ratio was lower around 5 and 4 respectively.

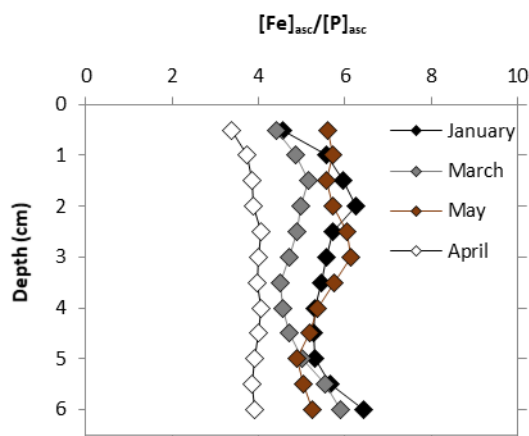


Figure 3. 5. $[\text{Fe}]_{\text{asc}}/[\text{P}]_{\text{asc}}$ ratio along the sediment column from 0 to 6 cm at Marans in January, March, April and May 2019.

2.4. Benthic fluxes and high spatial resolution consideration

Incoming oxygen fluxes were observed (around $10^{-2} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), with maximum fluxes in May significantly higher than those of March (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 12.19$, $p = 0.03$) (Table 3.2) The nitrogen nutrient fluxes were most heterogeneous, recording ingoing and outgoing fluxes depending on the element studied. Ingoing NO_3^- and NO_2^- fluxes were observed for each date with a significantly higher flux in January ($4.53\text{E}^{-03} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Tuckey test, $F(3) = 6.48$, $p < 0.05$ and $5.06\text{E}^{-04} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Tuckey test, $F(3) = 5.87$, $p < 0.05$ for NO_3^- and NO_2^- respectively). Lastly, ΣNH_3 fluxes tended to be outgoing for each date. No significant differences were noted between dates (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 4.59$, $p = 0.20$). A slight SRP influx in January and efflux between March and May was observed. The outgoing flux in April ($-1.10\text{E}^{-04} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) was significantly higher and 10 times greater compared to ones in March (Tuckey test, $F(3) = 12.51$, $p < 0.005$). The Si fluxes showed an outgoing flux for each date. No significant differences were noted (Tuckey test, $F(3) = 2.06$, $p = 0.18$). Finally, the iron flowed out regardless of the date. The February flux ($-2.10\text{E}^{-06} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) was significantly lower than those of March, April and May (Tuckey test, $F(3) = 10.38$, $p < 0.05$).

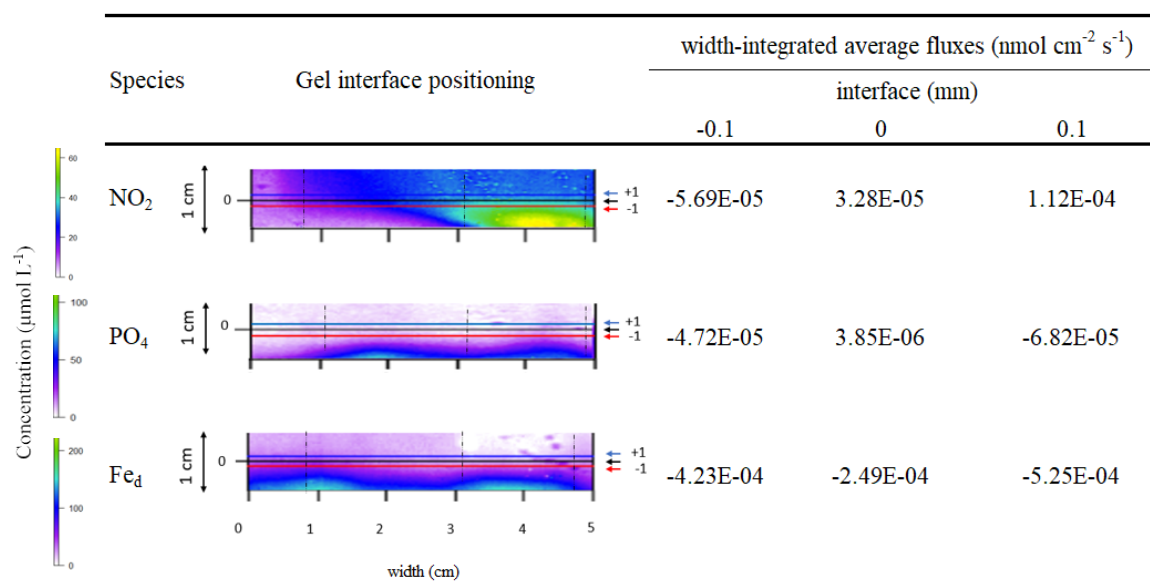
Table 3. 2. O₂, average nutrient and iron (Fe²⁺) sediment-water interface fluxes (mean ± sd) at Marans in January, March, April and May 2019. For O₂, values corresponded to averages of 10 fluxes estimated on one core per date. For nutrients and Fe²⁺, values correspond to averages of 3 fluxes estimated on each individual core. BQL corresponded to values below quantification limit.

Flux (nmol cm ⁻² s ⁻¹)	O ₂	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	ΣNH ₃	SRP	Si	Fe ²⁺
January	1.67E-02 ± 1.45E-03	4.53E-03 ± 1.47E-03	5.06E-04 ± 1.71E-04	-1.30E-05 ± 6.11E-05	1.31E-06 ± 8.23E-07	-2.00E-04 ± 1.17E-04	-2.10E-06 ± 3.68E-06
March	1.46E-02 ± 1.28E-03	7.59E-04 ± 7.71E-04	1.01E-04 ± 1.01E-04	-1.16E-04 ± 8.04E-05	-1.00E-05 ± 7.06E-06	-5.65E-04 ± 2.59E-04	-1.85E-04 ± 9.43E-05
April	2.04E-02 ± 2.17E-03	9.19E-05 ± 7.01E-05	BQL	-1.04E-03 ± 9.76E-05	-1.10E-04 ± 2.81E-05	-4.82E-04 ± 2.46E-04	-1.97E-04 ± 5.02E-05
May	3.10E-02 ± 5.76E-03	1.56E-04 ± 1.14E-04	1.23E-06 ± 8.41E-07	-2.94E-04 ± 7.00E-04	-7.00E-06 ± 7.24E-06	-1.01E-03 ± 2.82E-04	-1.34E-04 ± 5.80E-05

The fluxes calculations via the modeling of 2D gel concentrations showed the impact of the core scale heterogeneity on the fluxes and the importance of interface positioning (Table 3.3). At the 0 interface, NO₂⁻ and SRP presented an incoming flux of the order of 10⁻⁵ and 10⁻⁶ μmol cm⁻² s⁻¹ respectively. A Fe_d efflux was observed around -2E⁻⁰⁴ nmol cm⁻² s⁻¹.

The change in the interface positioning generated variability in flux directions. For NO₂⁻, a +/- 1mm positioning generated a mean outgoing (10⁻⁵ μmol cm⁻² s⁻¹) and incoming (10⁻⁴ μmol cm⁻² s⁻¹) flux respectively. For SRP, these two positions produced an outgoing flux of the same magnitude order (10⁻⁵ μmol cm⁻² s⁻¹). Only the averaged iron fluxes were always outgoing whatever the interface considered, which showed a better homogeneity in the upper part of the gel.

Table 3. 3. Integrated average NO₂⁻ (probe 1), SRP and Fe_d (probe 2) fluxes at the 2D-gel interface as a function of the interface positioning (-1; 0; +1 mm).



3. Discussion

3.1. Phytoplankton dynamics and nutrients availability

The phytoplanktonic dynamics observed at Marans can be qualified as relatively classic for a freshwater system (Tortajada et al., 2011). A poor development in winter regardless of the size classes was explained by the unfavorable physical conditions (low temperature and probably luminosity) despite huge nitrates values in March (Table 3.1) probably coming from near agricultural soil leaching (Tortajada et al., 2011). The nanophytoplankton bloom observed in April could be attributed to much more favorable physical conditions (increase in temperature and probably luminosity), but also in nutrient charging of the system, and especially in dissolved phosphorus (see below for link benthos-pelagos coupling) as strong limiting factor (Kraal et al., 2015; Horppila, 2019). These very weak concentrations of SRP, not exceeding $0.4 \mu\text{mol L}^{-1}$, were of the same magnitude order as those measured in the work of David et al (2020a) in a comparable environment. Such weak concentration could suggest a constant upstream to downstream flow of water preventing its accumulation or a rapid withdrawal by autotrophic organisms (Masclaux et al., 2014).

The P limitation at Marans could induce competition between different phytoplanktonic communities. The high surface area/volume ratio and the active metabolism of nanophytoplankton and picophytoplankton make them more efficient to uptake nutrients than larger cells (microphytoplankton) (Legendre et Rasoulzadegan 1995; Masclaux et al., 2014) which could explain the dominance of nanophytoplankton at early spring in this study.

However, these dynamics over time was not entirely consistent to those observed in comparable systems. If a slight spring development of nano-microphytoplankton was observed in David et al. (2020a), the real difference appeared to occur in March, when a strong microphytoplankton development has been observed in other works, in addition to the piconanophytoplankton (Masclaux et al., 2014). The absence of such a development in this work would suggest that a possible bloom took place between sampling dates, in line with the potential fast phytoplankton response to environmental changes (Thyssen et al., 2008). Indeed, the decrease of nitrate in the water column from March to May (668 to $371 \mu\text{mol L}^{-1}$) as well as the increase of the dissolved O_2 concentration (Figure 3.1) could indicate a nutrient uptake by primary producers as observed in April that would have started before (Masclaux et al., 2014). Moreover, P limitation in Marans did not allow a strong development with regard to the

Redfield ratio (Justić et al., 1995), but shift in such limitation could be possible, attributed to the endogenous recycling of P (Wu et al., 2017) through diagenetic processes.

3.2. Temporal succession of dominant diagenetic processes

3.2.1. Initial condition : winter situation

The high NO_3^- concentration in the water column and the high NO_3^- - NO_2^- concentration in January between the interface and 3 cm depth suggested water column as the main nitrate source for the sediment, rather than nitrification in the sediment of low-nitrate environments (Middelburg et al., 1996). The strong NO_3^- - NO_2^- gradient in these sediment layers (Figure 3.3) led to consider denitrification as the main process for nitrogen removal since the only slight reduction to ammonia (DNRA) occur in the sediment (Binnerup et al., 1992; Rysgaard et al., 1993)

Here, denitrification appeared to indirectly inhibit the SRP remobilization, by inhibiting the reduction of iron oxides (Wauer et al., 2005; Petzoldt and Uhlmann, 2006; Schauser et al., 2006; Grüneberg et al., 2014) whereas Mn and Fe cycles quickly dominated early diagenetic processes in coastal marine sediment (Pastor et al., 2018). Indeed, the only trace-state presence of SRP congruent with the non-detection of Fe_d and the relatively large stock of iron oxide along the profile (Figure 3.3) suggested a low iron oxide reactivity. The high NO_3^- concentration in the surficial sediment in winter, plus the probable thin oxic layer, could promote iron oxidation and explain the maximum Fe_{asc} values and the Mn_{asc} peak at the sediment surface (Figure 3.3) (Hansen et al., 2003; Burgin et al., 2011). These high oxides concentrations allow a great amount of adsorption sites for PO_4 , which would be immediately uptaken during OM mineralization. The deeper Fe_{asc} values could be explained by a ferrous fraction Fe^{2+} associated with iron monosulphide (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1999). The constant increasing gradient of Mn_d could be generated by dissolutive manganese reduction during OM mineralization following the appearance of favourable redox conditions. Another possible source of dissolved manganese could be the reduction of manganese oxides by reduced iron diffusion from a deeper source. Moreover, the concomitant low P_{asc} (Figure 3.3) and low SRP values in January could suggest that mineralization was still low at this time of the year. Moreover, in considering ΣNH_3 and alkalinity in porewater as a tracer of anaerobic

mineralization processes, their slight increase in the last cm seemed to indicate the occurrence of such processes under the sampling area (Figure 3.3).

3.2.2. Spring time evolution

In March, the slight presence of nitrate and nitrite in sediment surface indicated that the denitrification became shallower. Overlying waters were more concentrated (Table 3.1) probably due to inputs from watershed, suggesting that denitrification was relatively fast, limiting diffusion of nitrate and nitrite downwards. Moreover, the non-accumulation of ΣNH_3 between January and March (Figure 3.3) would be consistent with anammox reaction for the nitrogen removal, possible as long as NO_3^- was not totally depleted (Canfield et al., 1993). However weak gradients of ΣNH_3 in the surficial sediment made this hypothesis unlikely. The peak of Mn_d also suggested a consumption of manganese oxides for mineralization of OM in the first 3 cm (Figure 3.3) as evidenced by the decrease in Mn_{asc} at the surface between January and March, which could lead to the first remobilization of phosphorus explained by the slight peak of SRP at 1.5 cm depth. The presence of a first Fe dissolved peak concurrent to the dissolved Mn one also suggested the beginning of the consumption of Fe^{3+} hydroxides as a terminal electron acceptor for the degradation of OM. This seemed to be consistent with the decrease of Fe_{asc} in the sediment at that time. This decrease could also be attributed to the non-efficient Fe^{2+} reoxidation due to the absence of NO_3^- and the thin oxic layer. The quantities of oxides were certainly still too high to permit a significant diffusive P flux into water column (Table 3.2) as shown by the high ratio $\text{Fe}_{asc}/\text{P}_{asc}$ (Figure 3.5) and the rather weak mineralization.

The total depletion of nitrate and nitrite in the sediment from April (Figure 3.3) and the increase in temperature (Figure 3.1) were favourable factors for triggering the chemical and microbial reduction of iron hydroxides (Jensen et al., 1995) as OM mineralization pathway. The sharp increase in Fe_d in the porewaters within the first 4 cm in April and the second peak in the first 3 cm in May was an evidence of the iron oxides consumption (Figure 3.3). As a result, the phosphate sorbed onto iron hydroxides was released into interstitial waters and seemed to be the main route for SRP mobilization, rather than the dissimilatory sulphate reduction observed in estuarine systems (Pan et al., 2020). The phosphate mobilization attributed to the 4 first cm in spring was the highest and most superficial in April, according to P_{asc} diminution in the first cm (Figure 3.3). A significant SRP efflux was observed at that time (Table 3.2). 2D gels realization in April allowed to validate and strengthen the link between iron and P cycle observed via core slicing profile within the upper part of the sediment in Marans (Figure 3.4)

(Pan et al., 2019). Moreover, the overall trend of Fe_d to increase in depth, as for Mn_d , suggested more favourable redox conditions for the OM mineralization via the iron reduction route.

The OM mineralization could also be identified via the sharp increase in alkalinity (Sholkovitz, 1973) and mineralization products in sediment porewaters (ΣNH_3 , Si) until May (Figure 3.3). The maximum concentrations of P_{asc} in April (Figure 3.3) could be explained by SRP sorption on the hydroxides during their diffusion throughout the sediment. The minimum Fe_{asc}/P_{asc} ratio (Figure 3.5), following the consumption of metal oxides, could indicate a kind of saturation of the Fe adsorption sites with respect to P (Anschutz et al., 1998). The excess in mobilisation of SRP in the upper part of the sediment could explain the diffusive flux into the water column in April and May (Table 3.2).

However, an Fe_{asc}/P_{asc} ratio < 2 showed the non-sufficiency of $FeOOH$ to prevent the diffusion of P into the water column in lake systems (Gächter and Müller, 2003). The constant $Fe_{asc}/P_{asc} > 3$ in this work could suggest the existence of another phase that precipitates with Fe^{3+} such as FeS_x , which could be consistent with the potential sulphate reduction supposed by the decrease of soluble sulphur compounds over time (Fig 3.3). The increasing of Fe_d in depth in April and May (Figs 3.3, 3.4) could be coming from the Fe^{2+} resolubilisation following abiotic reduction between S^{2-} and a Fe^{3+} source or FeS_x dissolution (Johnston et al., 2014) below the iron hydroxide respiration zone.

The increase of Fe_{asc} concentrations in May in the first 3 cm may also suggest a highly crystallised ferric form that would not react with P and thus explain the non-correlation between Fe_{asc} and P_{asc} in this sediment layer. On this assumption, the probable non-saturation of the surface sites of iron oxides by phosphate ions, (high Fe_{asc}/P_{asc} ratio) could allow Fe^{3+} to recrystallize (Anschutz et al., 1998) and explained the slight SRP efflux observed in May (Table 3.2). Moreover, the more important residence time of dissolved P compared to Fe_d in sediment could explain this Fe_{asc} - P_{asc} phase shifting in May (Millero et al., 1987; Neupane et al., 2014; Giles et al., 2016; Smolders et al., 2017; Ding et al., 2018) and favor P mobilization (Thibault de Chanvalon et al., 2016).

The chemical species distribution presented vertical and horizontal heterogeneity at centimeter scale and could make difficult the interpretation of their layering in the sediment column. This heterogeneity could be directly observed through 2D-DET probes, especially concerning iron and nitrite gels (Figure 3.4). These distributions can be impaired by macroorganisms burrows or root systems in the sediment which can strongly influence its geochemistry by promoting O_2 and nitrate inputs (Christensen et al., 1997; Frederiksen et al., 2006; Cesbron et al., 2014; Aller et al., 2019) or impacting the vertical and horizontal

distribution of solids (Thibault de Chanvalon et al., 2016). Such heterogeneity is also evidenced at the station scale by the variability between core triplicates.

3.3. Sediment and biochemical parameters retroaction of the water column

The flux directions from profiles out of the core slicing method were relatively consistent with the surface gradients observed via mean nutrient profiles in the sediment, indicating a good fit between actual and modelled data. The high-resolution method tends to decrease fluxes by reducing the chemical gradients at the interface (Table 3.3). The heterogeneity in chemical species distribution (evidenced on the nitrite gel) (Figure 3.4), makes the placement of the interface critical and explains the flux variations on a small scale (Table 3.3).

The NO_3^- increase in the water column in March in spite of its ingoing flux toward sediment seemed to be largely explained by allochthonous inputs. The influx in April and May could be in part explained by large nitrogen demand for denitrification in the upper layers of the sediment in winter. With regard to the degradation products of OM, the permanent ΣNH_3 outflows coincided with the progressive loading of the water column until April. The reverse of this trend in May despite the strong remobilization of ammonium at depth, and the not significant increase in SRP in the water column despite the SRP efflux in March and April could reflect a vegetation pumping of ammonium and P (explaining the downward shift of the P peak during this period, Figure 3.3) or even primary producer bloom (Sand-Jensen and Borum, 1990; Rozan et al., 2002). Moreover, forms of water stratification which can exist in ponds or even marshes (Condie and Webster, 2001; Chimney et al., 2006) could counteract the link between fluxes at the interface and water column response, especially through the phosphate availability (Crockford et al., 2015). However, the shallow depth of the marshes, the site's windward catch and the variations in water level caused by management of marsh water may favour the mixing and thus allow efficient nutrient accessibility throughout the water column.

However, this work strongly suggested the link between the outflow of SRP and the triggering of the nanophytoplankton development in April by reducing P limitation of this system, in addition to the physical parameters being favorable to such development. It highlighted the link between phytoplankton dynamics and mineralization processes by showing congruence between temporal patterns of benthic SRP regeneration and small phytoplanktonic cells (*i.e.* nano/picophytoplankton) development. Indeed, the evolution of N/P ratios strongly suggests a prevalence of internal recycling of P rather than external input for the development

of phytoplankton. Although temporal patterns between benthic regeneration and planktonic production have potentially been shown in coastal environments (Kemp and Boyton, 1984; Cowan and Boyton, 1996), the high nitrate content at Marans influenced the dynamics of this system, both at the sediment compartment and the water column scale, which could decrease benthos-pelagos interactions (Kelly et al., 1985). Indeed, denitrification processes inhibited for about a month the respiration of metal oxides and thus the potential release of SRP into the water column. This phenomenon suggested a completely different behavior of the sediment compartment in lower nitrate systems, and therefore a different response of the chemical and biological parameters of the water column. However, the conceptual model presented in this work could be deployed in other sites of interest in order to propose new tools for observatories to characterize the aquatic environment quality and predict future trends.

4. Conclusions and perspectives

- The strong phosphate limitation and huge nitrogen content in water column suggested a high nitrate control on the temporal patterns of diagenetic processes and phytoplankton development.
- Denitrification processes inhibited phosphates mobilisation in winter by preventing iron hydroxide reduction and seemed to be the main route for nitrogen removal in the sediment.
- Depletion in nitrates in the sediment from early spring triggered iron hydroxide respiration and phosphate mobilisation on the upper part of the sediment. A significant phosphate efflux was observed in April, congruent with nanophytoplankton development.
- The multiscale heterogeneity on chemical species distribution highlighted the importance of biotic parameters on the distribution and mobilisation of such species in the sediment.
- The complexity in evaluating nutrient flux feedback on the water column leads to the necessity of a better understanding of the nutrient catchment control by autotrophs.
- An annual monitoring in such anthropogenic environment, duplicated on less nitrate-rich systems would provide a broader view of the importance and prediction of sediment-water column coupling in Charente-Maritime freshwater marshes and temperate marshes in general.

Acknowledgments

This study was supported by the « Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche », the water agencies Loire-Bretagne and Adour-Garonne, conseil général de Charente-Maritime, European Union. This research was supported by a PhD grant from CDA Agglomération of La Rochelle. We acknowledge the AutoAnalyzer platform for analysis of nutrients at LIENSs laboratory and ICPMS plat-form for metal analysis at Nantes. Thanks, are extended to the UNIMA (Union des Marais de Charente-Maritime), FMA and stakeholders for their expertise on the Charente-Maritime marshes.

Conclusion

Ce travail a permis d'explorer pour la première fois le couplage entre les compartiments pélagique et sédimentaire en marais anthropisé. La forte limitation en phosphates et les teneurs en azote élevées dans la colonne d'eau ont suggéré un contrôle des nitrates sur les successions temporelles des processus diagenétiques et du développement du phytoplancton. Les processus de dénitrification ont inhibé la mobilisation du phosphate en hiver en inhibant la réduction des hydroxydes de fer. L'épuisement des nitrates dans les sédiments à partir du début du printemps a déclenché la respiration des hydroxydes de fer et la mobilisation des phosphates dans la partie supérieure du sédiment. Un flux sortant significatif de phosphate a été observé en avril, et a coïncidé avec le développement du nanophytoplancton. L'hétérogénéité multi-échelle de la distribution des espèces chimiques a mis en évidence l'importance des paramètres biotiques sur la distribution et la mobilisation de ces espèces dans les sédiments. De ce fait, la complexité de l'évaluation de la rétroaction des flux de nutriments sur la colonne d'eau nécessite une meilleure compréhension du contrôle de l'utilisation des nutriments par les organismes autotrophes. Des suivis à plus grandes échelles spatiales et temporelles, appliqués notamment à différentes typologies de marais (usages et pressions anthropique distinctes par exemple), permettrait d'avoir une vision plus globale du couplage benthos-pelagos dans ce genre d'environnement. De plus, une approche davantage intégrée considérant notamment la production primaire phytoplanctonique et les compartiments microphytobentique et zooplanctonique, permettrait une vision plus précise des facteurs de contrôle du phytoplancton en marais doux anthropisé de Charente-Maritime (et dans les marais tempérés en général). De tels suivis à plus grandes échelles spatio-temporelles combinés à une approche plus intégrée du couplage benthos-pelagos sont traités en Chapitre 4.

Chapitre 4

Drivers for primary producers' dynamics: new insights on annual benthos-pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France)

Ce travail a été publié en premier auteur dans le journal **Water Research**, 221 (2022) 118718.
La version officielle est présentée en Annexe 3.

Drivers for primary producers' dynamics: new insights on annual benthos-pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France)

Raphaël Moncelon ^a, Edouard Metzger ^b, Philippe Pineau ^a, Claire Emery ^a, Eric Bénéteau ^b, Charlotte de Lignières ^a, Olivier Philippine ^c, François-Xavier Robin ^c, Christine Dupuy ^a

^a Laboratoire LIENSs, UMR 7266, La Rochelle Université, Bâtiment ILE, 2 Rue Olympe de Gouges, La Rochelle, France

^b Laboratoire de Planétologie et Géosciences, CNRS, Université d'Angers, Nantes Université, Le Mans Université, Angers, France

^c UNIMA, 28 rue Jacques de Vaucanso, ZI de Périgny, 17180 Périgny, France

* Corresponding author: Raphaël Moncelon, LIENSs Laboratory, raphael.moncelon1@univ-lr.fr, +33642306387

Résumé

Les zones humides, et en particulier les marais, assurent de nombreux services tels que le contrôle du captage du carbone ou la purification de l'eau grâce au développement des producteurs primaires tels que le phytoplancton et le microphytobenthos (PB). L'impact du compartiment sédimentaire, en tant que source et puits de nutriments essentiels pour la colonne d'eau, est souvent négligé dans l'étude de leur dynamique et de la capacité d'épuration des eaux des systèmes aquatiques. Ce travail a comparé mensuellement (entre février 2020 et avril 2021) la dynamique des producteurs primaires benthiques et pélagiques dans deux marais d'eau douce anthropisés (Marans et Genouillé), avec le suivi simultané des paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau et des flux de nutriments à l'interface sédiment-eau. Il a été suggéré une forte contribution du phytoplancton (pompage) et du compartiment benthique (dénitrification) à l'épuration des eaux de ces deux marais riches en nitrates (NO_3^-). La production phytoplanctonique totale a fluctué entre ~ 5 (hiver) et $1500 \text{ mg C m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ (automne) à Marans et entre 40 (hiver) et $\sim 750 \text{ mg C m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ (printemps) à Genouillé. A Marans, les efflux benthiques de phosphore réactif soluble (SRP) ($-2,0\text{E}01$ à $-6,0\text{E}02 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ en automne et en été

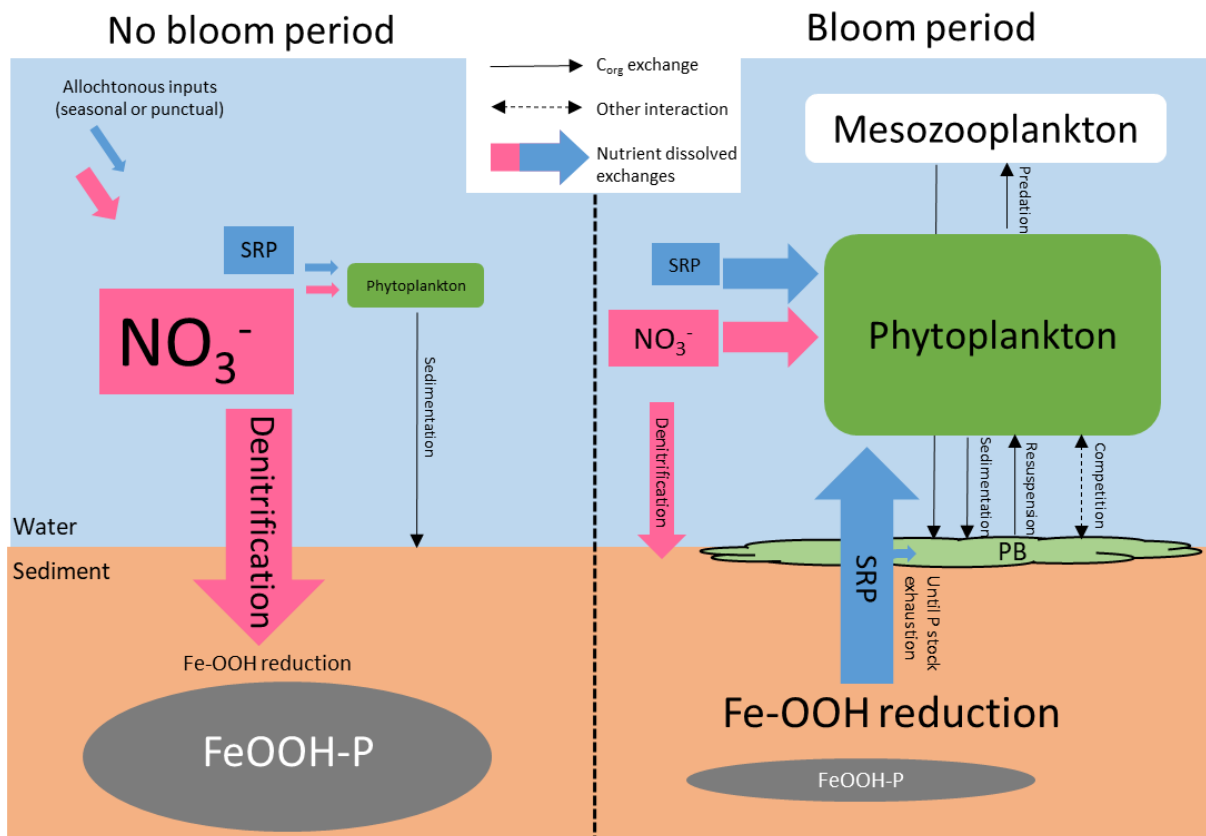
respectivement) ont coïncidé avec les périodes de bloom de phytoplancton. Ces efflux ont été inhibés par la pénétration de NO_3^- dans le sédiment (de 0 à $5,0\text{E}04 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), en inhibant la respiration du des hydroxydes de fer. A Genouillé, l'inhibition des efflux de SRP dépendait du taux de dénitrification mais également des stocks de phosphore dans le sédiment, où de faibles efflux de SRP ($-10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$) ont pu coïncider avec de faibles pénétrations de NO_3^- dans le sédiment ($5,0\text{E}02 \mu\text{mol m}^{-2} \text{j}^{-1}$) au printemps. La présence de PB (entre 10-60 et 40-120 $\text{mg g}_{\text{sed}}^{-1}$ à Marans et Genouillé respectivement), suggère une forte contribution du compartiment benthique à la production primaire totale (benthique et pélagique par les processus de remise en suspension) dans ces milieux. Ces travaux incitent à considérer le benthos et le pelagos comme un unicum afin d'assurer une meilleure gestion durable de ces systèmes et de limiter les risques d'eutrophisation en zones côtières.

Abstract

Wetlands, especially marshes, support many services such as carbon catchment control or water purification led by primary producers such as phytoplankton and microphytobenthos (PB). The impact of the sedimentary compartment, as source and sink of essential nutrients for the water column, is often neglected in the study of their dynamics and water purification capacity of the systems. This work compared monthly (between February 2020 and April 2021) the benthic and pelagic primary producers' dynamics in two anthropized freshwater marshes (Marans and Genouillé), with the simultaneous follow-up of physico-chemical parameters of the water column and nutrient fluxes at the sediment-water (SWI) interface. It was suggested a strong contribution of phytoplankton (pumping) and the benthic compartment (denitrification) to the water purification of these two nitrates (NO_3^-)-rich marshes. Total phytoplankton production fluctuated between ~ 5 (winter) and $1500 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (fall) at Marans and between 40 (winter) and $\sim 750 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (spring) at Genouillé. At Marans, soluble reactive phosphorus (SRP) benthic effluxes (-2.10^1 to $-6.10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in fall and summer respectively) coincided with phytoplankton bloom periods. These effluxes were inhibited by NO_3^- penetration in the sediment (0 to $5.10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), by inhibiting iron respiration. At Genouillé, inhibition of SRP effluxes depended on denitrification rate and on P stocks in the sediment, where slight SRP effluxes ($-10^1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) could have co-occurred with slight NO_3^- influxes ($5.10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) in spring. The presence of PB (between 10-60 and 40-120 $\text{mg g}_{\text{sed}}^{-1}$ at Marans and Genouillé respectively), suggested a strong contribution of the benthic compartment to the total

primary production (benthic and pelagic through resuspension processes) in these environments. This work encourages to consider the benthos and the pelagos as a unicum to provide better sustainable management of such systems and limit eutrophication risks in coastal areas.

Keywords: Freshwater marshes, phytoplankton, phyto**ben**thos, nutrient fluxes, water purification, sediment-water interface



Graphical abstract 4. 1. Drivers for primary producers' dynamics: new insights on annual benthos-pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France).

1. Introduction

Wetlands support many ecological functions and therefore many services to the human population, notably through their high biodiversity (Worm et al., 2006; Cardinale et al., 2012), their recreation function or high economic value (Costanza et al., 1997; de Groot et al., 2012). The importance of wetland ecosystems has also been widely recognized for services such as marine flood attenuation screen, carbon catchment control (Chmura et al., 2003; Sousa et al., 2010) or water purification led by primary producers (Smith, 2003). The understanding of the dynamics of these systems and especially primary producers such as phytoplankton and microphytobenthos (PB) is essential to carry out actions to manage these systems and prevent eutrophication of coastal areas (Noges et al., 2009 ; Bukak et al., 2018).

Their dynamics can depend on bottom-up factors such as water temperature, light penetration or nutrient availability (Reid et al., 1990), top-down factors such as grazing or parasitism (Reid et al., 1990; Lynn, 2003), and/or macrophyte competition (Barrow et al., 2019). In freshwater systems, nutrient levels can be the first control factor of phytoplankton development. These levels are accentuated in industrial and agricultural regions, and particularly in wetlands where enclosed water bodies favor their accumulation (Zhang et al., 2020). Phytoplankton is a pertinent indicator for the freshwater ecosystems thanks to its quick and strong response to perturbation (Jiang et al., 2014 ; Qu et al., 2019). Excessive nitrogen (N) input to these environments, through atmospheric deposition (Peng et al., 2019) or agricultural soil leaching (fertilizer use or livestock manure) (Gao et al., 2014; David et al., 2020), has led to the construction of wetlands for water treatments (Luo et al., 2017). If these environments have been shown to be effective for removal of suspended solid and organic matter, lower efficiency have been shown for nutrients mitigation (Lee, Fletcher and Sun, 2009).

High specific nutrient availability (e.g. nitrates; NO_3^-) in such environments induce limitation for some species (e.g. phosphates; PO_4^{2-}) by modifying Redfield ratios. This lead to consider these limiting factors as particularly critical for primary production (Tortajada et al., 2011; Masclaux et al., 2014; David et al., 2020a, 2020b, Moncelon et al., 2021). Although most studies focus on the dynamics of phytoplankton and its control factors in the water column, recent work has attempted to provide answers to the contribution of the benthic compartment to primary production in these environments. The interactions between N and iron (Fe) cycles for the mobilization of soluble reactive phosphorus (SRP) in the pore waters of the sediment have been highlighted (Moncelon et al., 2021). In addition to consider the sediment as a source of essential nutrients for the water column (Borggaard et al., 1990; Caraco et al., 1990;

Herzprung et al., 2010; Xiao et al., 2015 ; van Deal et al., 2020), geochemical processes can also be driven by the biochemical dynamics of the water column, which makes the sediment a witness of the past (Giguet-Cortex et al., 2014) or recent land use (Moncelon et al., 2021). As a result, the study of the benthic compartment brings many assets for the understanding of the functioning of these anthropized systems.

Moreover, sediment acts as a primary production support via the PB. PB is present in a wide variety of freshwater environments such as rivers (Dalu et al., 2014), lakes (Lepori and Robin, 2014) and peatlands (Neustupa et al., 2013). The interest of PB has been accentuated since its introduction in the parameters for freshwater monitoring in European Water Framework Directive (WFD) (Law, 2011; Kelly, 2012). Its development depends on hydraulic (water flow), morphologic (width and depth of pools/channels, substrate nature), and physico-chemical (conductivity, temperature, nutrient availability (notably via land use)) parameters (Leland and Porter, 2000; Dalu et al., 2014). Sediment can also be an indirect support of primary production via sedimentation/reactivation of phytoplankton cells (Gerbersdorf et al., 2000) and/or an indirect source of autotrophic microorganisms for the water column via the resuspension of PB (evidenced in marine ecosystems, e.g., Guarini et al., 2004; Ubertini et al., 2012; Dupuy et al., 2014; Guizien et al., 2014; Hernandez Farinas et al., 2017). Consequences for the structure of mesozooplankton (David et al., 2016) and phytoplankton as well are real.

The objective of this study was to provide a new and more integrated approach to the benthos-pelagos coupling in freshwater marshes, based on the mutual influence of sediment and water compartments on their respective biochemical dynamics. This was achieved by integrating, to nutrient fluxes at the SWI, the phytoplankton production data and the contribution of the sediment as a source of direct/indirect primary production via PB biomass. This work also aimed to explore the biological and chemical influence of the water column on the sediment compartment by driving redox condition at the SWI. The relevance of this work bears on the comparative approach of two marshes with different eutrophication status since they come from contrasted watersheds with different sizes, agricultural activities and hydrological characteristics (David et al., 2020; Tortajada et al., 2011). This work is also a huge sampling effort as the length of the temporal monitoring was covered more than 1 year (February 2020-April 2021). The main hypotheses are: 1) high contribution of sediment for potential primary production (benthic and pelagic) as a source of essential nutrients and chlorophyll pigments, 2) different biogeochemical patterns controlling OM mineralization in the sediment in both sites due to their intrinsic characteristics (anthropic pressure via fertilizer input, sediment composition), 3) as a consequence, a different response of the water column

biochemical dynamics face to sediment geochemistry. Benthos-pelagos coupling was assessed through a combined ecological and biogeochemical approach, with temporal measurements of phytoplankton biomass/production, PB biomass, mesozooplankton abundance and nutrient diffusive fluxes at the SWI. The latter were obtained from porewater chemical gradients from core slicing.

2. Results

2.1. Environmental parameters dynamics

Temperature increased from 5 to 26 and from 5 to 30°C between March and August at Marans and Genouillé respectively (Figure 4.1). Conductivity fluctuated between 500 and 1800 $\mu\text{S cm}^{-1}$ and between 400 and 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$ at Marans and Genouillé respectively. Turbidity peaked regularly above 200 NTU for both sites, testifying of high level of suspended matter in these environments (1 mg L^{-1} of suspended solids corresponding commonly to 3 NTU). At Marans, DO ranged between 0 and 200% saturation, averaged values showed a decrease between March and September 2020 from 125 to 25% saturation. The probe failed for the rest of the monitoring period. At Genouillé oxygen saturation ranged between 0 and 200% as well. Averaged values showed a decrease between March and July 2020 from about 150 to 75%. It seemed to be increase from February to April 2021, with average O_2 saturation above 100%.

Rainfall fluctuated between 0 and 40 mm, with intensification of the frequency of rain events between October 2020 and March 2021. Windspeed fluctuated between 2 and 18 m s^{-1} . Quiet events were observed between June and October 2020 (mean of 5 m s^{-1}) and became more frequent between October 2020 and March 2021.

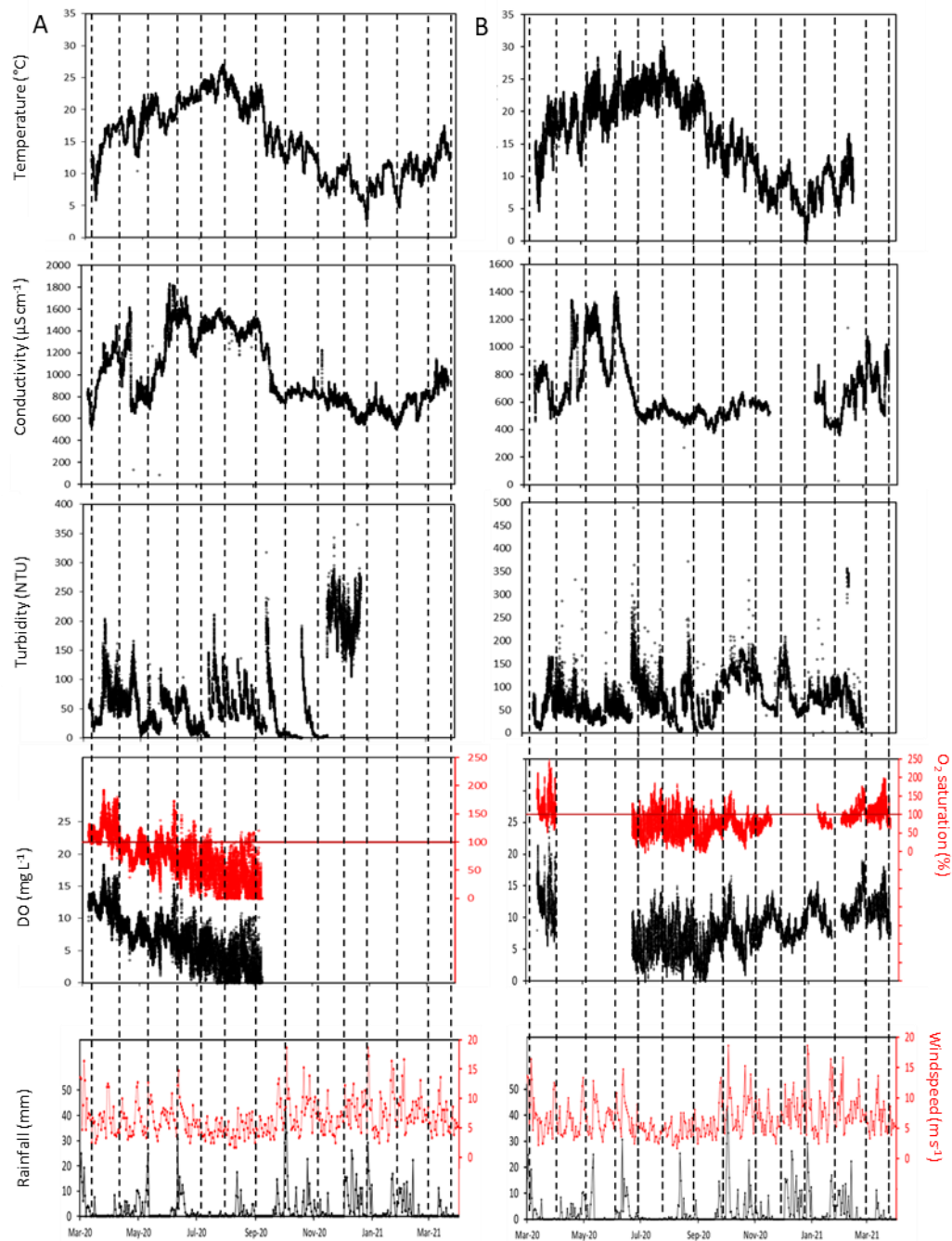


Figure 4. 1. Water column temperature (Temp), conductivity (Cond), turbidity (Turb), oxygen (DO and saturation), rainfall and windspeed at Marans (A) and Genouillé (B) monitored continuously from March 2020 to April 2021. Dotted vertical lines corresponded to the field campaigns. Gaps in the data series correspond to faulty equipment.

2.2. Suspended particulate matter dynamics

Total suspended particulate matter (SPM) at Marans (Figure 4.2 A) fluctuated between 20 (April 2020) and 125 mg L⁻¹ (August 2020) during the sampling period. It was globally higher in late summer and fall (more than 100 mg L⁻¹ between August and October 2020), and minimal in winter and early spring (less than 50 mg L⁻¹ between February and June 2020 and between November 2020 and April 2021). At Genouillé (Figure 4.2 B), SPM was also globally higher from spring to fall and minimal in winter. It fluctuated between 12 and 150 mg L⁻¹ (December and June 2020 respectively). At both Marans and Genouillé, SPM was clearly dominated by PIM (over 75%). POM and PIM were well correlated ($r^2=0.90$, $p<0.001$, Table 4.S1, Annexe 1).

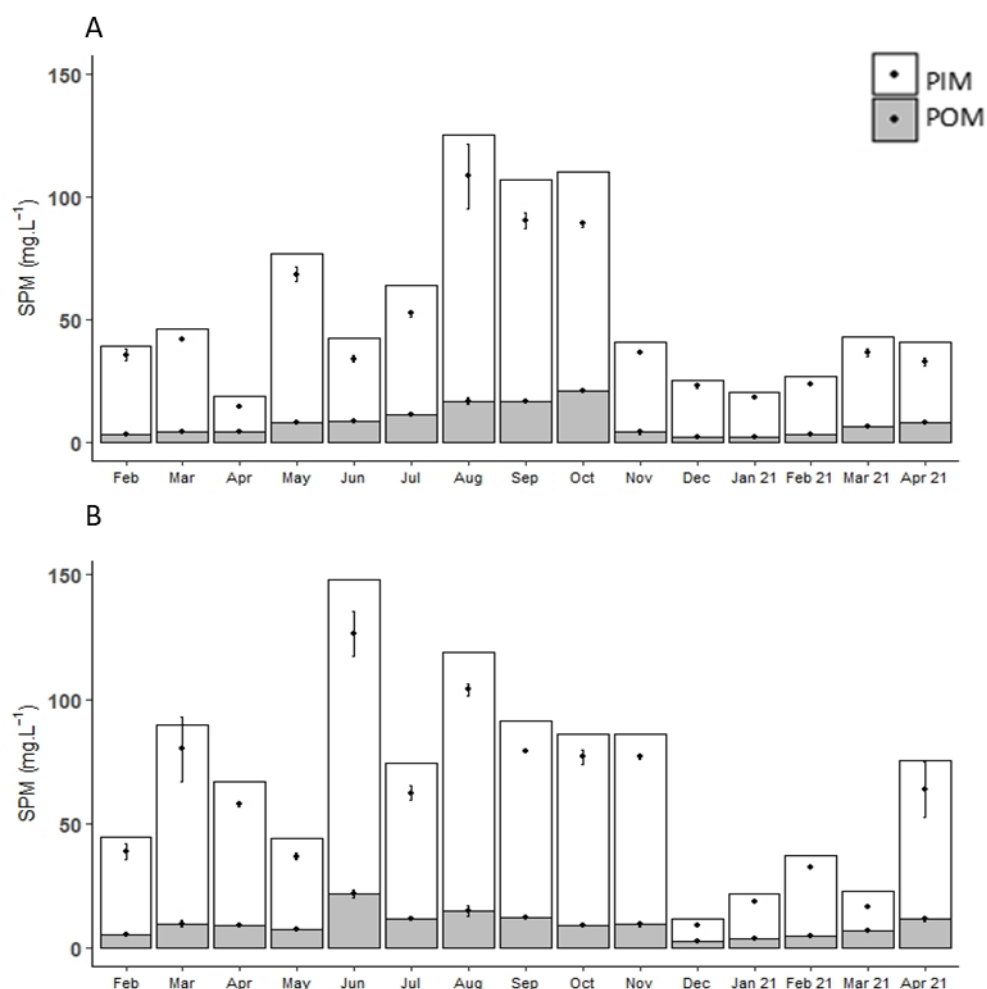


Figure 4. 2. Particulate inorganic matter (PIM, in white), particulate organic matter (POM, in grey) and suspended particulate matter (SPM, PIM+POM) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. In black is represented average and standard deviation on PIM and POM concentrations.

2.3. Pelagic nutrient dynamics

$[\text{NO}_3^-]$ varied between almost 0 and over $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ at both site with peaks in February ($750 \mu\text{mol L}^{-1}$), May ($800 \mu\text{mol L}^{-1}$) and November ($850 \mu\text{mol L}^{-1}$) 2020 at Marans and in May 2020 ($950 \mu\text{mol L}^{-1}$) and January 2021 ($550 \mu\text{mol L}^{-1}$) at Genouillé (Figure 4.3). The peak periods were followed by a relatively linear depletion at Marans, down to detection limit between August and September 2020. At Genouillé, $[\text{NO}_3^-]$ drastically decreased in June 2020 ($50 \mu\text{mol L}^{-1}$) and remained close to detection limit until October 2020.

At both sites, $[\text{NO}_3^-]$ was positively correlated with $[\text{NO}_2^-]$ ($r^2 > 0.4$, $p < 0.001$, Table 4.S1, Annexe 1). Peaks were observed in May and November 2020 at 65 and $12 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively at Marans and at $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively at Genouillé.

$[\Sigma\text{NH}_3]$ was positively correlated with $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{NO}_2^-]$ ($r^2 > 0.24$, $p < 0.05$, Table 4.S1, Annexe 1) at both sites. At Marans, it fluctuated between 0 and $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ between February 2020 and April 2021, with a peak in May and March at about 20 and $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. At Genouillé, $[\Sigma\text{NH}_3]$ fluctuated between less than 1 (September and October 2020) and $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (April 2021), with regular $4\text{-}5 \mu\text{mol L}^{-1}$ peaks in February, August, November 2020 and January 2021.

At Marans, $[\text{SRP}]$ peaked in May at about $3.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (coinciding with $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NO}_2^-]$ and $[\Sigma\text{NH}_3]$ peaks). Apart from this month, it remained below $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (almost total depletion between June and October 2020). $[\text{SRP}]$ was positively correlated with $[\text{NO}_3^-]$ and $[\Sigma\text{NH}_3]$ ($r^2 > 0.44$, $p < 0.001$, Table 4.S1, Annexe 1). $[\text{SRP}]$ at Genouillé peaked a first time in May at $1.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ and a second time in February 2021 at $4.7 \mu\text{mol L}^{-1}$. Aside these months, $[\text{SRP}]$ remained below $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ or almost zero (notably between June and December 2020). $[\text{SRP}]$ was positively correlated with $[\text{NO}_3^-]$ ($r^2 = 0.30$, $p < 0.001$, Table 4.S1, Annexe 1).

At Marans, the $[\text{Si}]$ evolution followed a bell shape. Concentrations increased between February and September/October 2020, from about 100 to $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively, then decreased until April 2021 ($55 \mu\text{mol L}^{-1}$) in a non-linear way. At Genouillé, $[\text{Si}]$ fluctuation was much more random. It oscillated between 20 and $170 \mu\text{mol L}^{-1}$ approximately, with minima in April 2020 and 2021, and maxima in May/November 2020 and February 2021.

According to Redfield ratios (Figure 4.S1, Annexe 1), the Marans and Genouillé sites were always phosphate-limited for every month for the planktonic primary producers (expected in August 2020 at Marans where no specific limitation was deduced).

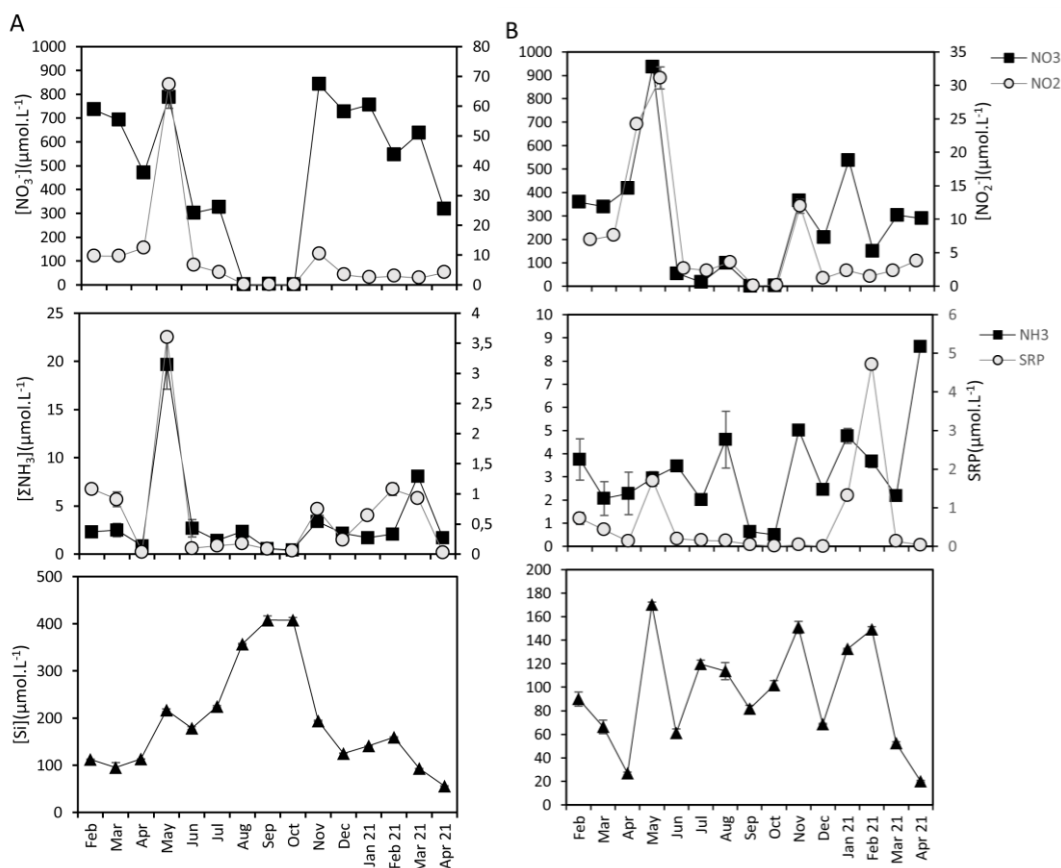


Figure 4. 3. Monthly average concentrations in nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), ammonium (ΣNH_3), soluble reactive phosphorus (SRP) and dissolved silica (Si) (mean \pm sd) in surface water in Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scales differ on both sites.

2.4. Phytoplankton dynamics

At Marans, an exponential increase in Chla biomass was globally observed for the three size classes between February and October 2020 (decrease between June and August for micro and picophytoplankton) (Figure 4.4 A). Nanophytoplankton was the dominant class between March and October 2020 and March and April 2021 (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$) followed by pico and then microphytoplankton. A first bloom of nanophytoplankton was observed in April 2020 (Tukey post Hoc test, $p < 0.005$) with $15 \mu\text{g Chla L}^{-1}$. A maximum of Chla was observed in October with about $70 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). Picophytoplankton reached a maximum Chla biomass in September with about $30 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.01$). Microphytoplankton peaked in October 2020 at about $17 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). In November 2020, a drop-in chlorophyll biomass was observed for each

size class (less than $5 \mu\text{g Chla L}^{-1}$). This depletion persisted until February 2021 before a re-increase of nano and picophytoplankton in April 2021 at about 20 and $8 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ respectively (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). At Genouillé (Figure 4.4 B), the Chla globally followed a bell dynamic between February and December 2020, with a maximum observed in June for each size class, with 60, 25 and $18 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ for nano, pico and microphytoplankton respectively. As for Marans, the nanophytoplankton was the dominant size class, followed by the pico and microphytoplankton (expected in April 2020 where the picophytoplankton class dominated). A first bloom of nanophytoplankton was observed in March 2020 at Genouillé with $20 \mu\text{g Chla L}^{-1}$, followed by nanophytoplankton in April ($20 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) and microphytoplankton in June 2020 ($18 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) (Tukey post Hoc test, $p < 0.005$). From July to November 2020, microphytoplankton Chla biomass remained quite stable around $10 \mu\text{g Chla L}^{-1}$, while those of nano and microphytolankton decreased by ca. 70%. In March 2021, a first significant development of nanophytoplankton was observed, about $20 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$).

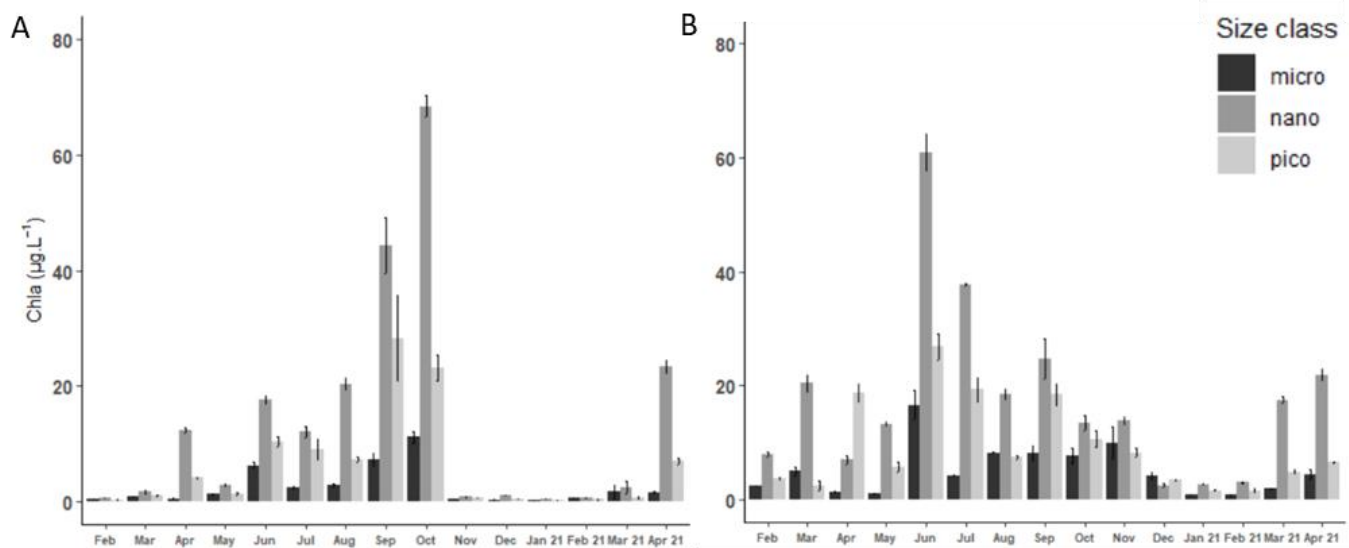


Figure 4. 4. Barplot showing the monthly average chlorophyll *a* (Chla) biomass (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021.

For each size class, Chla biomass was negatively correlated with $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SRP}]$ and $[\Sigma\text{NH}_3]$ at Marans and with $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{SRP}]$ at Genouillé ($p < 0.05$, Table 4.S1, Annexe 1). At both sites, POM was correlated with total phytoplankton Chla biomass (Chla_{tot}) ($r^2 = 0.87$, $p < 0.001$, Table 4.S1, Annexe 1).

At Marans (Figure 4.5 A), the proportions of active Chla in microphytoplankton varied between 50 and 75%, excepted for June, when a significant presence of microphytoplankton was observed (Figure 4.4 A), and for December when it accounted for about 95 and 85% respectively. No significant correlation was observed between microphytoplankton vitality and microphytoplankton Chla biomass ($p > 0.05$, Table 4.S1, Annexe 1). The proportions of active Chla of nano and picophytoplankton followed globally the same trends and varied between 25 and 95% during the sampling period. They were the lowest in the winter period and the highest in April, June, September and October 2020). Significant correlation were observed between nano and picophytoplankton vitality and their Chla biomass ($r^2 > 0.84$, $p < 0.001$, Table 4.S1, Annexe 1).

At Genouillé, the proportions of active Chla were more homogeneous over the sampling period (Figure 4.5 B). These proportions were the highest for microphytoplankton (excepted in April) and ranged from about 70 (April and May 2020) to almost 100% (March and December 2020, January 2021). Proportions of active Chla in nano and picophytoplankton followed the same trends as for Marans. They were situated between 30 (February 2021) and 75% (April and June 2020) for picophytoplankton and between 50 (January 2020 and February 2021) and 75% (April, June 2020 and April 2021). Only picophytoplankton vitality was positively correlated with its Chla biomass ($r^2 = 0.31$, $p < 0.01$, Table 4.S1, Annexe 1).

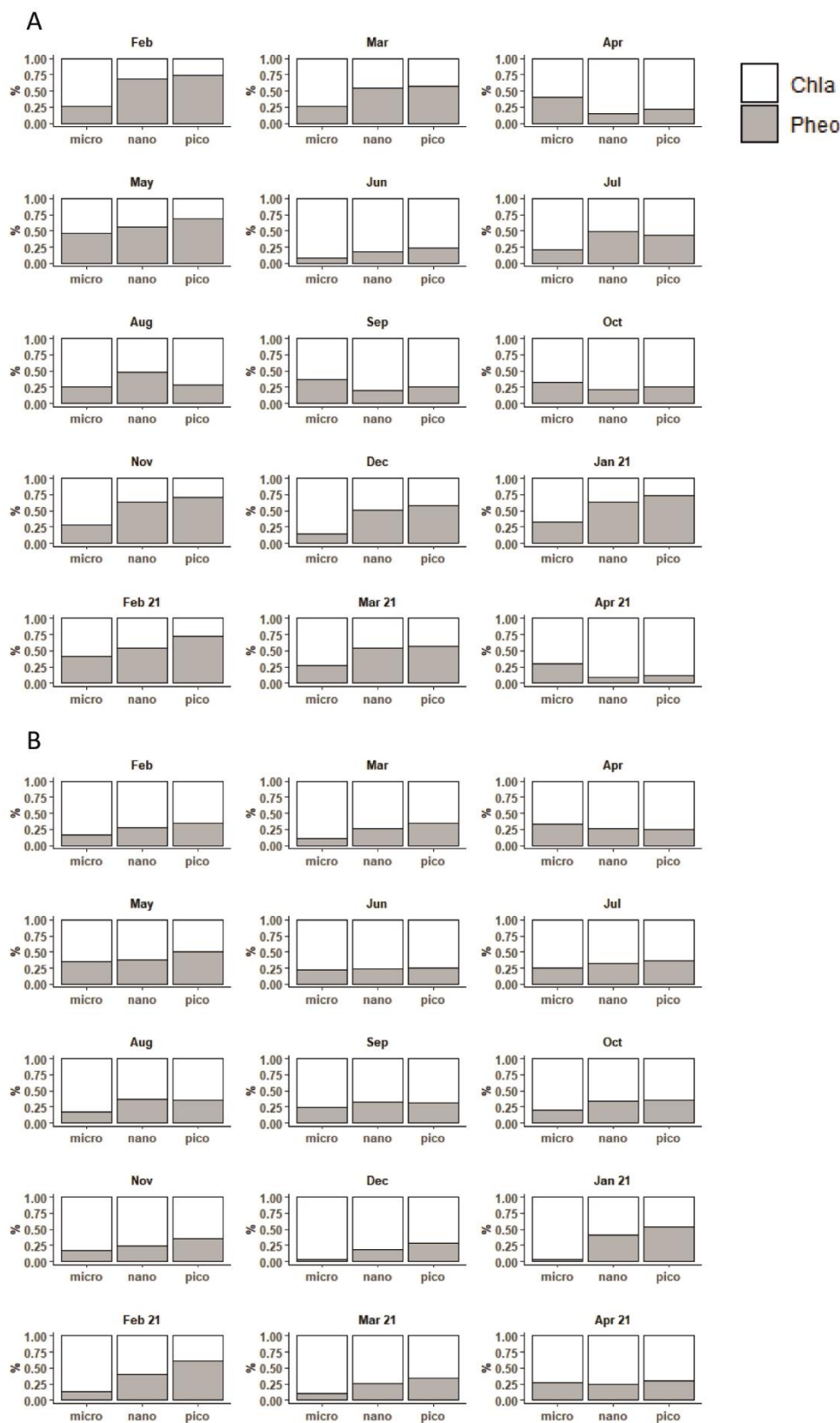


Figure 4. 5. Average chlorophyll *a* (Chla in white) and pheopigment (Pheo in grey) proportion by size class (micro: microphytoplankton (> 20 μm), nano: nanophytoplankton (3-20 μm), pico: picophytoplankton (< 3 μm)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scale in % (1.00 = 100%).

At Marans, phytoplankton carbon production increased between February and October 2020 for nanophytoplankton and microphytoplankton, reaching 1100 and 70 mg C m⁻³ d⁻¹ respectively (Tukey *post Hoc* test, $p < 0.001$) (Figure 4.6 A). The maximum production of picophytoplankton was observed in September 2020, with about 400 mg C m⁻³ d⁻¹ (Tukey *post Hoc* test, $p < 0.001$). Between November 2020 and March 2021, the production fell below 10 mg C m⁻³ d⁻¹ (expected in February 2021 for picophytoplankton). In April 2021, a significant increase in nano and picophytoplankton carbon production was observed with about 250 and 60 mg C m⁻³ d⁻¹ respectively (Tukey *post Hoc* test, $p < 0.001$ and $p < 0.01$ respectively).

From March to November 2020 at Genouillé (Figure 4.6 B), nanophytoplankton carbon productions fluctuated between 200 and 350 mg C m⁻³ d⁻¹, pico and microphytoplankton production between 15 (May 2020) and 170 (October 2020) and between 5 (May 2020) and 85 (October 2020) mg C m⁻³ d⁻¹ respectively. A drop in May was observed for each size class. In winter (February 2020 and between December 2020 and February 2021), the production fell for each size classes below 10 mg C m⁻³ d⁻¹ for microphytoplankton and below 65 mg C m⁻³ d⁻¹ for nano and picophytoplankton. From March 2021, nano and picophytoplankton production re-increased around 500 and 300 mg C m⁻³ d⁻¹ respectively.

At both sites, the carbon production of each size class was positively correlated with Chla (Figure 4.4 A) ($p < 0.001$, Table 4.S1, Annexe 1). At Marans, it was negatively correlated with [NO₃⁻], [SRP] and [ΣNH₃], and only with [SRP] at Genouillé ($p < 0.05$, Table 4.S1, Annexe 1).

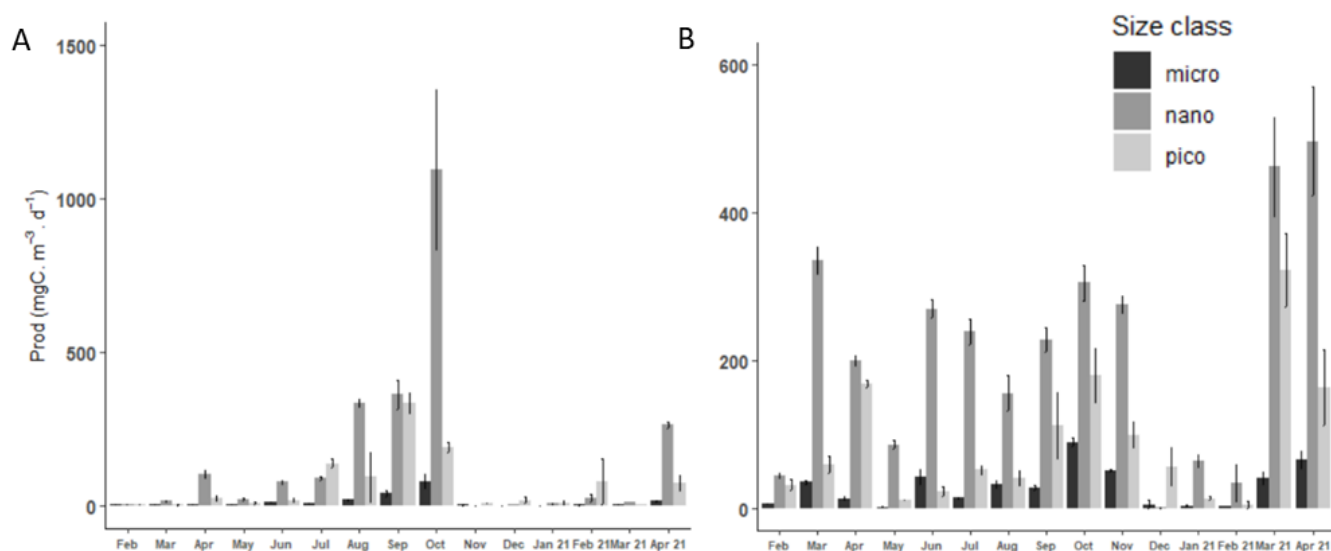


Figure 4. 6. Monthly averaged carbon production (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scales differ on both sites.

2.5. Dynamics of benthic chlorophyll pigments and pheopigments

At Marans, the amounts of Chla_{0.5} and Chla₁ corresponding to the topmost centimeter of sediment followed the same dynamics between February and July 2020 with a maximum in April 2020 and 2021 at about 60 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ and 40 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ respectively (Table 4.1). A second maximum of Chla_{0.5} was observed in October at about 40 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$. The amounts at 6 cm depth (Chla₆) remained globally constant over time, between 5 and 10 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$. At Genouillé (Table 4.1), Chla_{0.5} was maximal in April 2020 at 120 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$. It remained stable between May and October 2020 (40 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$) and increased again in November (90 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$). Chla₁ decreased from 60 to 25 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ between February and May 2020 and showed its highest value in November 2020 (about 60 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$). Chla₆ remained globally constant over time, between 10 and 20 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$.

Table 4. 1. Monthly average dry sediment chlorophyll *a* (Chla) biomasses (mean \pm sd) between 0-0.5cm (Chla_{0,5}), 0.5-1cm (Chla₁) and 5.5-6cm (Chla₆) depth at Marans and Genouillé between February 2020 and April 2021.

Depth (cm)		Chla \pm sd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
		Marans	Genouillé
Feb	Chla _{0,5}	15,27 \pm 9,28	66,25 \pm 12,00
	Chla ₁	8,18 \pm 4,55	56,12 \pm 3,58
	Chla ₆	4,39 \pm 1,83	13,14 \pm 4,77
Apr	Chla _{0,5}	61,58 \pm 11,05	115,9 \pm 17,1
	Chla ₁	55,47 \pm 8,34	43,11 \pm 13,59
	Chla ₆	5,07 \pm 0,07	34,79 \pm 12,82
May	Chla _{0,5}	31,64 \pm 10,19	38,84 \pm 17,15
	Chla ₁	33,23 \pm 10,06	24,13 \pm 5,02
	Chla ₆	7,83 \pm 1,88	11,92 \pm 2,45
Jul	Chla _{0,5}	14,97 \pm 6,43	42,46 \pm 1,62
	Chla ₁	15,48 \pm 7,05	22,25 \pm 5,28
	Chla ₆	5,03 \pm 0,9	10,26 \pm 2,91
Aug	Chla _{0,5}	21,19 \pm 7,8	42,79 \pm 5,42
	Chla ₁	12,9 \pm 3,73	36,9 \pm 3,39
	Chla ₆	10,39 \pm 4,88	17,58 \pm 7,16
Oct	Chla _{0,5}	37,41 \pm 7,31	37,26 \pm 2,82
	Chla ₁	13,57 \pm 4,99	32,36 \pm 5,85
	Chla ₆	10,53 \pm 3,93	17,17 \pm 1,61
Nov	Chla _{0,5}	8,25 \pm 0,74	79,99 \pm 12,19
	Chla ₁	8,18 \pm 1,25	61,76 \pm 10,60
	Chla ₆	6,07 \pm 0,71	17,36 \pm 2,23
Jan_21	Chla _{0,5}	9,27 \pm 0,93	47,66 \pm 3,18
	Chla ₁	12,09 \pm 1,33	43,01 \pm 4,02
	Chla ₆	7,78 \pm 0,66	16,22 \pm 3,00
Apr_21	Chla _{0,5}	40,79 \pm 26,86	60,42 \pm 6,14
	Chla ₁	39,58 \pm 16,52	37,8 \pm 5,36
	Chla ₆	12,46 \pm 6,38	14,42 \pm 3,50

Relative proportion of active Chla over Pheo decreased with depth. At Marans (Figure 4.7 A), this trend was clearly noticeable for the months of February, April, May, October 2020 and April 2021. In April 2020 and 2021, active Chla proportions were the highest between 0-0.5cm and 0.5-1cm depth, around 50%. These results coincided with the phytobenthos peaks observed at these times (Table 4.1). The October 2020 PB peak was only transcribed with 30% of active Chla between 0-0.5 cm. In July, August, November 2020 and January 2021, the Pheo and Chla

proportions were rather stable regardless the depth. Pheo dominated largely, with rates varying between 75 and 80%. Chla_{0.5} biomass was positively correlated with its vitality ($r^2=0.84$, $p<0.005$, Table 4.S1, Annexe 1).

The proportions of active Chla at Genouillé (Figure 4.7 B) decreased with depth excepted for July and October when pheopigment dominated (above 75%). A vitality about 50% was observed during the phytobenthos peaks in April and November 2020 (Table 4.1). Chla_{0.5} biomass was positively correlated with phytobenthic vitality ($r^2=0.47$, $p<0.001$, Table 4.S1, Annexe 1).

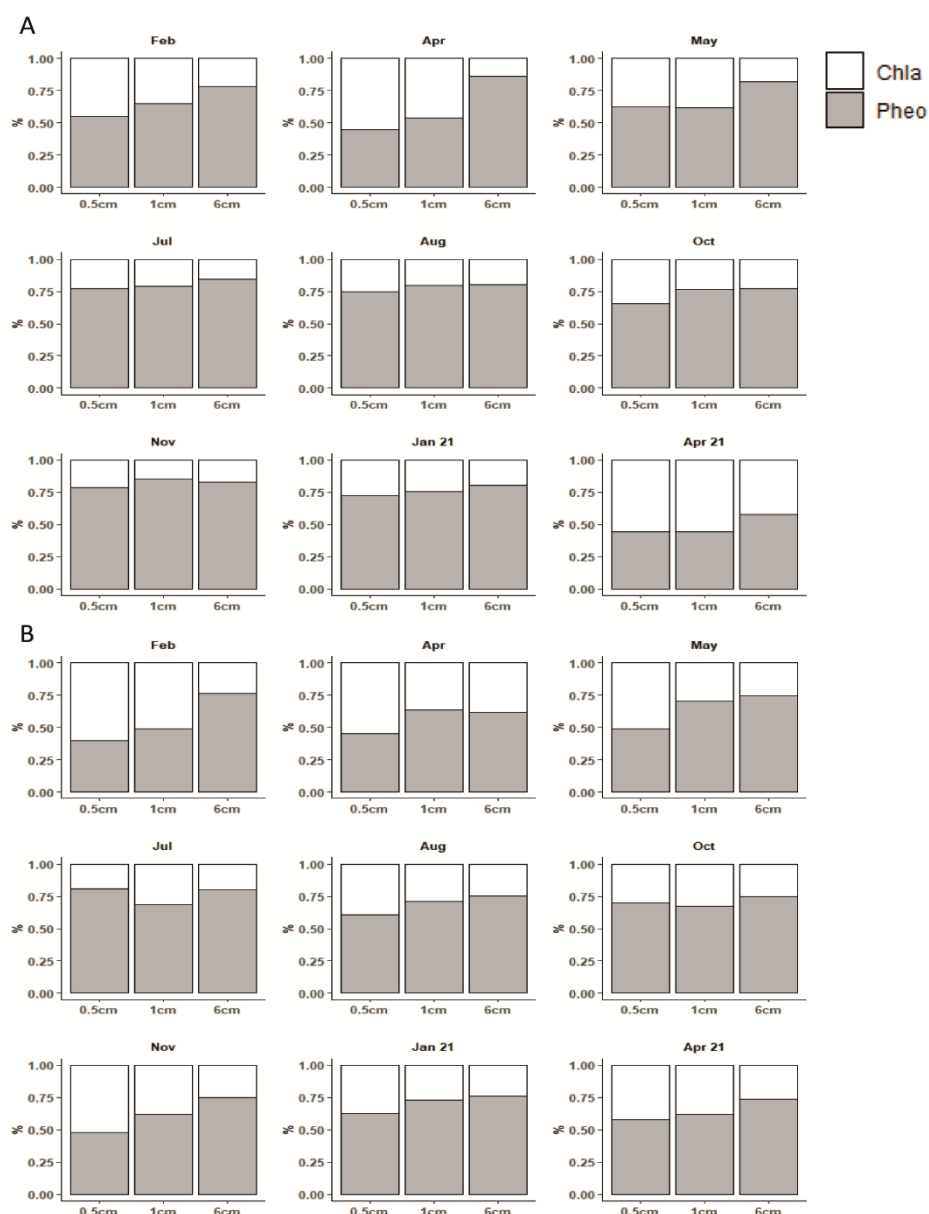


Figure 4. 7. Average chlorophyll a (Chla in white) and pheopigment (Pheo in grey) proportion between 0-0.5cm (0.5), 0.5-1cm (1) and 5.5-6cm (6) depth at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021.

2.6. Mesozooplankton dynamics

At Marans, mesozooplankton started to develop in April 2020 (total abundance around 7000 ind m^{-3}) to reach a maximum in July at around $100 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ (Figure 4.8 A). The total abundance remained above $50 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ until September before decreasing in early fall. Between December 2020 and February 2021, abundances were almost zero. At Genouillé, mesozooplankton was abundant between April and November 2020, with densities above $20 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ (except in May) (Figure 4.8 B). Maximum abundances were observed in August and September with $85 \cdot 10^3$ and $75 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ respectively. Between December 2020 and March 2021, abundances were almost zero. They increased again in April 2021 to around $25 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$. Copepods and cladocerans were the dominant groups of mesozooplankton at Marans and Genouillé.

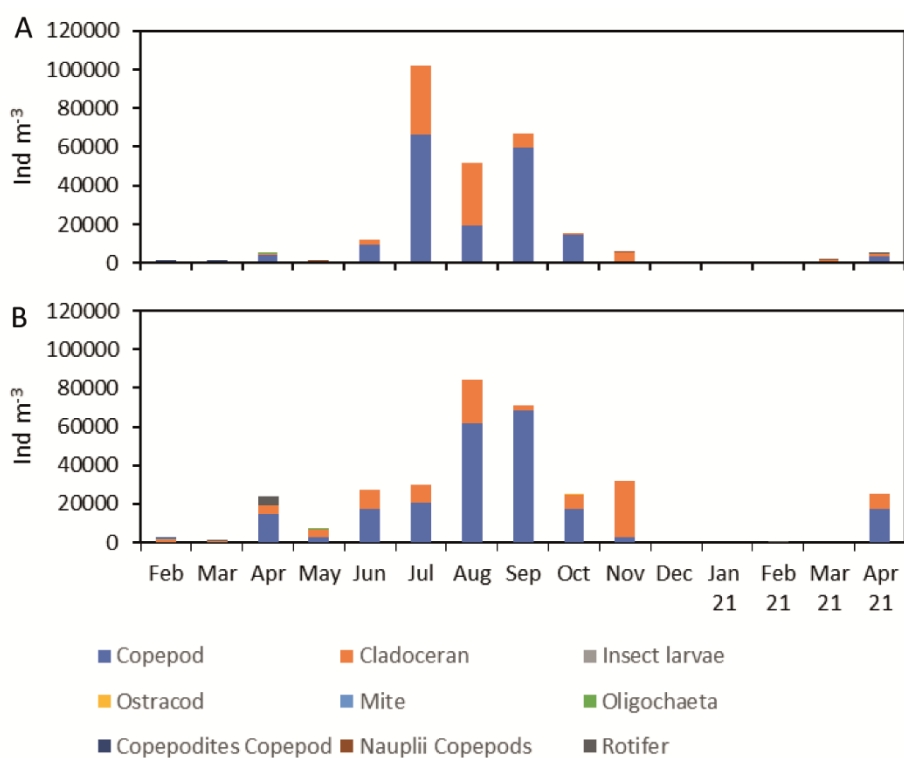


Figure 4. 8. Mesozooplankton abundances according to 8 groups at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021.

2.7. Diffusive fluxes at the sediment water interface

NO_3^- entered the sediment at both sites between February and May 2020 (between $1.5 \cdot 10^4$ and $4.2 \cdot 10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Marans and between $5.0 \cdot 10^2$ and $5.0 \cdot 10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Genouillé for April and May 2020 respectively), between November 2020 and April 2021 at Marans (between $1.5 \cdot 10^4$ and $3.5 \cdot 10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for April and January respectively) and between October 2020 and January 2021 at Genouillé (between 10^1 and $10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ respectively) (Figure 4.9). Outside these periods, fluxes were almost zero.

NO_2^- fluxes coincided with those of NO_3^- , and followed the same pattern at both sites, with influxes between February and May 2020 (between $3.5 \cdot 10^3$ and $7.0 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Marans and around $10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Genouillé) and between November 2020 and April 2021 (between $3.0 \cdot 10^3$ and $5.0 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Marans and between $1.5 \cdot 10^3$ and $10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Genouillé). Fluxes were insignificant between May and October 2020 at both sites. There was a positive correlation between $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ influxes and their respective concentration in the water column at both sites ($p < 0.05$, Table 4.S1, Annexe 1).

The average ΣNH_3 fluxes were always outgoing at both sites and of the same magnitude (excepted for July at Marans, influxes at $3.8 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), fluctuating between $-1.0 \cdot 10^3$ and $-7.0 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in April and November 2020 respectively at Genouillé.

At Marans, SRP entered the sediment between February and May 2020, with average fluxes of about $5.0 \cdot 10^1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, and from January to April 2021 with values close to quantification limit. Effluxes towards water column were observed between July and November 2020 ranging from $-4.0 \cdot 10^1$ to $-5.5 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for October and August 2020 respectively. At Genouillé, SRP fluxes were outgoing from February to August 2020, between $-1.5 \cdot 10^1$ and $-1.3 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (February and July respectively). From October 2020 to April 2021, they were incoming between $4.5 \cdot 10^{-1}$ and $4 \cdot 10^1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (January and August 2021 respectively).

Silica fluxes were always outgoing at both sites and ranged from $-6.4 \cdot 10^2$ (February) to $-7.5 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (November), at Marans and from $-1.0 \cdot 10^3$ (January) to $-4.4 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (April), at Genouillé, (excepted for October and November 2020 at Marans and Genouillé respectively).

At both sites, iron fluxes were always outgoing and more intense between July and November 2020, with a maximum in August with $-2.7 \cdot 10^3$ and $-8.0 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Marans and Genouillé respectively.

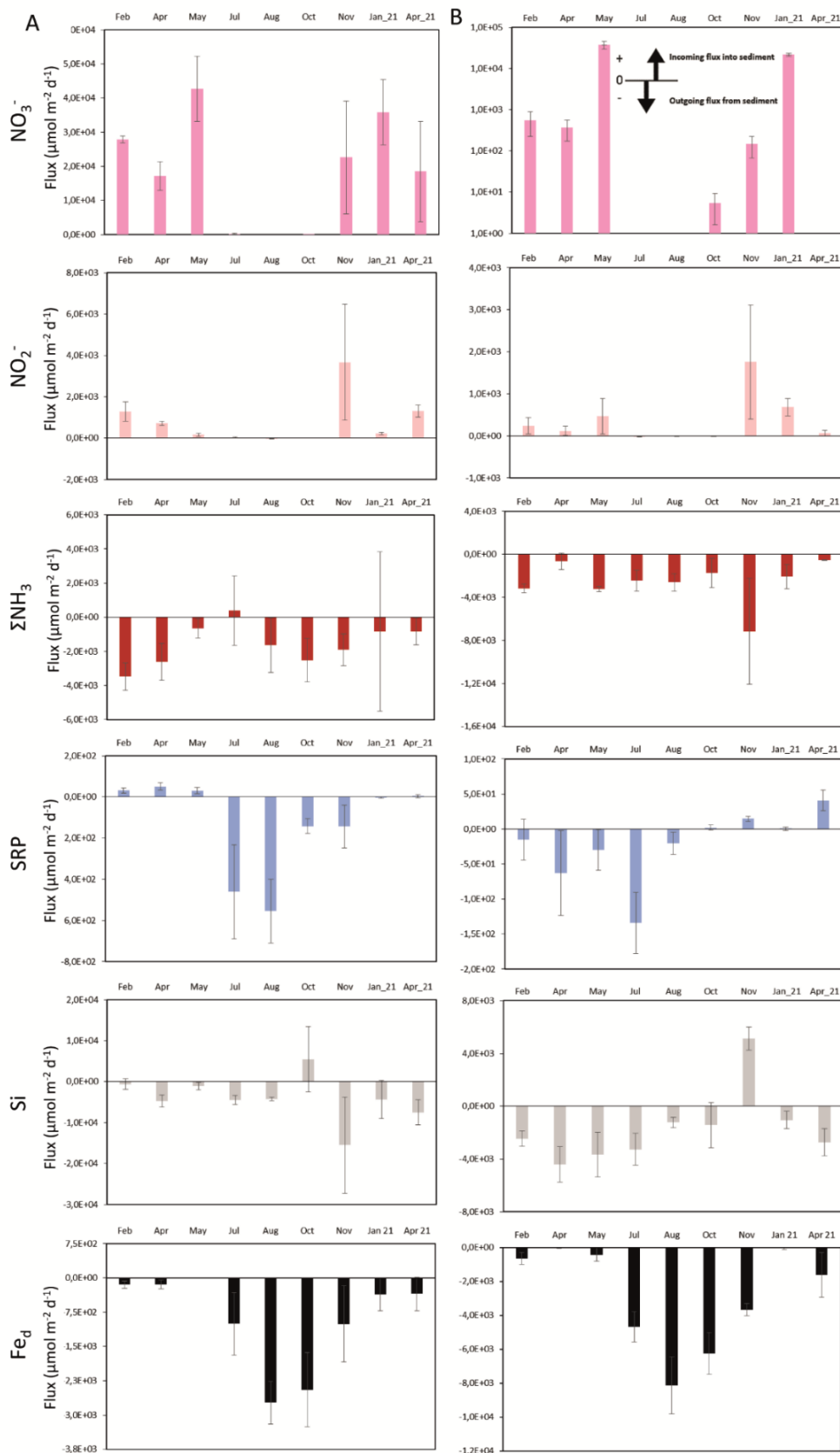


Figure 4. 9. Average nutrients (NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP, Si) and iron (Fe^{2+}) (mean \pm sd) sediment-water interface fluxes (mean \pm sd) water in Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. The negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment. Vertical scales differ on both sites.

3. Discussion

3.1. Abiotic controlling factors of phytoplankton blooms

3.1.1. Physical and chemical parameters of the water column

Differences in phytoplankton (biomass/production) dynamics at both sites despite same patterns of temperature dynamics suggest that temperature is not as crucial during bloom periods. The regular high turbidity values can create light limitation (at high nutrient level) when blooms occur (Liboriussen and Jeppesen, 2006). Indeed, a positive correlation between $\text{Chl}_{a_{\text{tot}}}$ biomass and POM was observed (Table 4.S1, Annexe 1), as it has been shown in lake systems during hot periods (Pettersson, 2001). The non-real concordance between permanent turbidity data and SPM may be due to the presence of colored dissolved organic matter that are not measured with SPM. This could be the case in the pre-bloom period (Chl_a biomass $< 5\mu\text{g L}^{-1}$), while at high Chl_a biomass ($> 5\mu\text{g L}^{-1}$), particulate matter associated with algae could be the dominant factor affecting the water transparency (Gillion and Bortleson, 1983). However, the absence of clear shift in turbidity patterns when high primary production occurs (Figure 4.6, also evidenced by the high $\text{O}_2\%$ saturation, Figure 4.1) suggests that nutrient availability is the main forcing factor for phytoplankton development. It can be noticed that dilution factor caused by rainfall could partly explain the low Chl_a concentrations in winter at Marans, as well as low SPM concentrations and conductivity variability. These coincidences were not so much observed at Genouillé since hysteresis could bring dilution phenomena a posteriori of the various inputs caused by runoff.

The low phosphate concentrations in the water column at both sites, similar to comparable environments (David et al., 2020a; Moncelon et al., 2021), made this element a strong limiting factor throughout the monitoring, typical of freshwater environments (Kraal et al., 2015; Horppila, 2019). This limitation was accentuated by the high concentrations of nitrogenous elements linked to a highly anthropized watershed (Tortajada et al., 2011). The permanent high concentration in silica (non-limitation) could be explained by the dominance of small non-siliceous phytoplanktonic classes, favored by their surface/volume ratio in limited environments (Masclaux et al., 2014), which therefore do not contribute to the biological pumping of silica. The dominance of small phytoplankton cells could also be explained by their lowest sedimentation rate. Moreover, high turbidity and high NO_3^- concentration (rather than NH_4^+) could favor nanophytoplankton as it has been shown in eutrophic estuaries (Spetter et al., 2015).

The decrease of nutrients in the water column seemed to be related to a regular pumping of primary producers. The negative correlation between NO_3^-/SRP vs total Chla and all nutrients vs total primary production (Table 4.S1, Annexe 1) in both Marans and Genouillé indicated a rapid pumping of nutrients by phytoplankton. The almost total depletion of resources did not coincide with phytoplankton peaks, which indicated a threshold of primary production at which nutrients can no longer accumulate without allochthonous inputs (late summer and early fall for Marans, early summer early fall for Genouillé, Figure 4.3). Prior to these bloom periods, the quite stabilization of nutrient indicated either a balance between regular input and loss by slight pumping or a constant upstream to downstream flow (Masclaux et al., 2014). The positive correlation between nitrogen species and SRP concentrations in the water column could also reflect a proportional input from the anthropized watershed especially when nutrients peaked synchronously at high phytoplankton production events. Indeed, the non-compliance with the Redfield ratio in the water column ruled out the hypothesis of a dominant input via regeneration in the water column. Even if phytoplankton had quickly responded to physical and chemical change, high flow events can oversaturate nutrient filtering capacity by excess of nutrient inputs (Rudek et al., 1991). Differences in temporality of biochemical dynamics of the water column at both sites leads to consider the sedimentary compartment as source and sink of essential nutrients.

3.1.2. Nutrient fluxes at the sediment water interface (SWI)

The sediment of freshwater marshes is an important pool of nutrients, which can be available to the water column (Perkins and Underwood, 2001; Wu et al., 2017; Wu et al., 2019; van Deal et al., 2020). Indeed, many models highlighted the benthos-pelagos coupling and in particular through the mobilization of essential elements for primary production such as phosphorus (Burger et al., 2008; Li et al., 2016; Liu et al., 2016; Ghaisas et al., 2019; Ni et al., 2019). Retroaction of phytoplankton bloom on internal loading of P in pond systems (Palmer-Felgate et al., 2011), and potential contribution of nutrient benthic fluxes for primary production in marine systems before, during, and after bloom event (Grenz et al., 2000) showed the importance of benthos-pelagos coupling approach. A first study in freshwater marshes showed nutrient fluxes at the SWI as good indicators of diagenetic processes in the surface layers of sediment, and highlighted a link between SRP efflux and the dynamics of phytoplankton Chla biomass (Moncelon et al., 2021).

Diagenetic processes may be driven by the depletion and successive use of oxide stocks (Froelich et al., 1979; Aller, 2004; Moncelon et al., 2021) or by oxidant replenishment. This re-supply was evidenced at both sites by the strong nitrate pulses, favouring denitrification processes as indicated by the $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ influxes in the sediment between February-May 2020 and November 2020-April 2021. Here, benthic denitrification appeared to indirectly inhibit the SRP remobilization at Marans, by inhibiting the reduction of iron oxides (Wauer et al., 2005; Petzoldt and Uhlmann, 2006; Schauser et al., 2006; Grüneberg et al., 2014). Indeed, the coincidences between the outgoing iron and SRP fluxes upon depletion of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ stocks (Figure 4.9) testified to the coupling of denitrification/iron respiration. At Marans, this annual monitoring confirmed the co-occurrence between the outflow of SRP and the development of phytoplankton. However, this coupling was observed later in the season, from late spring/early summer to late autumn (early spring in 2019, Moncelon et al., 2021).

At Genouillé, a decoupling between the maximum intensities of iron and phosphorus fluxes was observed (Figure 4.9). The SRP effluxes despite the influxes of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ raised the question of the simultaneity of iron oxide reduction and denitrification processes, as it can exist between iron and sulphate reducers (Bethke et al., 2011). Indeed, sufficiently rapid denitrification (Whitmire and Hamilton, 2005) or ammonification processes can rapidly deplete nitrate pools (Nedwell et al., 1999) to allow iron respiration processes to occur at the same time. The lower NO_3^- influxes may also reflect lower penetration into the sediment (as less NO_3^- in the water column), which would result in the non-inhibition of iron oxide reduction. The rather low but continuous rate of reduction of Fe(III) could explain SRP mobilization and fluxes towards the water column through iron respiration. Interestingly, the maximum efflux of SRP appeared in July 2020 as soon as iron respiration intensified and $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ disappeared. This coincided with the period of maximum phytoplankton biomass development (Figure 4.4). The ending of SRP remobilization despite the intensification of iron reduction processes from August to November 2020 could be explained by the exhaustion of reactive P stocks in the solid compartment of sediment. Blooms of phytoplankton outside these SRP efflux periods (e. g. April 2021 at Marans, and between August and November 2020 at Genouillé) leads to consider other sources of nutrients inputs, such as allochthonous ones related to soil leaching from the watershed (Venterink et al., 2002) or autochthonous inputs related to DOM production and mineral regeneration in the water column (Johnston, 1991; Lu et al., 2003). In addition to geochemical influence for nutrient mobilization (Whitmire and Hamilton, 2005; Chen and Jiang, 2016) which requires a more precise exploration of the sedimentary compartment, the temporal differences in essential nutrients fluxes between the two sites (and in benthos-pelagos

coupling) can also be explained by different biological community such as benthic macrofauna (not investigated) (Lohrer et al., 2004; Lohrer et al., 2010), physical (Luo et al., 2017) or water body management (Kinsman-Castello, 2012; Tong et al., 2017) site-specific patterns, which affect OM mineralization processes in the sediment. Indeed, the channel size (ca. 1.60 m depth/6 m width for Marans and 0.80 m depth/4 m width for Genouillé) and water body management (replenishment through ground water and rain at Marans, through rain and Charente pumping at Genouillé) could affect water flow and thus dissolved and suspended matter inputs in the channels.

If the phytoplankton blooms can be related to effluxes of nutrients such as SRP, nutrient concentrations in the water column were less so. This could be due to a rapid pumping during bloom, and/or masked by water circulation regimes (Shanafield et al., 2020). Moreover, the positive correlation between $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ influx and their water column concentration (Table 4.S1, Annexe 1) suggested a strong contribution of the sediment to the N mitigation via denitrification processes on both sites (Jensen et al., 1990). Permanent ΣNH_3 efflux could indicate both microbial origin via dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) (Gwynfryn Jones et al., 1982) and pedologic origin through sediment contaminated by manure and sewage in aquifers (Sun et al., 2022). This N regeneration could supply denitrification processes and thus its mitigation.

3.2. Biotic control of phytoplankton blooms

3.2.1. Predation pressure

The use of primary production (Prod) data coupled with Chl_a biomass are fundamental in aquatic biogeochemical studies by including the exploration of predation pressures on the phytoplankton compartment (Liu et al., 2019). Here, the positive correlations between production and chlorophyll biomass (Table 4.S1, Annexe 1) suggested that a balance existed between prey and predator at both sites. In this study, mesozooplankton abundances (Figure 4.8) testified of a potential strong predation pressure in the summer period at Marans, and over a longer period from spring to late autumn at Genouillé. A recent study in a lake showed that water temperature and N concentration most drove the zooplankton, which initiated phytoplankton withdrawal within months (Li et al., 2019). Here, the response of mesozooplankton was almost instantaneous, coinciding with periods of phytoplankton

development. This could lead to rapid successions between low and high heterotrophic/phototrophic ratios at the onset of phytoplankton blooms and thus a rapid transfer of OM in the trophic system (Lunven et al., 2009; Maguer et al., 2009; Dupuy et al., 2011). This predation pressure would also create a new source of nutrients for the water column and phytoplankton by regenerating mineral matter through excretory release, egestion, sloppy feeding or fecal pellets (Carlson, 2002). Nutrient liberation by mesozooplankton depends on its metabolism, grazing efficiency and assimilation rate, and can supply phytoplankton needs in lake (Barlow and Bishop, 1965), river (Dagg and Breed., 2003) or wetlands systems (Palmer-Felgate et al., 2011).

The pigment composition, through the Chla/Pheo ratio, is a good indicator of the nature of the bloom *a priori* observed by bringing information about their vitality. The amount of Pheo allows a follow up of the evolution of the bloom and the degradation it undergoes in the water column, whose rate depends on light, oxygen, acidification and zooplankton grazing (Leavitt, 1993), parasitism (Reid et al., 1990; Corina and Brussard, 2005) or senescence. The high Chla/Pheo ratio testified the start of the phytoplankton bloom with a high vitality, as it has been observed at Marans in April, June, September, October 2020 and April 2021 (Figure 4.5). The decrease in these post bloom rates could indicate an imbalance between new production and degradation, related to the establishment of grazer communities. Here, the lower ratios for small size classes (pico and nanophytoplankton) could indicate their preferential degradation. At Genouillé, consistently high vitality could indicate regular new production in balance with degradation patterns of phytoplankton cells. During the strongest growth phase (between March and November 2021 globally), each size class was equally degraded probably due to the presence of different grazers. It can be noticed a potential benthic origin (resuspension) of poorly degraded chlorophyll material contributing to the pheopigment rate in the water column, as shown by positive correlations between benthic and water column pheopigments at Marans (Table 4.S1, Annexe 1).

3.2.2. Phytobenthos influence

i. Phytobenthos dynamics

PB usually dominate shallow lakes and nutrient poor estuaries, because of a better access to light (Drylie et al., 2018; Mangan et al., 2020) and the direct contact with the sediment which is an important nutrient pool (Sand Jensen and Borum, 1990). Concentrations between 9 and

16 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ can be found in temperate intertidal bay estuaries (Orvain et al., 2012), and contributions to more than 1/3 of total primary production in some saline environments (Lake et al., 2011). In our study, biomass between 10 and 120 $\mu\text{g g}_{\text{sed}}^{-1}$ (Table 4.1) suggested a high contribution of these autotrophic communities to total primary production even in eutrophic turbid freshwater marshes.

In this study, PB development appeared to be more punctual than that of phytoplankton, with the highest bloom in spring (April 2020) and a moderate bloom during autumn (October at Marans/November at Genouillé) (Table 4.1). If these results cannot be compared on similar environments, they coincided with those of Savelli et al. (2018) in a temperate intertidal mudflat close to our system, with global lowest biomass in summer (July and August 2020 at Marans), while other works showed highest development in fall and depression during spring/summer (Garcia-Robledo et al., 2016). At Genouillé, such depression was more widespread between late spring and early fall. These biomass depressions at both sites coincided with potential temperature inhibition periods, when water temperature exceeded 25°C (Figure 4.1) (Blanchard et al., 1997; Savelli et al., 2018). Moreover, positive correlations between Chla_{tot} and $\text{Chla}_{0.5}$ at Marans (Table 4.S1, Annexe 1) were observed, especially due to their synchronous blooms (first pic in April 2020 and second in October at Marans). However, the $\text{Chla}_{0.5}$ bloom did not persist, both at Marans and Genouillé, which could correspond to a potential light limitation caused by phytoplankton development, grazing pressure (Kibirige and Perissinotto, 2003) or competition for nutrient (Talling and Parker, 2002). The latter could be explained by the absence of correlation between $\text{Chla}_{0.5}$ biomass and nutrient fluxes, even if slight negative correlation between $\text{Chla}_{0.5}$ biomass and SRP in the water column at Marans (Table 4.S1, Annexe 1) could indicate the contribution of PB for SRP withdrawal.

ii. *Phytobenthos/phytoplankton interaction*

As for phytoplankton, Chla/Pheo ratio is a good indicator of the nature of the PB bloom *a priori* observed. The amount of pheopigment in sediment depends on modifications they undergo in water column, SWI and underneath sediments (Leavitt and Carpenter, 1990; Reuss et al., 2005), which makes the discussion of their origin more complex. While PB grows mostly in the 3-4 mm of sediment (Garcia-Robledo et al., 2016), the high concentrations and vitality observed in the lower stages (up to 55 $\mu\text{g g}_{\text{sed}}^{-1}$ between 0.5 and 1cm depth at Marans, Table 4.1) suggested deeper PB penetration, especially when $\text{Chla}_{0.5}$ and Chla_1 peaked synchronically. Work in freshwater has shown that Chla/Pheo ratios can even be ≥ 1 down to 6 cm depth

(Gerbersdorf et al., 2008). This deeper active Chla could also be the result of rapid sedimentation of the SPM (Yin et al., 2016), as may be suggested by large variation of this ratio in the underlying stages (notably at 6 cm in April 21 at Marans) (Figure 4.7A). Moreover, even if cores were collected in the same perimeter (ca. the order of square meter) throughout the follow-up, monthly variations of these ratios might reflect a spatial heterogeneity rather than temporal change. Moreover, phytoplankton can contribute to PB by percolation and retention of water column particles (including Chla) in permeable sediment (Huettel and Rush, 2000). Another hypothesis would be that buried cells can become photosynthetically active again via resuspension of bottom sediment (de Jonge and van Beusekom, 1995; Gerbersdorf et al., 2000) or resuspension induced by macrofauna bioturbation and filter feeding (Ubertini et al., 2012) and thus contribute to water column microalgae stocks. The positive correlations between benthic and water column pheopigments (Table 4.S1, Annexe 1) could explain a part of pheopigments on the surface layer due to a deposit of senescent phytoplankton bloom.

iii. Phytobenthos and geochemical impacts

The presence of PB communities can influence geochemical processes in the surface sediment layers, through direct competition between N assimilation and denitrification for example (Cabrita and Brotas, 2000). Understanding the dynamics of phytobenthos development seems therefore an essential parameter to understand early diagenesis processes. The presence of PB can promote denitrification processes by providing a source of anaerobic mineralizable C in sediment (Laverman et al., 2021), as may be suggested by the positive correlation between PB development and NO_2^- fluxes at both sites (Table 4.S1, Annexe 1). PB can also have an indirect influence on nutrient fluxes, by changing O_2 concentrations at the SWI; and thus impact the release of SRP from the sediment (Sundback and Graneli, 1988), or by buffering the release of oxidants such as nitrates by accumulating them to thresholds that can exceed those of porewater (Garcia-Robledo et al., 2010; Kamp et al., 2015).

4. Conclusion and perspectives

- The temporality of the SRP mobilisation from the sediment coincided with phytoplankton bloom periods. External or regenerated SRP inputs partly explained its bioavailability when sediment stocks were low.
- The SRP and iron mobilisation were well correlated, and depended on sediment P stocks. Iron respiration was inhibited by NO_3^- in the surface layers of the sediment.
- High contribution of the benthic (denitrification) and pelagic (pumping by phytoplankton and PB) compartments for the NO_3^- removal from the water column was evidenced.
- The decoupling between phytoplankton and PB dynamics suggested competition and/or predation pressures, as well as exchange of pigment content between water and sediment compartments (sedimentation/resuspension).
- The benthos-pelagos approach seems essential for a better understanding of the water purification capacity of anthropized environments. It is also part of their carbon balance assessment in a context of global change and deserves a more detailed monitoring of geochemical processes.

Acknowledgments

This study was supported by the « Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche », the water agencies Loire-Bretagne and Adour-Garonne, the General Council of Charente-Maritime, the European Union. This research was supported by a PhD grant from the La Rochelle conurbation (CDA). We acknowledge the LIENSs AutoAnalyzer platform for nutrient analyses and the “Radioécologie lab” for production measurements and the LPG geochemical analytic platform for ICPAES analyses. Thanks, are extended to the UNIMA (Union des Marais de Charente-Maritime), FMA and stakeholders for their expertise on the Charente-Maritime marshes.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'apporter une vision plus précise et intégrée des facteurs contrôlant la biomasse et production primaire de la colonne d'eau, le tout dans une approche benthos-pelagos. La temporalité de la mobilisation de phosphate (SRP) à partir des sédiments coïncidait avec les périodes de floraison du phytoplancton. Les apports externes ou régénérés de SRP expliquaient en partie sa biodisponibilité lorsque les stocks de sédiments sont faibles. La mobilisation de SRP et de fer était bien corrélée, dépendant des stocks de phosphore dans le sédiment. La respiration du fer a semblé une fois de plus avoir été inhibée par les nitrates (NO_3^-) dans les couches superficielles du sédiment. Il a été mis en évidence une forte contribution des compartiments benthiques (dénitrification) et pélagiques (pompage par le phytoplancton) pour l'élimination du NO_3^- de la colonne d'eau. Il a de plus été supposé la forte contribution du (micro)phytobenthos (PB) pour cette épuration, compartiment biologique rarement considéré dans ce genre de système. Le découplage entre les dynamiques du phytoplancton et du PB a suggéré des pressions de compétition et/ou de prédation, ainsi que des échanges de pigments entre les compartiments pélagique et benthique (sédimentation/resuspension). Une telle approche benthos-pelagos intégrée semble essentielle pour une meilleure compréhension de la capacité épuratrice des eaux des milieux anthropisés. Elle s'inscrit également dans l'évaluation de leur bilan carbone dans un contexte de changement global et mérite un suivi plus détaillé des processus biogéochimiques de reminéralisation de la matière organique dans les sédiments. Ce suivi sera abordé en Chapitre 5.

Chapitre 5

Sediment mapping in P-limited freshwater drained marshes
(Charente-Maritime, France): drivers for phosphorus
mobilization

Ce travail est en cours de soumission dans un journal scientifique à comité de lecture.

Sediment mapping in P-limited freshwater drained marshes (Charente-Maritime, France): drivers for phosphorus mobilization

Raphaël Moncelon ^a, Christine Dupuy ^a, Philippe Pineau ^a, Claire Emery ^a, Eric Bénéteau ^b,
Olivier Philippine ^c, François-Xavier Robin ^c, Edouard Metzger ^b

^a Laboratoire LIENSs, UMR 7266, La Rochelle Université, Bâtiment ILE, 2 Rue Olympe de
Gouges, La Rochelle, France

^b Laboratoire de Planétologie et Géosciences UMR 6112, CNRS, Université d'Angers, Nantes
Université, Le Mans Université, Angers, France

^c UNIMA, 28 rue Jacques de Vaucanson, ZI de Périgny, 17180 Périgny, France

* Corresponding author: Raphaël Moncelon, LIENSs Laboratory, raphael.moncelon1@univ-lr.fr, +33642306387

Résumé

La disponibilité du phosphate (mentionné comme phosphore réactif soluble, SRP) est un problème majeur dans les environnements aquatiques, où elle limite généralement la production primaire. Dans les milieux anthropiques tels que les marais agricoles, les apports en nitrates (NO_3^-) semblent contrôler la mobilisation d'importants stocks de phosphore à partir des sédiments. Cependant, les processus de contrôle et les temporalités de cette mobilisation dans de tels environnements sont encore mal compris. De plus, la grande diversité des usages et des modes de gestion propres à ces marais peut compliquer la généralisation des mécanismes de mobilisation du SRP à l'échelle d'un territoire. Dans ce travail, l'analyse de l'eau interstitielle (nutriments, métaux réduits, sulfure dissous, éléments et alcalins alcalino-terreux, alcalinité) et de la phase solide (matière organique, oxydes métalliques, et phosphore lié aux oxydes métalliques) du sédiment a été réalisée sur une période de 9 mois entre février 2020 et avril 2021. Deux sites distincts par leurs usages et leurs outils de gestion, Marans (principalement cultures céréalières) et Genouillé (principalement élevage), ont été suivis. La saisonnalité des apports de NO_3^- , dominante en hiver et au printemps, a semblé contrôler les processus de réduction des oxydes métalliques et en particulier ceux du fer, mais aussi la réduction des

sulfates dans les deux premiers cm de sédiment. L'hétérogénéité de la mobilisation de SRP par rapport au fer réduit a parfois suggéré la contribution d'autres facteurs, tels que le stock intrinsèque de phosphore ou la réduction des sulfates. En effet, la réduction des sulfates pourrait fortement y contribuer, comme l'indiquent les taux de consommation élevés de $-8,86E-03 \pm 5,42E-04$ et $-4,99E-03 \pm 1,69E-04$ $\text{nmol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ en août et juillet à Marans et Genouillé respectivement. Ces valeurs placent ce processus à des taux plus élevés que la consommation de NO_3^- (maximum en mai à Marans avec $-4,96E-03 \pm 1,11E-03$ $\text{nmol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) et la production de fer réduit (maximum en juillet à Genouillé avec $4,71E-04 \pm 1,16E-04$ $\text{nmol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$). Ce travail met soulève les questions sur la contribution de la respiration des oxydes métalliques et de la réduction des sulfates pour la mobilisation du SRP. De plus, la similitude des schémas géochimiques entre les deux sites étudiés souligne l'importance de la pollution diffuse (ici NO_3^-) dans les systèmes de marais pour l'atténuation de l'azote et le piégeage du phosphore. Cela suppose la considération de l'ensemble des activités au sein du bassin versant pouvant affecter l'eau du marais afin de cibler les efforts de gestion et d'optimiser la fonction d'épuration de ces systèmes.

Abstract

Phosphate (mentioned as soluble reactive phosphorus, SRP) availability is a major issue in aquatic environments, where it generally limits primary production. In anthropogenic environments such as agricultural marshes, nitrate (NO_3^-) inputs seem to control the mobilisation of large phosphorus stocks from the sediment. However, the control processes and temporalities of this mobilisation in such environments is still poorly understood. Moreover, the great diversity of uses and management methods specific to these marshes can complicate generalisation on SRP mobilisation mechanisms on a territorial scale. In this work, the analysis of the pore water (nutrients, reduced metals, dissolved sulphide, alkalis and alkaline earth elements, alkalinity) and the solid phase (organic matter, metal oxides, phosphorus bound to metal oxides) of the sediment was carried out over a 9-month monitoring period between February 2020 and April 2021. Two sites distinct by their uses and management tools, Marans (mainly cereal crops) and Genouillé (mainly livestock), were monitored. The seasonality of NO_3^- inputs, dominant in winter and spring, seemed to control the reduction processes of metal oxides and in particular those of iron, but also the reduction of sulphates in the two first cm depth. The heterogeneity of the SRP mobilisation with respect to reduced iron sometimes

suggested the contribution of other factors for SRP mobilisation, such as the intrinsic stock of phosphorus or the reduction of sulphates. Indeed, sulphate reduction could strongly contribute, as indicated by the high consumption rates of $-8.86\text{E-}03 \pm 5.42\text{E-}04$ and $-4.99\text{E-}03 \pm 1.69\text{E-}04$ $\text{nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in August and July at Marans and Genouillé respectively. These values placed this process at higher rates than the NO_3^- consumption (maximum in May at Marans with $-4.96\text{E-}03 \pm 1.11\text{E-}03$ $\text{nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) and reduced iron production (maximum in July at Genouillé with $4.71\text{E-}04 \pm 1.16\text{E-}04$ $\text{nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). This work highlights issues about the metal oxide respiration and sulphate reduction contribution to the mobilisation of SRP. Furthermore, the similarity in geochemical patterns between the two monitored sites underlines the importance of diffuse pollution (here NO_3^-) in marsh systems for nitrogen mitigation and phosphorus trapping. This requires consideration of all activities within the catchment area that may affect the marsh water in order to target management efforts and optimise the purification function of these systems.

Keywords: drained marshes, early diagenesis, nutrient mobilization, iron, nitrates, sulphates

1. Introduction

The inter-linked nitrogen (N) and phosphorus (P) cycles have been identified as one of nine important biophysical systems for the planet (Rockstrom et al., 2009). If humanity should strive to adapt in these cycles, agriculture is one of the main worldwide sectors contributing to their alteration through sediment and nutrient pollution of freshwaters, particularly in the form of diffuse pollution (Ulen et al., 2007; Wood et al., 2005). This pollution results in the reduction of surface water quality affecting its ecological status, by altering growth limiting nutrient fluxes from the landscape to receiving waters (Smith, 2003; Conley et al., 2009; Le Moal et al., 2019; Sinha et al., 2017) and inducing salinization of freshwater systems (Hogan et al., 2007; Cañedo-Argüelles et al., 2013; Herbert et al., 2015). This alteration would work against the achievement of the objectives of the Water Framework Directive of many European surface waters (Howarth, 2011). Among the many ecosystem services that wetlands provide, constructed adjacent to field marshes are, in temperate environments worldwide, options available to farmers for reducing their induced pollution through limiting the loss of sediment and nutrients from the landscape (Vymazal, 2011; Ockenden et al., 2014 and references therein). Therefore, approaches controlling external point and non-point sources for N and P exist but are not always successful. This is first caused by permanent diffuse nutrient pollution in the watershed, due to runoff or ground water infiltration, which impairs control efforts on point (and even non-point) sources. Moreover, the continuous release of nutrients from the sediment can be a real issue (Köhler et al., 2005; Marsden, 1989; Nürnberg et al., 2012), especially in shallow waters and low hydrodynamic systems where the water column has little inertia because the sediment surface/water volume ratio is high. This can be particularly risky in P nutrient limiting systems, frequently observed in freshwater ecosystems (Schindler, 1977; Schindler et al., 2016; Sondergaard et al., 2017; Moncelon et al., 2021), where its release from the sediment can contribute significantly to the P demand of water column in rivers (Toon Van Deal et al., 2020), lakes (Ni et al., 2019) and even marshes (Moncelon et al., 2021). In the latter system, stakes are all the highest as these systems are connected to coastal waters, potentially sensitive to nutrient inputs. It is thus important to understand factors controlling P mobilization in the sediment, especially since the reduction of its external sources in agriculture can increase the importance of internal ones (Perkins and Underwood, 2001). Even if the importance of the phytoplankton compartment for the water column purification in drained marshes was recently demonstrated (Moncelon et al., 2022), a much deeper exploration of temporal biogeochemical

processes in the sediment is needed to better understand its direct (nutrient sink) and indirect (primary production promotor) contribution to the purification of the water column.

The sediment porewater composition is a good indicator of biological (respiration) or chemical processes involved in nutrient release and especially for soluble reactive phosphorus (SRP) in freshwater systems (Herzprung et al., 2010). Concerning biotic respiration, the nature of the oxidant stocks, generally considered along a vertical gradient, drives the organic matter (OM) mineralization pathways in its early stages (Froelich et al., 1979; Aller, 2004). The fate and behavior of metal oxides are of particular interest in understanding the SRP remobilization in porewater, having the capacity to adsorb on iron (Fe) or to a lesser extent on manganese (Mn) oxides (Christensen et al., 1997), preventing (Herzprung et al., 2010) or promoting its mobility and benthic recycling (Louis et al., 2021). Inhibition of iron (Fe-OOH) and Mn (MnO_2) oxides reduction by nitrates (NO_3^-) has been largely attested (Wauer et al., 2005a; Petzold and Uhlmann, 2006). Its effect on P mobilization was examined in few laboratory studies (Grüneberg et al., 2014) and highlighted in *in situ* freshwater marshes (Moncelon et al., 2021). This is of particular interest in high anthropized watersheds, with strong NO_3^- inputs through soil leaching.

The objective of this work is to better understand of the temporality of SRP mobilization within the sediment and eventually towards the water column by seasonal sampling of sediment and its porewaters throughout an annual cycle (February 2020 to April 2021). This is in particular interest since it has been previously shown the link between SRP fluxes and primary production development in drained marsh (Moncelon et al., 2021, 2022). The originality of this work resides in the comparison of two distinct anthropized freshwater marshes of Charente-Maritime (France) differing from their distinct watersheds belonging, their implemented water management and their adjacent agricultural practices (see materiel and methods), all these aspects impacting differently nitrate inputs and fate and therefore phosphorus bioavailability. First, iron and nitrogen coupling will be examined under variable nitrate pressures. Then, this work attempts to explore sulphur cycle and its role in SRP mobilization in freshwater marshes connected to sea. More than providing new knowledges on the geochemical functioning of these worldwide spread environments subject to anthropic activities, this work aims at highlighting issues that rise when it comes to examine the capacity of soils to protect the environment against pollution. This is of particular interest face to over-fertilization (Borggaard et al., 2004) and to the risk of eutrophication in coastal areas.

2. Results

2.1. Organic matter content

OM fluctuated between 9 and 18% during the survey period at both sites, without showing marked vertical gradients excepted for some local enrichments up to 25 % observed during summer (Figure 5.1). OM increased from 10 to 17% between February to August 2020 at Marans and remained between 14 and 15 for the rest of the survey (Figure 5.1 A). At Genouillé, OM varied from 9 to 16% between May and October 2020 then decreased to 14% (Figure 5.1 B).

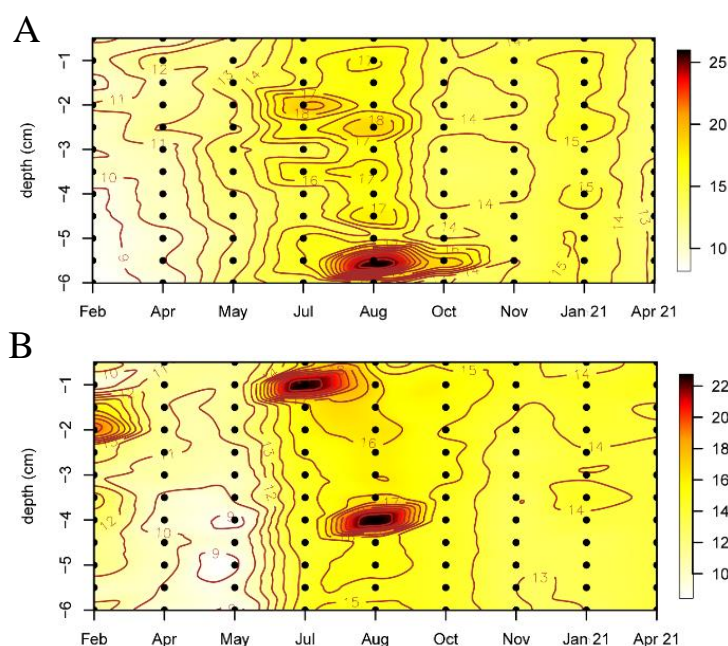


Figure 5. 1. Organic matter content (OM, %) in sediment from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps.

2.2. Dissolved alkaline and alkali-earth elements

Dissolved sodium (Na_d) showed little vertical variability during the survey period at Marans. From February to May 2020, Na_d remained roughly stable about $4000 \mu\text{mol L}^{-1}$ then rapidly increased to reach its maximum of about $8000 \mu\text{mol L}^{-1}$ in October and rapidly decrease to the winter values previously measured (Figure 5.2 A). At Genouillé, Na_d also showed a

seasonal trend with lower background values (down to $2500 \mu\text{mol L}^{-1}$) and highest concentrations between May and July with higher vertical variability (Figure 5.2 B).

Dissolved potassium showed different trends during the same period for both studied sites. At Marans, K_d fluctuated between 300 and $350 \mu\text{mol L}^{-1}$ with no specific vertical gradient excepted in July 2020 where highest concentrations around $450 \mu\text{mol L}^{-1}$ were observed at the core bottom. At Genouillé, K_d fluctuated between 100 and $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ with no specific vertical gradient. Lower values were recorded in April and October 2020. A peak was observed in April 2021 at the sediment surface at $>250 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Alkali-earth elements showed closer patterns along the survey. High concentrations were recorded during July 2020 for Ca_d , Mg_d and Sr_d (4000 , 1600 and $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively) at Marans, as observed for dissolved potassium. April 2021 also showed high values for Ca_d and Sr_d about (4600 and $8 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively). For Genouillé, concentration increase was recorded between July and October at depth for all studied alkali-earth (maximum concentrations about 4000 , 1500 and $6.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ for Ca_d , Mg_d and Sr_d respectively at core bottom). In April 2021, Ca_d , Mg_d and Sr_d were about 4500 , 1300 and $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ all along the core.

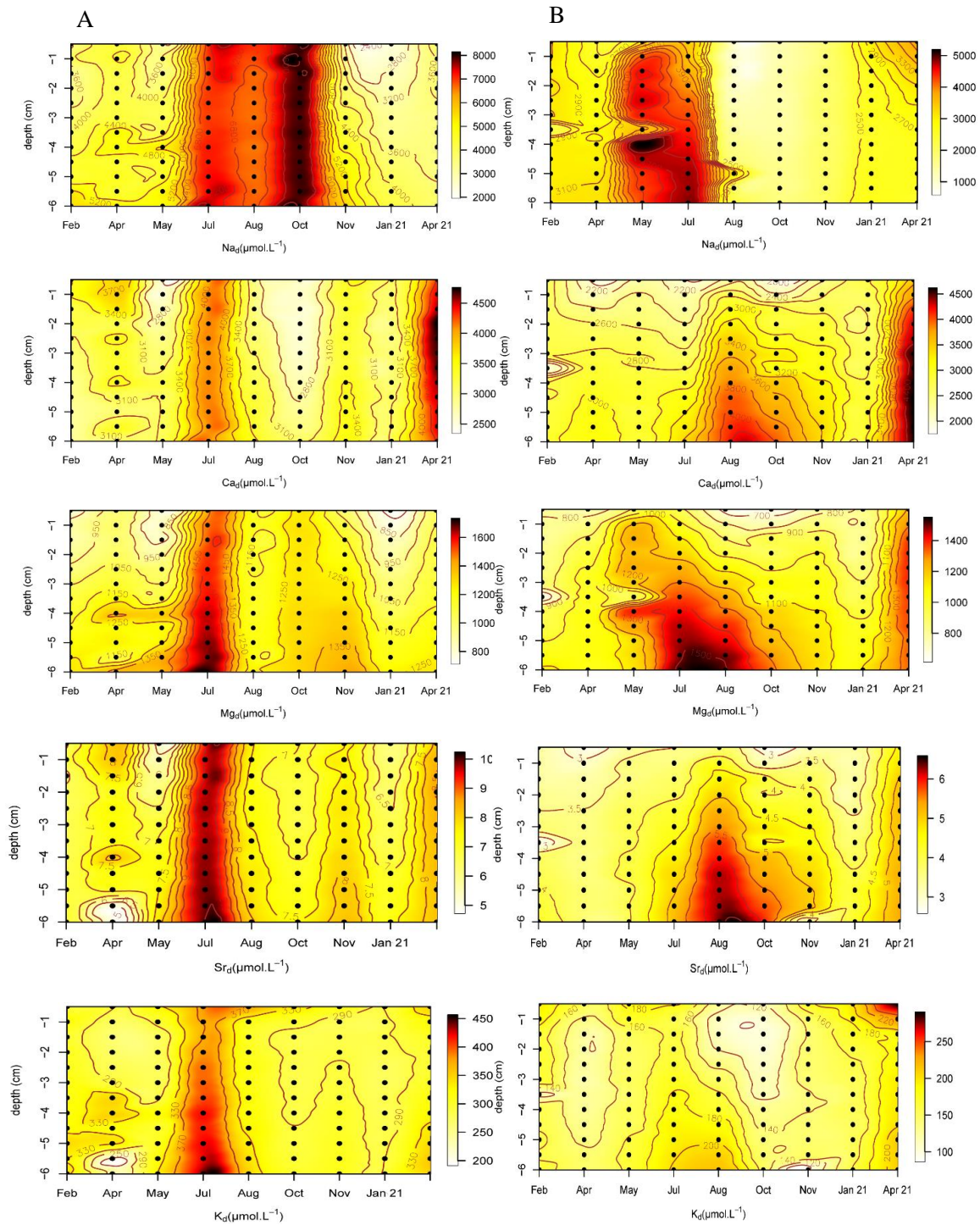


Figure 5. 2. Magnesium (Mg_d), sodium (Na_d), calcium (Ca_d), strontium (Sr_d) and potassium (K_d) in sediment porewaters from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps.

2.3. Redox sensitive elements in the sediment

At Marans, NO_3^- and NO_2^- penetrated the sediment from February to May 2020 and from November to April 2021 up to 1 cm depth (Figure 5.3. A). Maximum NO_3^- ($500 \mu\text{mol L}^{-1}$) and NO_2^- ($35 \mu\text{mol L}^{-1}$) were observed in January 2021 and November 2020 respectively. At Genouillé, it penetrated the first cm of sediment in May (maximum at 200 and $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ for NO_3^- and NO_2^- respectively), in January 2021 for NO_3^- (maximum $200 \mu\text{mol L}^{-1}$) and from November 2020 to January 2021 for NO_2^- (maximum at $12 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Figure 5.3 B).

Mn^{2+} showed strong mobilization from July to November 2020 at Marans, over the entire sedimentary column (maximum at 1 cm depth, $50 \mu\text{mol L}^{-1}$). Mn_{asc} fluctuated between 2 and 4 mmol kg^{-1} . It presented higher concentrations on the first cm depth, especially from April to May 2020 and from October 2020 to January 2021. At Genouillé, a strong Mn^{2+} mobilization occurred between 3 and 6 cm depth from August to November 2020 (maximum at $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ in October). The first cm was partly depleted especially from February to May 2020 and from January to April 2021 (below $20 \mu\text{mol L}^{-1}$). Mn_{asc} was roughly homogeneous, mostly between 3 and 4 mmol kg^{-1} .

A first Fe^{2+} mobilization (pore water enrichment) occurred between 2.5 and 5 cm depth from February to May 2020 (peak at $120 \mu\text{mol L}^{-1}$) at Marans. Then Fe^{2+} followed the same patterns as Mn^{2+} . Mobilization zone reached the SWI from July to November 2020 (maximum between 1 and 3.5 cm depth, $>60 \mu\text{mol L}^{-1}$). Fe_{asc} fluctuated between 30 and 65 mmol kg^{-1} from February to July 2020 and from January to April 2021. It was $< 30 \text{ mmol kg}^{-1}$ from August to November 2020. At Genouillé, Fe^{2+} mobilization intensified from 1.5 cm depth to core bottom from February to May 2021 and was closer to the SWI from July to October 2020. Mobilization was the highest between 4 and 6 cm depth from October to November, to reach $\sim 400 \mu\text{mol L}^{-1}$. From November to April 2021 the first 1.5 cm were nearly depleted of Fe^{2+} . Fe_{asc} fluctuated between 25 and 50 mmol kg^{-1} without specific trend.

It was interestingly noted that periods where $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ penetrated the more in the sediment (i. e. February-May 2020 and October 2020-April 2021) globally corresponded to a Mn_{asc} and Fe_{asc} enrichment and a Mn^{2+} and Fe^{2+} depletion at the top of the cores.

SRP seemed to not have the same dynamics as metals, with more in depth enrichment. It mobilized between 4 and 6 cm (maximum at $30 \mu\text{mol L}^{-1}$) depth from February to April 2020 at Marans. From July to November 2020, it mobilized on a larger part of the sedimentary column and even reach the SWI in July. Mobilization was at its highest at 6 cm depth in August ($35 \mu\text{mol L}^{-1}$). P_{asc} fluctuated between 4 and 10 mmol kg^{-1} with globally higher concentration

from April to August 2020 and from January to April 2021. At Genouillé, SRP was mobilized from February to August 2020 from 2 (February-May), 1.5 (July) and 3 (August) cm depth to core bottom. Mobilization was at its peak in April, between 3.5 and 6 cm depth. Almost total SRP depletion was observed from October 2020 to January 2021, before re-increase in April 2021 between 2 cm and the core bottom. P_{asc} globally followed SRP mobilization. It fluctuated between 4 and 7 mmol kg⁻¹ from February to August 2020 and from January (2.5 first cm) to April 2021. It depleted at nearly 3 mmol kg⁻¹ from October to November 2020 on the entire core thickness.

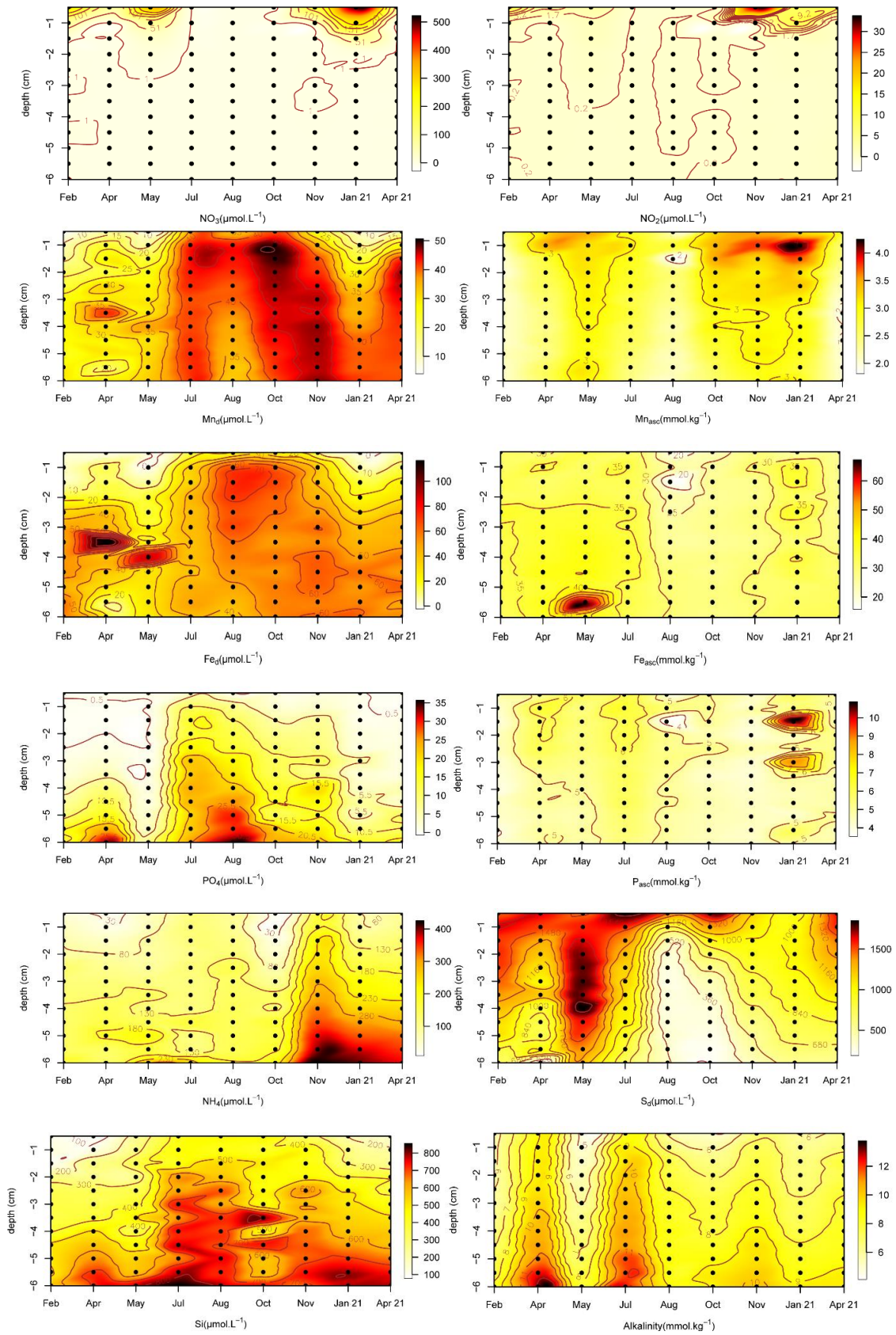
Sd fluctuated between 800 and 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ from February to July with highest value in top layers. It was partially depleted between 2 and 6cm depth ($\sim 300 \mu\text{mol L}^{-1}$) from August to October, before re-increase above 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$ from November to April 2021. It was negatively correlated with SRP ($r^2 = -0.57$, $p < 0.001$). At Genouillé, Sd was $> 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ between SWI and 4cm depth from February to May 2020. From July to November 2020, strong Sd depletion occurred (around 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$) between 1.5 to 6 cm depth. It re-increased from January to April 2021 to reach around 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at the SWI.

Alkalinity increased with depth at both sites, fluctuated between 5 and 13 mmol kg⁻¹. It reached highest values in April and July 2020 at Marans, and from July to October 2020 at Genouillé (Figure 5.3 B). It was positively correlated with Ca and Mg ($r^2 = 0.51$, $p < 0.001$) and negatively correlated with Sd ($r^2 = -0.44$, $p < 0.001$).

ΣNH_3 mobilization showed similar patterns at both sites. It occurred from November to April 2021 between 4 and 6 cm depth, with maximum mobilization at 400 and 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in November at Marans and Genouillé respectively.

Si showed more disrupted pattern with globally an increase with depth and maximal mobilization from July to April 2021 (between 600 and 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$) from 2.5 to 6 cm depth. At Genouillé, Si presented 2 phases of mobilization between April and August 2020 (highest concentration around 350 $\mu\text{mol L}^{-1}$) and from November 2020 to April 2021 (250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in April 2021).

A



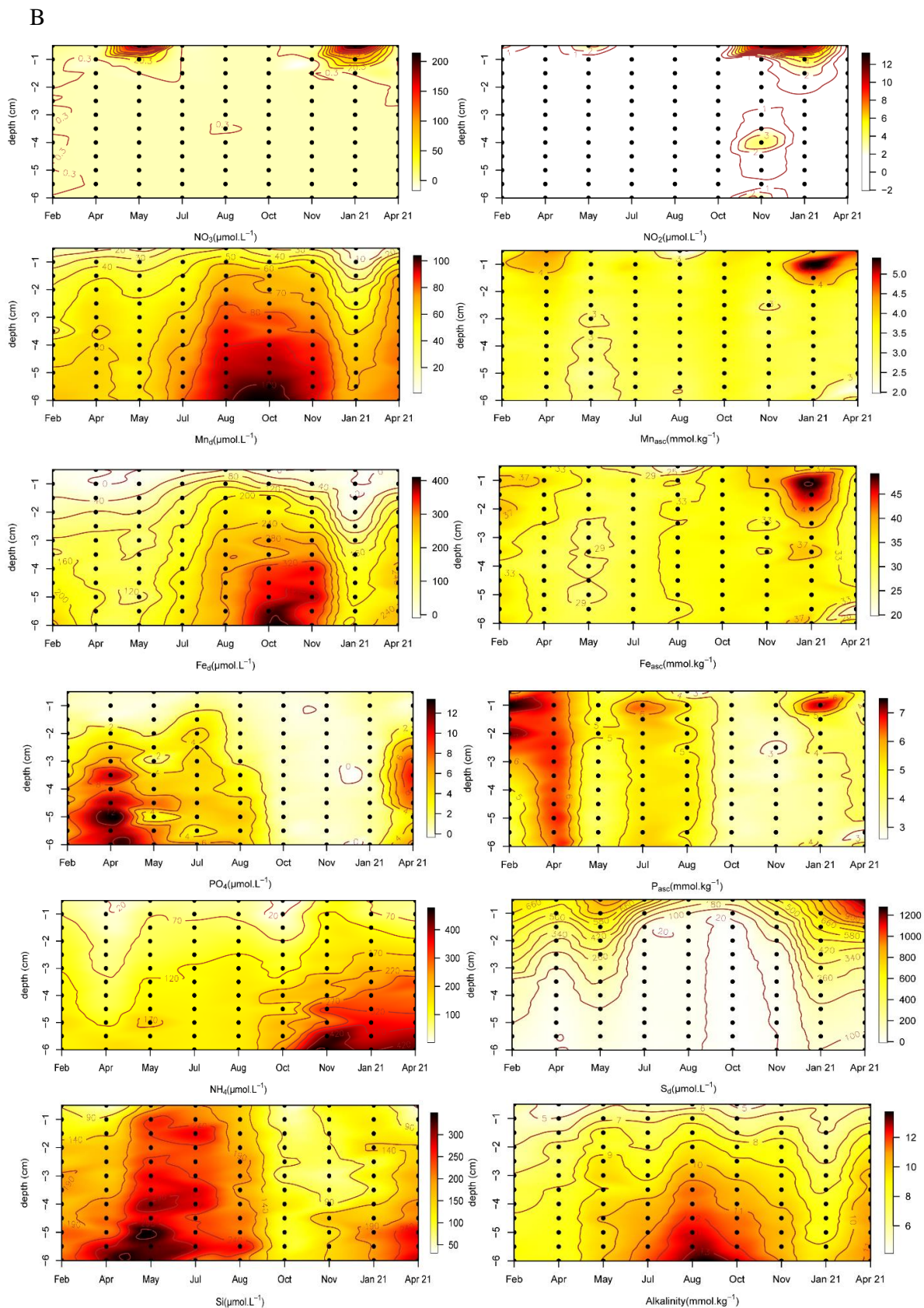


Figure 5. 3. Nitrogen (NO₃⁻, NO₂⁻, ΣNH₃), phosphorus (SRP, P_{asc}), Si, iron (Fe_d, Fe_{asc}), manganese (Mn_d, Mn_{asc}) and sulphur (S_d, S_{asc}) in sediment from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps.

2.4. Ratio Fe/P, Mn/P

Fe_{asc}/P_{asc} roughly fluctuated between 6 and 8 throughout the sampling period at Marans (Figure 5.4 A) and from February to August 2020 at Genouillé (Figure 5.4 B). It reached values between 9 and 11 from October 2020 to April 2021 at Genouillé.

Mn_{asc}/P_{asc} was <1 throughout the sampling period at Marans, with highest ratio from October 2020 to January 2021, and from February to August 2020 at Genouillé. It reached values around 1 from October 2020 to April 2021 at Genouillé.

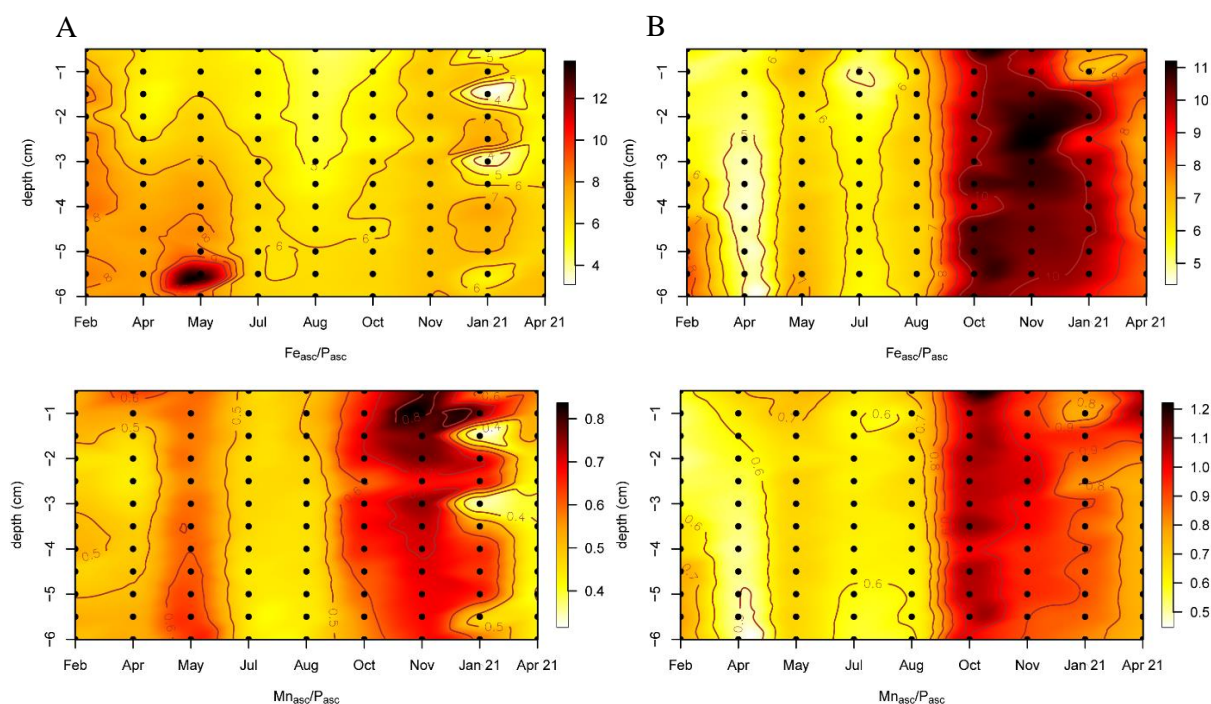


Figure 5. 4. Fe_{asc}/P_{asc} and Mn_{asc}/P_{asc} in sediment from 0 to 6cm depth in Marans (A) and Genouillé (B), from February 2020 to April 2021. Black points represents the sampling steps.

2.5. Correlation in dissolved phases

2.5.1. Water ion composition and dilution pressure

Correlations was established between sodium (Na^+) and calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sulphates (S_d) and alkalinity (alca) to test Na conservativeness at Marans and Genouillé (Figure 5.5 A and 5.5 B respectively). The strongest positive correlations between Na and Ca were observed in May 2020 ($r^2=0.74$, $p<0.001$) and January 2021 ($r^2 = 0.34$, $p<0.01$), and negative

in February 2020 ($r^2 = -0.57$, $p < 0.001$) at Marans. In Genouillé, these correlations were positive (notably in April, July, October and November 2020, $r^2 > 0.60$, $p < 0.001$) except in April 2021 ($r^2 = -0.78$, $p < 0.001$).

Na^+ was always positively correlated to Mg^{2+} at Marans (strongest correlation in January 2021, $r^2 = 0.91$, $p < 0.001$; overall correlation: $r^2 = 0.57$, $p < 0.001$). In Genouillé, the overall correlation was lower ($r^2 = 0.23$, $p < 0.001$) with maximum positive correlations in May and July 2020 ($r^2 > 0.80$, $p < 0.001$). It could be noted the negative correlation in January 2021 ($r^2 = -0.34$, $p < 0.01$).

Sd was globally negatively correlated with Na ($r^2 = -0.26$, $p < 0.001$), with maximum negative correlations in winter period in Marans in November 2020 ($r^2 = -0.84$, $p < 0.001$) and February 2020 and January 2021 ($r^2 > 0.56$, $p < 0.001$). In Genouillé, correlations seemed more variable with maximum negative correlations in April, July and November 2020 ($r^2 > -0.54$, $p < 0.001$) and positive in January 2021 ($r^2 = 0.47$, $p < 0.001$) and April 2021 ($r^2 = 0.80$, $p < 0.001$).

Finally, alkalinity appeared to be positively correlated with Na at Marans ($r^2 = 0.30$, $p < 0.001$), with maximum positive correlations in February, May and November 2020 ($r^2 = 0.79$, 0.77 and 0.92 respectively, $p < 0.001$) and January 2021 ($r^2 = 0.91$, $p < 0.001$). In Genouillé, the maximum positive correlations were observed in April, July and October 2020 ($r^2 = 0.72$, 0.84 and 0.74 respectively, $p < 0.001$). It was significantly negative in April 2021 ($r^2 = -0.43$, $p < 0.001$).

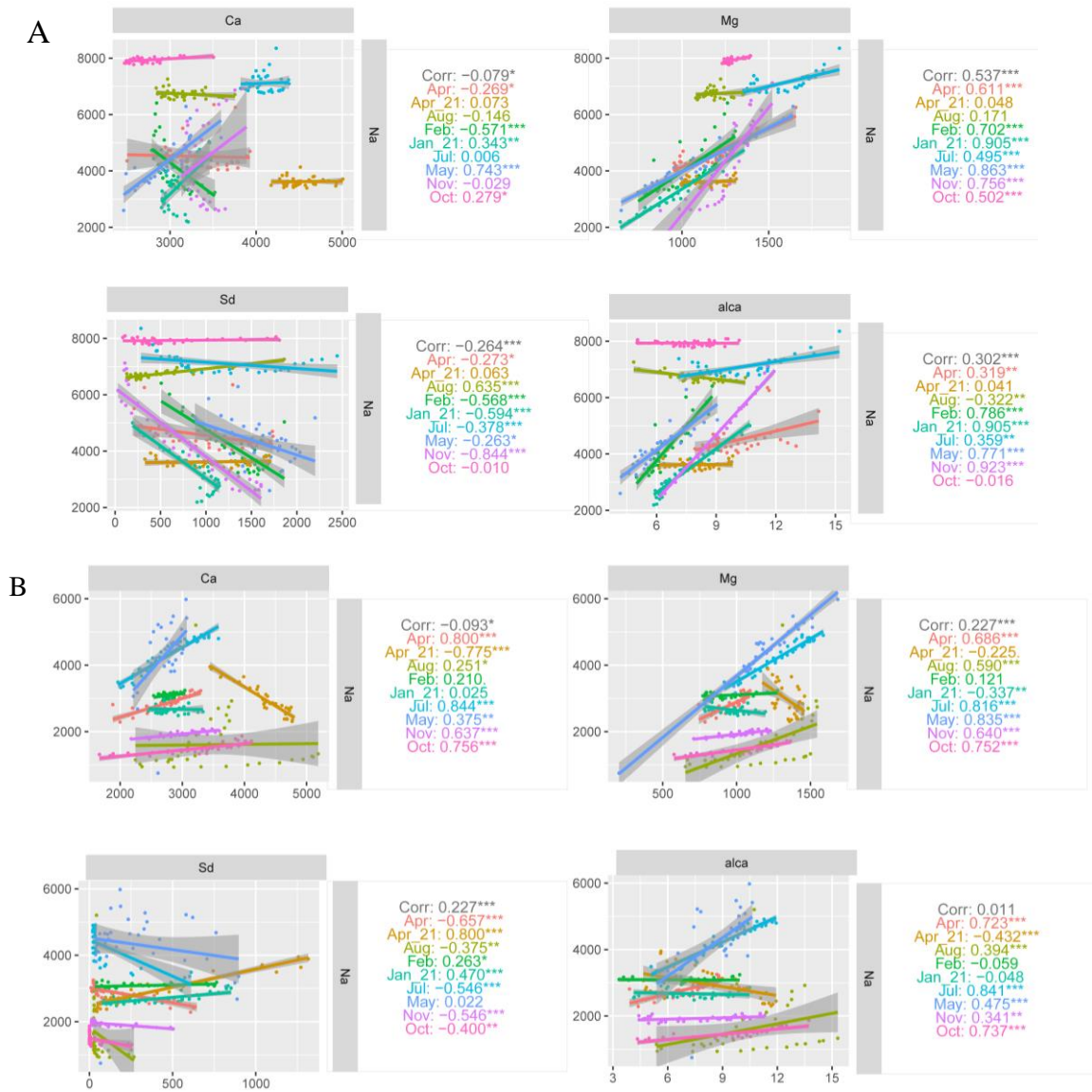


Figure 5.5. Monthly correlations between calcium (Ca), magnesium (Mg), sulphates (S_d), alkalinity (alca) and sodium (Na) in the pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * p < 0.05; ** p < 0.01; *** p < 0.001. Kendall test.

2.5.2. Phosphorus, iron and manganese

Even some dephasing between maximum mobilisation zones of SRP and dissolved metals, SRP and Fe²⁺ were globally positively correlated at both Marans and Genouillé (expected in August and October 2020 at Marans), with maximum correlation in November 2020 and April 2021 at Marans ($r^2 > 0.61$, $p < 0.001$) (Figure 5.6 A) and in February, April, May and October at Genouillé ($r^2 > 0.62$, $p < 0.001$) (Figure 5.6 B). Moreover, when sharpest SRP gradients were

observed near the SWI, those of Fe were too (especially in July and August at Genouillé and Marans respectively) (Figure 5.7).

Fe²⁺ was weel positively correlated with Mn²⁺ (global correlation $r^2= 0.54$ and 0.79 for Marans and Genouillé respectively, $p<0.001$) (Figure 5.6).

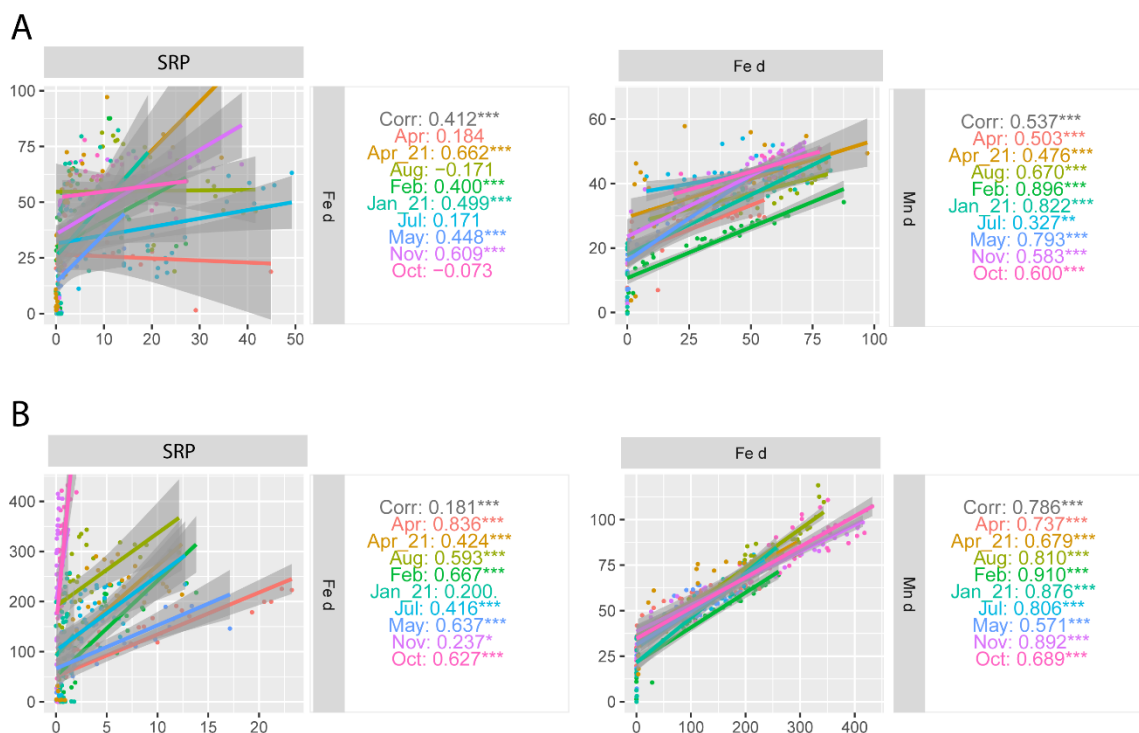


Figure 5. 6. Monthly correlations between soluble reactive phosphorus (SRP) and Fe²⁺ (Fe_d) and between Fe²⁺ (Fe_d) and Mn²⁺ (Mn_d) in the pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * p < 0.05; ** p < 0.01; *** p < 0.001. Kendall test.

2.6. Production and consumption rates between contrasted periods

In Figure 5.7 is presented, with sediment profiles, the production/consumption data of NO₃⁻, Mn²⁺, Fe²⁺, S_d and SRP integrated on the sediment depth sampled in May and August for Marans and May and July for Genouillé. These results are based on a two-month comparison contrasted by the SRP fluxes (low or null in May, and maximum in July and August at Genouillé and Marans respectively) and by the NO₃⁻/NO₂⁻ penetration in the sediment (maximal in May and null in July and August) (Moncelon et al., 2022).

At Marans, NO₃⁻ consumption increase from $-4.96E^{-03} \pm 1.11E^{-03}$ nmol cm⁻³ s⁻¹ in May (concentrated in the two first cm depth) to 0 in August (no NO₃⁻ peneration) (Figure 5.7 A).

Mn^{2+} production increased by an average of about 57% between May and August ($8.69\text{E}^{-05} \pm 2.97\text{E}^{-06} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in August, with the strongest production gradients on the first 2 cm depth), Fe^{2+} production increased by 325% in August ($2.74\text{E}^{-04} \pm 9.25\text{E}^{-05} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in August, with a rise in production on the first 2 cm depth). S_d production was measured in May ($2.48\text{E}^{-03} \pm 2.00\text{E}^{-04} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) and consumption in August ($-8.86\text{E}^{-03} \pm 5.42\text{E}^{-04} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

At Genouillé, NO_3^- consumption was similar to Marans, with an increase from $-4.36\text{E}^{-03} \pm 8.78\text{E}^{-04}$ in May (concentrated in the two first cm depth) to 0 in July (Figure 5.7 B). Mn^{2+} production decreased by about 60% between May and July ($1.29\text{E}^{-04} \pm 2.13\text{E}^{-05} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in May, with the strongest gradients on the first 2 cm depth). Fe^{2+} production increased by 663% in July ($4.71\text{E}^{-04} \pm 1.16\text{E}^{-04} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in July, sharpest gradient mobilization on the first 2 cm depth). S_d consumption increased by about 350% in July $-4.99\text{E}^{-03} \pm 1.69\text{E}^{-04} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in July, with the strongest gradients on the first 2 cm depth).

SRP showed similar pattern at both Marans and Genouillé, with a consumption in May and a slightly production in August and July ($1.8331\text{E}^{-05} \pm 1.3567\text{E}^{-05}$ and $7.2363\text{E}^{-06} \pm 4.7216\text{E}^{-06} \text{ nmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at Marans and Genouillé respectively) with sharpest concentration gradients in the two first cm depth.

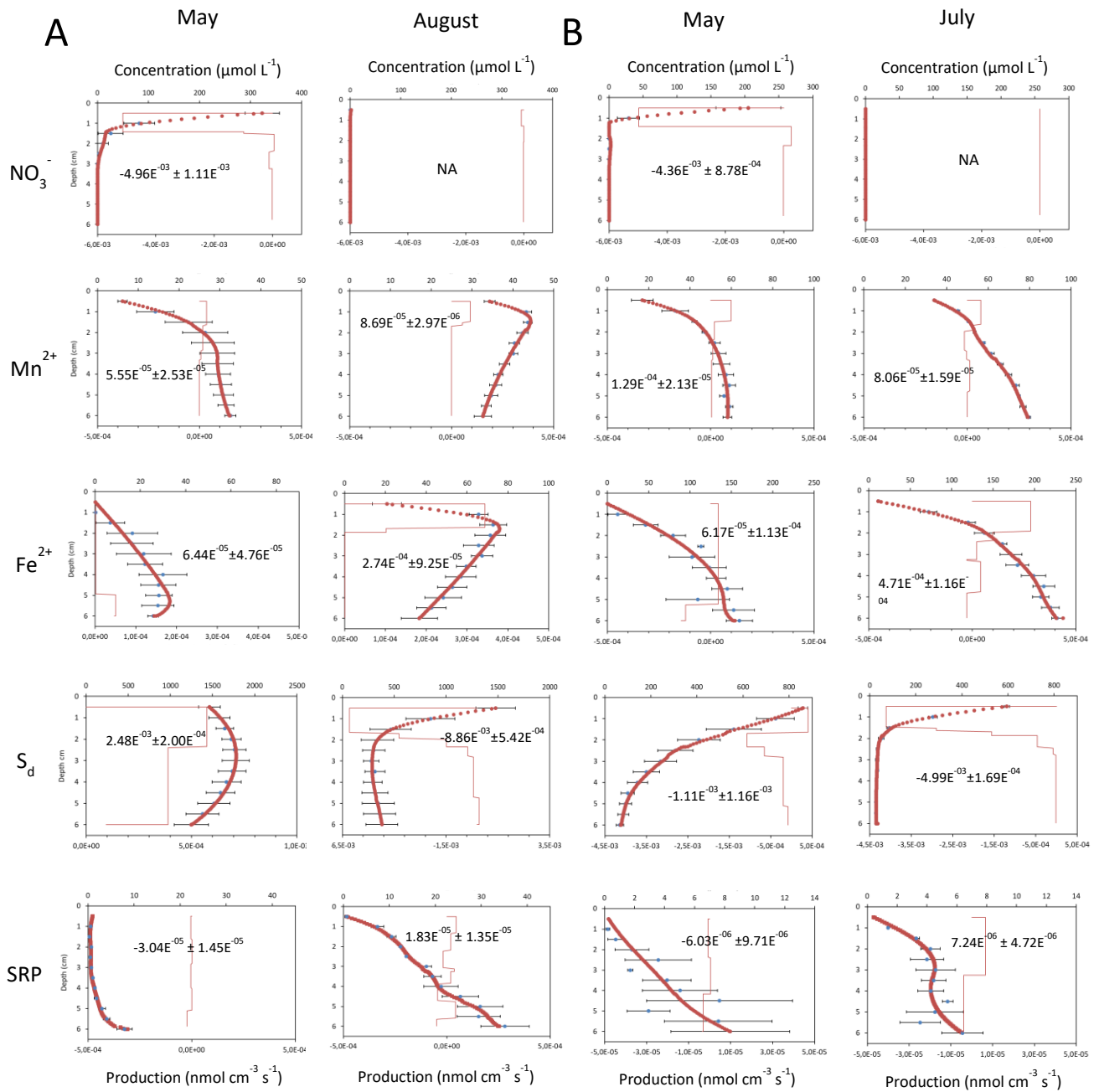


Figure 5. 7. NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} and SRP profiles (observed \pm sd and modelled in blue and red points respectively) with associated production rates (profiles in red, with rates \pm sd) at Marans (A) and Genouillé (B) in May (Marans and Genouillé), August (Marans) and July (Genouillé) 2020.

3. Discussion

3.1. Salinization and conservativeness of ions in pore water

The study of dissolved alkaline and alkali-earth elements of pore waters is essential to define the physical state of the system and the parameters forcing it such as fresh or salt water inputs. It can provide information on the balance between diffusion or advection processes for solute movement, through the forcing of surface or groundwater inputs. Na^+ is considered as one of the most conservative solutes since it is not subject to mineral precipitation unless evaporation is severe and little affected by biological uptake and release (Hamilton et al., 1997, 2007). The assumption of Na^+ conservativity allowed to interpret behavior differences of other dissolved species as associated with production/consumption processes. Thus, it was used here as a tracer for Ca and Mg conservativity (Sr and K globally followed Ca on both sites) and what affects them. Salinization from July to October at Marans and from May to July for Genouillé, then dilution from November and August at Marans and Genouillé respectively suggested the intrusion of different water mass in the system. Salinization is a particularly sensitive issue in such anthropized basins with intensive freshwater land use and/or various chemical application (Cañedo-Argüelles et al., 2013; Olson et al., 2019). Na^+ penetration into the sediment may be dictated by simple molecular diffusion (rather than rapid sedimentation or sediment reworking processes) since the Einstein equation $x = \sqrt{Dt}$ (x the depth, D coefficient diffusion of element and t the time (Boudreau, 1996)) indicate a time of 1.2 months for water to be equilibrated within 6 cm of depth. These ions can also originate from geological sources through diffusion from groundwater (Hogan et al., 2007). This could explain the rather in depth inputs of Ca, Mg and Sr between July and October at Genouillé. However, these groundwater inputs to wetlands or lakes are considered one of the most difficult components to measure because of the aquifer heterogeneities (Born et al., 1979; Krabbenhoft et al., 1990). The wide variety of climatological, hydrological and chemical conditions of wetlands can also complicate the interactions. Indeed, wetlands submitted or isolated from continuous groundwater discharge will not bring the same buffering capacity of water table face to climatic events such as precipitations (Whiteley and Irwin, 1986; Marimuthu et al., 2005) or human land use.

This buffering capacity can come from alkalinity, whose non conservativeness can be of biological (respiration processes, see below) or chemical origin via dissolution processes of Ca or Mg carbonates minerals for example. The latter was therefore possible since dissolution/precipitation phenomenon control the water chemistries of alkaline lakes (Fukushi

and Matsumiya, 2018). Here, variations in correlation between Mg^{2+}/Na^+ (correlation coefficient of 0.048 in April 2021 to 0.905 in January 2021 at Marans and -0.337 in January 2021 to 0.835 in May 2020 at Genouillé) and Ca^{2+}/Na^+ (correlation coefficient of -0.571 in February 2020 to 0.743 in May 2020 at Marans and -0.775 in April 2021 to 0.844 in July 2020 at Genouillé) (Figure 5.5) could suggest dissolution/precipitation processes through year sample. Moreover, the application of gypsum in agricultural areas (benefits on soil porosity and texture, combats soil leaching and salinization, increases water and nitrogen use efficiency) could be at the origin of this non-conservativity of Ca. This could be a particular stake for SRP mobilization since carbonate fluoroapatite could contribute to burial flux of reactive phosphorus (Slomp et al., 1996). Mg responded more significantly to Na^+ variations (correlation coefficient of 0.537 and 0.227 all dates combined at Marans and Genouillé respectively) testifying of its much more conservative nature compared to Ca (correlation coefficient of -0.079 and -0.093 at Marans and Genouillé respectively), especially at Marans (Figure 5.5 A). Alkalinity seemed to be much more conservative (relative to Na^+) in February, May, November 2020 and January 2021 at Marans (correlation coefficient >0.770) and in April, July and October 2020 at Genouillé (correlation coefficient >0.730) since highest positive correlation coefficient with Na^+ were observed (Figure 5.5 B). The less or non-conservativeness of alkalinity (e. g. April, July, August, October at Marans and February, April, August, November, January at Genouillé) could be explained by temporal succession of by-products mobilization from OM mineralization or more in-depth sources such as groundwater.

3.2. Temporality in nutrient recycling and mobilization

3.2.1. Identification of diagenetic successions

The sediment porewater composition is a good indicator of biological (respiration) or chemical processes involved in nutrient release. Especially dissolved substrates (NO_3^- and SO_4^{2-}) and products (Mn^{2+} , Fe^{2+} , ΣNH_3 Si and SRP) of mineralization processes explored here provided insights on the diagenetic processes at work.

The vertical heterogeneity of the dissolved phases showed a prioritization in the processes according to the electron acceptors availability. This could be observed in winter and spring, with the NO_3^- penetration in the two first cm depth (inducing denitrification processes), probably inhibiting the appearance of other anaerobic mineralization processes (metal oxide

reduction, sulfate reduction) in such layer. Iron and manganese mobilization seemed to be more superficial in the absence of nitrates, i.e. between July and November at Marans but also at depth at Genouillé (Figure 5.3). Similarly, strong depletion of sulphate near the interface at that time could testify of an intensification in sulphate reduction processes in the absence of nitrate. These last two points seemed to reflect a temporal heterogeneity in the OM mineralization processes, dictated by the nitrate presence in the system. These observations rose the question of the temporal simultaneity of the mineralization processes (i. e. metal oxide respiration and sulphate reduction between July and November (Figure 5.3)), all the more in the same sedimentary layer (0-2 cm depth here) (Figure 5.7).

The heterogeneity sometimes observed between nutrient mobilization (ΣNH_3 , Si and SRP) and reduced metals led to discuss about their origin sources.

3.2.2. Origin of mineralization products in porewater

i. Organic origin of mobilized nutrients

The differences in the temporality of the mobilization of the different mineralization products showed the heterogeneity of their sources and processes (biological or chemical) at work. It was noticed at Marans a first phase of Si mobilization that coincided that of SRP between April and August 2020 and then a second phase that coincided that of ΣNH_3 between November 2020 and April 2021 (Figure 5.3). The Genouillé site appeared to follow the same pattern, except that the early depletion of SRP from July led to the non-coincidence with the maximum mobilization phase of Si. While Si can be derived from rock weathering and found between 0.1 and 0.6 mM in porewaters (Richmond et Sussman, 2003) which corresponded to observed ranges of variation, it can also be derived from phytogetic, microbial and protozoic compounds (Sommer et al., 2006). The latter constitute the highly soluble biogenic stock that contributes to the silicon present in the soil solution (Van Cappellen, 2003) and can contribute to twice that due to the mineral alteration of silicates (Alexandre et al., 1997). However, the dominance of small and supposed non-siliceous phytoplankton in these systems (Moncelon et al., 2021, Moncelon et al., 2022) and the few macrophytes present because of the removing of the management practices could suggest the importance of the phytobenthic compartment for the supply of siliceous labile OM (Moncelon et al., 2022).

The difference in temporality of the ΣNH_3 and SRP mobilization processes led us to discuss the origin of the latter. The lowest ΣNH_3 /SRP ratios observed between February and

August 2020 at both sites (lowest one about 1.15 in July and 4.07 in April 2020 at Marans and Genouillé respectively) (Figure 5.S1, Annexe 1) could be explained by the preferential release of P during the initial stage of OM mineralization (Clavero et al., 2000) or by preferential accumulation of N in the sediment (Hopkinson, 1987). Noted that modulation of this ratio according to diffusion coefficient should lower it leading to overestimate the precocity of SRP release with respect to ΣNH_3 and thus counteract Redfield ratio (Berner, 1977).

ii. Mineral origin of phosphorus

The SRP can also come from the mineral phase as it has been suggested since no correlation with SRP and ΣNH_3 fluxes were observed in intertidal mudflat works (Louis et al., 2021). It has been shown that the solubilisation of Fe-P is the major process for SRP mobilization in sulphate-rich sediments (Rozan et al., 2002) through FeS complexation especially after macroalgal bloom deposition (see below for sulfur discussion). Although sulphate concentrations were about 30 times lower in this work than in the marine environment, it was demonstrated sulphate consumption rates more than 1000 times higher than dissolved iron production (Figure 5.7). Indeed, if N is supplied almost entirely in the form of organic nitrogen, detrital phosphate minerals (e.g. apatite) and phosphate adsorbed on hydrolyzates and oxidates (e.g. clays and ferric hydroxide) probably contribute the bulk of the phosphorus since phosphate concentration is controlled by solubility equilibria. Thus, P will precipitate rapidly if mobilized in equilibrium condition which would result in little change in the concentration in the porewater (Rittenberg et al., 1995). Here, even slight positive correlation between pore water SRP and Fe^{2+} (Figure 5.6) could suppose P mineral origin through iron oxide respiration. The periods of maximum mobilization of Fe^{2+} and SRP did not coincide at Genouillé, which seemed to be due to an early depletion of P stocks as could be seen from the decrease in P_{asc} concentrations between October 2020 and January 2021 (Figure 5.3 B). However, the positive correlation between SRP and Fe^{2+} in October 2020 ($r^2=0.63$) could testify of the mobilization of the last P molecules sorbed to iron oxides.

Note that increase porosity at the sediment-water interface could impact Fe^{2+} oxidation and thus binding P capacity by favoring water penetration. This could explain the no matching of Fe^{2+} and SRP maximum mobilization zones (in April and between July and November 2020 at Marans, Figure 5.3 A). Porosities between 46 and 87% have shown the impact on the interpretation of the Fe mobilization zones and the Fe-P relationship (Louis et al., 2021,

Canavan et al., 2006). In this work, porosities consistently $> 80\%$ suggested the importance of solute oxidation by water contact.

Moreover, the permanent Fe_{asc}/P_{asc} ratio >2 could testify the unsaturation of iron oxide binding sites and thus a rapid sorption of P on iron hydroxides (Thibault de Chanvalon et al., 2017). However, the much faster precipitation of Fe^{2+} (Millero et al., 1987) than that of P (Neupane et al., 2014) rather suggested a more in-depth mobilization of P in which case its mobilization would be observed at the depth of iron one. Moreover, the relatively homogeneous vertical P_{asc} concentration rejected the hypothesis of a no matching Fe^{2+} and SRP maximum mobilization zones at Marans caused by a less rich P deposited sediment nature during the more recent sedimentation phases.

Mn^{2+} showed congruent pattern with Fe^{2+} , which may suggest concomitant (with iron) Mn oxide respiration for OM mineralization (Figure 5.6). The permanent $Mn_{asc}/P_{asc} < 5$ (atomic ratio of Mn/P precipitation was about 5) all along the sampling period (Figure 5.4) and the less $Mn^{3+,4+}$ ability to form Mn-P than Fe^{3+} could testify weaker sequestration role once the P has been remobilised (Christensen et al., 1997).

Note that other forms of precipitation such as apatite (Freeman and Rowell, 1981) may be involved in SRP mobilization in porewaters since carbonate dissolution/precipitation hypothesis was discussed (Berg et al., 2004). This could be the case at Genouillé, where the depletion in P (dissolved and sorbed) between October 2020 and January 2021 could come from Ca-P or Ca-Mg precipitation and that their dissolution would explain the mobilization of SRP in April 2021 (Figure 5.3 B). Lack of strong significant correlation between this species (Figure 5.S2, Annexe 1), especially when potential dissolution phase occurred in April 2021, may rather suggested a water input with respective ionic charges observed. This hypothesis is all the more likely as the increase in salinity (especially Cl^- and SO_4^{2-}) favors the dissolution of P (Stumm and Morgan, 1981; Sundareshwar and Morris, 1999; Loomis and Craft, 2010), which would coincide with the increase in P_{asc} in sediment at that time.

If iron oxide respiration seemed to be the main factor for P mobilization in porewater, its temporality must therefore be explained by the iron respiration controlling factors. Negative occurrences between mineralization products (Fe^{2+} and Mn^{2+} for oxide respiration processes, SRP for desorption and OM mineralization processes, and Si and ΣNH_3 for OM mineralization processes) and NO_3^- and Sd (Figure 5.3) suggested their strong control of the early diagenetic processes.

3.2.3. Controlling processes for P mobilization

i. Control by nitrates

The near total depletion of Fe^{2+} in the surface layers of sediment when NO_3^- penetrates (February-May 2020 and November 2020-April 2021), as well as the rise of the Fe^{2+} mobilization zone when NO_3^- was absent (between July and October 2020) at both sites seemed to confirm the inhibition of iron oxide respiration by denitrification processes. This is in accordance with the preference of denitrification for the mineralization of OM in anaerobic conditions (Froelich et al., 1979). At this range of concentration, NO_3^- can even be the preferential electron acceptor under oxygen-limiting conditions for OM mineralization in the bacteria consortium (Chen et al., 2005; Zhu et al., 2020) and even in protozoa able to denitrify (Glock et al., 2019). This strong nitrate consumption (and thus the inhibition of iron oxide respiration) is in line with the observations of Moncelon et al. (2021) in winter 2019 at Marans site. However, this inhibition also seemed to occur until spring and autumn 2020, which confirmed the importance of punctual NO_3^- pulses from high anthropized basin on the sediment redox system and SRP fluxes (Moncelon et al., 2022). Indeed, the absence of NO_3^- between July and October 2020 seemed to allow a rise of the respiration of iron oxides (Fe^{2+} mobilization) favoring a SRP mobilization near the SWI, which increased the outflow of SRP towards the water column and its bioavailability for primary production (Moncelon et al., 2021; Moncelon et al., 2022).

Note that denitrification seemed to be an important N sink in these systems, where denitrification rates increase with NO_3^- (Nedwell et al., 1999). Works have shown that the reduction of NO_3^- in SNH_3 was favored when $\text{NO}_3^- < 50\mu\text{mol L}^{-1}$ (retaining N in the system) by the decreased competitiveness of denitrifying bacteria towards ammonifiers (Nedwell et al 1999). However, NO_3^- pulses observed in this work exceeded $50\mu\text{mol L}^{-1}$, which would favor denitrification processes. Moreover, the non ΣNH_3 production observed at the SWI, or it quickly be consumed by benthic algae, counteracted the hypothesis of ammonification processes.

Organic carbon (C_{org}) oxidation can also be impacted by the reoxidation of the reduced inorganic metabolites produced during mineralization. Indeed, the latter consumed electron acceptors (originally intended to mineralise C_{org}) for their own oxidation (Thamdrup and Candfield, 2000). Thus, the C_{org} oxidation could be kinetically limited and reoxidation processes of Fe, Mn and S must be considered (Herzprung et al., 2010). Indeed, biological

ferrous iron oxidation led by denitrifying (Hauck et al., 2001), Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) (Oshiki et al., 2013) or phototrophic Fe(II)-oxidizers (Melton et al., 2012) bacteria could explain the Fe^{2+} depletion when NO_3^- pulses occurred. This could additionally contribute to the efficiency of the Fe-P curtain at the SWI. This is all the more likely since Fe^{2+} mobilization seemed to occur much deeper even if NO_3^- was present at sediment surface. Thus, inhibition of iron oxide respiration by NO_3^- did not seem to be done on the entire sampled sediment column. Increase of metal oxides content (Fe_{asc} , Mn_{asc}) in superficial layer of sediment at both sites when NO_3^- pulses occurred suggested such re-oxidation processes.

The similar geochemical behavior of the two sites with respect to NO_3^- pulses (i.e. inhibition of SRP mobilization at SWI), despite their distinct adjacent anthropic pressure, implied the importance to integrate the entire watershed whose waters were potentially discharged into the studied canal systems. Indeed, Marans site being dominated by cereal crops (75% of drained marsh) should have been more subject to a local NO_3^- pollution, rather than that of Genouillé which was surrounded by both cattle lands and crops (study site was only surrounded by permanent grasslands). However, some reports mentioned the global catchment areas of both sites to be heavily impacted by the use of fertilizers and in particular in N which would fluctuate between 40-90 kg N. ha⁻¹ permanently in the soil (SAGE Sèvre Niortaise and Charente). This highlights the importance of diffuse pollution for NO_3^- inputs in these systems and its mitigation processes (as the potential main electron acceptor and oxidant) generating inhibition for SRP release.

ii. Control by sulfur

The analysis of conservative parameters is also of interest for the understanding of potential oxidant inputs for OM mineralization such as sulphates. Sulphates variations suggested punctual inputs of more or less marine-influenced water masses. However, this chemical species seemed to be rapidly involved in biotic (for OM mineralization, see below) or chemical (reduction by methane, see below) consumption since it was non-conservative compared to Na^+ , especially in February, November 2020 and January 2021 (correlation coefficient of -0.568, -0.844, -0.594 respectively) at Marans and in April, July and November 2020 (correlation coefficient of -0.657, -.0546, -0.546 respectively) at Genouillé.

The decrease in SO_4^{2-} despite the small vertical change in Na^+ suggested that the SO_4^{2-} used for sulphate reduction would either come from the intrinsic water of the soft environment,

autochthonous material or from gypse spreading in agricultural basin. Indeed, [S] was generally higher near the SWI as it reflects deposited organic S or SO_4^{2-} fluxes from the shallow groundwater table (Johnston et al., 2014). The production of SO_4^{2-} at Marans (in May, Figure 5.3 A) could be due to phototrophic oxidation of reduced sulfur compounds by anoxygenic phototrophic bacteria, which generally occurred in presence of sulfatoreduction (Canfield, 2001). Almost total depletion between August and October 2020 at Marans and between July and November at Genouillé suggested strong sulfatoreduction rates between 0-3.5 and 0-1 cm depth at Marans and Genouillé respectively.

If it is generally considered the low sulphate (SO_4^{2-}) demand for the OM oxidation in freshwater (Feng et al., 2014), sulfatoreduction can occur at an equivalent rate than in the marine environment due to rapid recycling of S and oxidative regeneration of SO_4^{2-} (Vile et al., 2003), or if pollution peak occurs (Lamers et al., 2002), especially in drained marshes connected to sea. Moreover, if rapid removal of N in freshwater wetlands sediment depends on NO_3^- , S removal depends less on the amount of SO_4^{2-} (Whitmire and Hamilton, 2005), which leads to consider sulfatoreduction even in freshwater systems. Moreover, it seems that there is no real hierarchy and that iron and sulfate reducers can live simultaneously with potential co-occurrence of mineralization processes (Bethke et al., 2011; Ma et al., 2017).

This sulphate reduction could also be the cause of alkalinity by producing sulphides compounds but mainly bicarbonates, as shown by the negative correlations between Sd and alkalinity (Figure 5.S3, Annexe 1). However, slope values $< |0.5|$ (=molar ratio of $\text{SO}_4^{2-} = f(\text{alkalinity})$ in respect to alkalinity equation below) suggested the contribution of other processes to the production of alkalinity. Indeed, as defined by Morel (1983):

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\sum\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Even if $[\sum\text{NH}_3]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$, $[\text{H}^+]$ and $[\text{OH}^-]$ are sometimes neglected compared to $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ (Groleau et al., 2000), positive relation between alkalinity and OM mineralization product may suggest a slight contribution of SRP, $\sum\text{NH}_3$, and Si for alkalinity variations (Figure 5.S4, Annexe 1).

By producing sulphide products able of reducing Fe (III) (Johnston et al., 2014), sulphate reduction could lead to the indirect mobilization of Fe^{2+} (high affinity between Fe and S can favour FeS_x complexation) and therefore SRP. Or presence of sulphate could lead to the re-

oxidation of Fe^{2+} and therefore Fe-P formation. More than SRP mobilization through direct sulfate reduction processes (the zone of reactivity of sulphates does not coincide with that of SRP), the relatively strong negative correlations between SRP and S_d ($r^2 > 0.70$ in July, November, January 2021 and April 2021 at Marans and $r^2 > 0.60$ in February, April and May 2020 at Genouillé) could suggest the formation of FeS complexes, limiting FeP formation and promoting SRP in porewater (Johnston et al., 2014). This phenomenon could occur particularly in May at Marans where the high S_d concentration (absence of sulphate reduction) seemed to break the SRP mobilization initiated in April (Figure 5.3 A), leaving a high proportion of free oxydable Fe able to sequester P. Moreover, the slope values $< |53|$ (=molar ratio of $\text{SO}_4^{2-} = f(\text{SRP})$ in respect to sulfatoreduction equation, Froelich et al., 1979)) most of the months during the follow-up in Marans (Figure 5.S5, Annexe 1) suggested the FeP formation.

While sulphides may be caused by sulphate reduction, it may also be derived from coupling between sulphate reduction and anaerobic methane oxidation (AOM) in freshwater wetlands (Segarra et al., 2013, 2015). The ubiquitous nature of AOM in freshwater sediment, particularly in lakes, has already been demonstrated (Martinez-Cruz et al., 2018). The linear negative sulphate gradient in November 2020 at Marans and in February 2020 and January 2021 at Genouillé in (Figure 5.3 B) could suggest a diffusive methane flux from below (Borowski et al., 1996) that would reduce SO_4^{2-} . Indeed, the frequent outgassing observed suggested significant methanogenesis in sediment. Moreover, AOM has been demonstrated in iron rich freshwater lake sediment (Nordi et al., 2013), which could also explain the mobilization of Fe^{2+} . This presence of methane could lead to an eventual competition for Fe^{3+} and SO_4^{2-} reduction, and thus modulate rate of SRP mobilization and its depending processes. The use of each of these two substrates (Fe^{3+} and SO_4^{2-}) promotes SRP mobilization (P desorption or FeS_x formation limiting iron curtain in case of Fe^{3+} or SO_4^{2-} reduction respectively).

3.3. Lability of organic matter and storage in the sediment

OM concentrations observed in this work (10-25%) were indicative of relatively young environments, compared to old organic soils containing 70-80% OM (estuarine marsh soils, Craft et al., 1991). The accumulation of OM is dynamic in space and time and depends on feedbacks between biotic and abiotic processes, shifting and adapting to changing environmental conditions (Elmore et al., 2016). The OM mineralization processes, notably

those described above, depend on the quantity and quality of its inputs. Here the variations of OM in the first 6 cm suggested an accumulation between winter 2020 and early spring 2021 of about 5% at both sites (Figure 5.1), certainly partly due to the input of OM following the sedimentation of phytoplankton and mesozooplankton bloom (Moncelon et al., 2022) and those from the catchment area. The low macrophyte biomass of these systems due to annual removal (for management issues) could suggest the low contribution of this compartment to OM input in the sediment. However, the sharp Chla gradient present in superficial layers of the sediment all along sampling at both site (Moncelon et al., 2022) suggested a high accumulation of refractory or Chla free OM, which hides the potentially labile OM gradient.

The OM content is explained by a balance between the rate of sediment accumulation and rate of mineralization processes. Global vertical homogeneity in solid (metal oxides, OM) and heterogeneity in dissolved (reduced metals, sulphates, nutrients) phases testify of biological processes counteracted by physical processes such as sedimentation. This seemed to be confirmed since the concentration of reaction rates in the first two cm of depth (Figure 5.7) was not reflected in the OM content. Moreover, high complexity in element cycle interaction (such as nitrate, iron and sulphur) made difficult the discrimination of the contribution of each OM mineralization processes for nutrient mobilization.

The vertical homogeneity of the first 6 cm could also suggest a rapid sedimentation in these environments (Harter and Mitsch, 2003), contributing to the rapid burial of OM. The difference between winter-spring 2020 and winter-spring 2021 suggested a sedimentation/mineralization cycle of more than 1 year or an irreversible accumulation of OM. Indeed, from October and November 2020 (at Marans and Genouillé respectively) to April 2021 (at both sites), there seemed to be a decrease in the amount of OM accumulated/produced during the summer period (about 3 and 2% at Marans and Genouillé respectively), probably result of mineralization processes. The lower OM levels in winter and spring 2020 (Figure 5.1) could reflect a less productive period upstream (cf. the low levels of Chla in Moncelon et al., 2021).

The complexity of the discussion on the nutrient sources, especially in view of the phase shift between metal and SRP mobilization, testified that issues are not yet all explored. Indeed, nutrient gradients could come from deeper sources of labile OM stock or a chemically heterogeneous groundwater supply (Born et al., 1979; Krabbenhoft et al., 1990).

4. Conclusion and perspectives

One year's geochemical monitoring of two anthropized freshwater marshes explored the main processes responsible for the SRP mobilization in the sediment (both of organic and especially mineral origin, notably via its adsorption with iron), essential as a limiting component to primary production in such environments. The classic diagenetic succession seemed to be controlled by the high punctual inputs of nitrates. Indeed, this species seemed to act as the main terminal electron acceptor for the OM degradation in these environments where anaerobic processes are predominant. Nitrates also seemed to be involved in the formation of the iron curtain, by oxidation of its reduced phases. These last two processes seemed to be in part at the origin of the retention of P in the sediment. However, the dynamics of SRP mobilization seemed complex, depending on parameters such as P stock, metal oxide and sulphate reduction processes, element cycle interaction (such as N and Fe and S), and/or a deeper unknown source. In addition, the importance of the pairwise operation of the sulphur and methane cycles could be a major potential issue for the mobilisation of SRP in these environments and needed further exploration. This work showed the potential capacity of drained marsh soils to protect the aquatic environment against pollution such as over-fertilisation (Borggaard et al., 2004), by trapping (P) and mitigating (N) nutrients that are crucial to the overall functioning of these environments. While the contribution of the sediment compartment as a source and sink of nutrients to the water column has been demonstrated, further research is however needed to quantify this contribution. Such knowledges are prerequisites for a better water management in an anthropized land-sea continuum. The risks of eutrophication in coastal areas depend on the limitation of nutrients for primary production in coastal areas. The benthos-pelagos approach can provide a better understanding of these limiting conditions in marsh systems, whose fluctuations make it difficult to prioritise management resources.

Conclusion

Le suivi géochimique sur un cycle annuel de deux marais d'eau douce anthropisés a permis d'explorer les principaux processus responsables de la mobilisation du phosphate (SRP) dans le sédiment (d'origine organique et surtout minérale, notamment via son adsorption avec le fer), élément essentiel pour le contrôle de la production primaire dans de tels environnements. La succession diagenétique classique semble être contrôlée par les apports ponctuels élevés de nitrates. En effet, cette espèce semble agir comme le principal accepteur d'électrons terminal pour la dégradation de la MO dans ces environnements où les processus anaérobies sont prédominants. Les nitrates semblent également être impliqués dans la formation du rideau de fer, par oxydation des phases réduites du fer. Ces deux derniers processus semblent être en partie à l'origine de la rétention du phosphore dans les sédiments. Cependant, la dynamique de mobilisation du SRP semblait plus complexe, dépendant de paramètres tels que le stock de phosphore, les processus de réduction des oxydes métalliques et des sulfates, l'interaction entre cycles des éléments (tels que l'azote, fer et soufre), et/ou de source de phosphore plus profonde. De plus, le couplage des cycles du soufre et du méthane pourrait constituer un enjeu potentiel majeur pour la mobilisation de SRP dans ces environnements et nécessite une exploration plus approfondie de leurs implications. Ce travail a montré le potentiel des sols de marais anthropisés à protéger l'environnement aquatique contre la surfertilisation en piégeant (phosphore) et en atténuant (azote) les nutriments cruciaux pour le fonctionnement global de ces environnements. Si la contribution du compartiment sédimentaire en tant que source et puits de nutriments dans la colonne d'eau semble avoir été démontrée, des travaux supplémentaires sont cependant nécessaires afin de quantifier cette contribution. Une telle compréhension est un prérequis pour une meilleure gestion de l'eau dans un continuum terre-mer anthropisé. Les risques d'eutrophisation en zones côtières dépendent également de la limitation en nutriments pour la production primaire. L'approche benthos-pelagos peut permettre d'appréhender d'avantage ces conditions de limitation dans les systèmes de marais, dont les fluctuations peuvent rendre difficiles les choix de gestion. Le chapitre 6 a pour objectif d'explorer le rôle du sédiment dans les changements de limitation en nutriments de la colonne d'eau. Ce travail s'applique en marais salé, où la nature chimique des eaux et ses échanges fréquents liés au balancement des marées conditionnent probablement un fonctionnement différent des processus biogéochimiques explorés jusqu'à maintenant en marais doux.

NB: le suivi du compartiment sédimentaire, au travers les eaux interstitielles, a également été réalisé par déploiement *ex situ* de gels 2D DET sur les deux sites (Marans et Genouillé). Les données n'ayant pas pu être traitées dans leur intégralité, les planches sont présentées en Figure 5.S6 (Annexe 2).

Chapitre 6

Sediment implication in shift in nutrient limitation and impact on purification capacity: application on salt marshes of Atlantic East coast.

Ce travail est en cours de rédaction pour soumission dans un journal scientifique à comité de lecture.

Sediment implication in shift in nutrient limitation and impact on purification capacity: application on salt marshes of Atlantic East coast.

Résumé

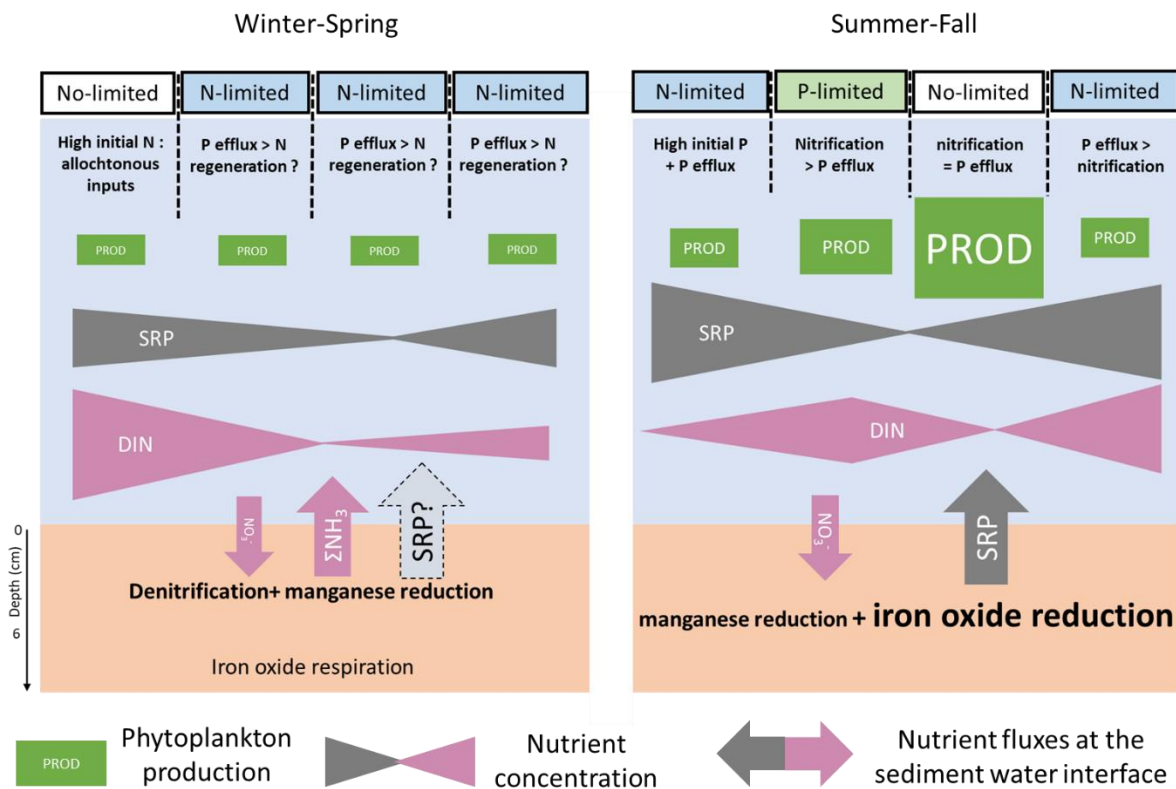
Les marais salés sont largement reconnus comme zones de régulation des flux de nutriments vers l'océan. Cette régulation est majoritairement réalisée par les producteurs primaires et notamment celui du phytoplancton, dont le développement est fonction des disponibilités en nutriments. Il est globalement reconnu que des changements dans les conditions de limitation en nutriments peuvent apparaître dans les systèmes en transition, comme les estuaires. Cependant, les conditions dans lesquels ces shifts apparaissent en marais salés ne semblent pas totalement identifiées, ni même l'impact de ces changements sur leurs capacités épuratrices. Ici, un suivi mensuel des paramètres biogéochimiques des compartiments benthique et pélagique d'un marais salé de type claire ostréicole (sans exploitation conchylicole dans le bassin étudié) a été réalisé entre février et octobre 2021. Il a été couplé avec des suivis hebdomadaires en système fermé au printemps et en fin d'été afin d'établir l'importance du sédiment dans les shifts de limitation et par conséquent la capacité épuratrice dans ce genre système. Il a été mis en évidence un shift de limitation en nutriment au cours du suivi mensuel entre une période février-juin limitée en phosphore (P) et une période juillet-octobre limitée en azote (N). La limitation en P semblait être attribuée à un excès de nitrates (NO_3^-) en lien avec le potentiel apport d'eau en provenance d'un bassin versant agricole en période hivernale. La limitation en N semble être davantage causé par la mobilisation de phosphate (SRP) dans les eaux porales de sédiment (et son flux en direction de la colonne d'eau) à partir de juillet. Cette dernière était fortement liée à la respiration des oxydes de fer pour la minéralisation de matière organique (MO). Le rôle des sulfates dans les processus de minéralisation anaérobie n'a pas été mis en évidence dans les profondeurs de sédiment échantillonnées, probablement dû à la forte disponibilité des oxydants tels que le NO_3^- et les oxydes métalliques. Les changements de conditions limitantes au sein même des suivis hebdomadaires ont été attribués aux successions des processus de pompage de nutriments (production primaire et dénitrification au printemps) puis de régénération dans la colonne d'eau et d'apport de P en provenance du sédiment

(exacerbé en deuxième partie de suivi). Les fortes productions du mois de septembre ($>1200 \text{ mgC m}^{-3} \text{ j}^{-1}$) dans des gammes de concentrations en nutriments faibles témoignaient de l'importance de la production régénérée en N et potentiellement de production nouvelle en P. Les suivis hebdomadaires ont permis d'établir à 3 semaines la durée de rétention des eaux pour une épuration maximale des nutriments et un impact minimal du relargage de ces eaux en zone côtière. Cette étude a révélé que les marais salés pouvaient être une source de P pour l'eau via les processus de minéralisation de la MO dans les sédiments et entraîner les risques pour les eaux côtières en modifiant la stœchiométrie des nutriments des eaux importées. En effet, si le potentiel d'eutrophisation associé à l'azote semble finalement réduit, celui associé au phosphore doit être davantage considéré.

Abstract

Salt marshes are widely recognized as regulation areas of nutrient flows to the ocean. This regulation is mainly carried out by primary producers and in particular by phytoplankton, whose development strongly depends on the availability of nutrients. It is generally recognized that changes in nutrient limitation conditions can occur in transitional systems, such as estuaries. However, the conditions under which these shifts occur in salt marshes do not seem to be fully identified, nor even the impact of these changes on their purification capacities. Here, a monthly monitoring of bio(geo)chemical parameters of the benthic and pelagic compartments of an oyster bed salt marsh (without shellfish farming in the studied pond) was carried out between February and October 2021. It was coupled with weekly monitoring in a closed system in spring and late summer in order to establish the importance of sediment in the limitation shifts and consequently the purifying capacity of the pond. A shift in nutrient limitation during the monthly monitoring between a February-June period limited in phosphorus (P) and a July-October period limited in nitrogen (N) was highlighted. The P-limitation seemed to be attributed to an excess of nitrates (NO_3^-) related to the potential input of water from agricultural watershed during winter. The N-limitation seemed to be caused by the phosphate mobilization (named soluble reactive phosphorus, SRP) in the sediment pore waters and its flux towards the water column from in July to October. SRP mobilization was strongly linked to the respiration of iron oxides for mineralization of organic matter (OM). The role of sulphates in anaerobic mineralization processes was not demonstrated in the sampled sediment depths, probably due to the high availability of oxidants such as NO_3^- and metal oxides. Change in limiting conditions

within the weekly monitoring were attributed to the successions of nutrient pumping processes (primary production and denitrification in spring), regeneration in the water column and P input from the sediment (exacerbated in the second part of monitoring). High production in September ($>1200 \text{ mgC m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) in a low nutrient concentration range indicated significant regenerated N production and potentially new P production. Weekly monitoring indicated a 3-week water retention time for a maximum nutrient removal and minimal impact for water export to the coast. This study revealed that salt marshes could be a source of P to water column via OM mineralization processes in sediment and lead to risks to coastal waters by altering the nutrient stoichiometry of imported waters. Indeed, if the eutrophication potential associated with nitrogen seems to be reduced, the one associated with phosphorus must be more considered.



Graphical abstract 6. 1. Chapter 6 graphical abstract. Sediment implication in shift in nutrient limitation and impact on purification capacity : application on salt marshes of Atlantic East coast. Segmentation for each season (i.e. winter-spring and summer-fall) represents 1 week.

1. Introduction

The availability of nutrients, particularly nitrogen (N), phosphorus (P) and silicon (Si), is a major issue in the dynamics of primary production, particularly that of phytoplankton (Redfield, 1958; Justic et al., 1995). By promoting phytoplankton development, this availability conditions the purification capacities of the systems in which primary producers evolve. Although it is generally considered that terrestrial freshwaters are limited in P, and more precisely in soluble reactive phosphorus (SRP) (Schindler, 1977; Hecky et Kilham, 1988) and coastal waters in N, i.e. dissolved inorganic nitrogen (DIN) (Ryther et Dunstan, 1971; Hecky et Kilham 1988; Howarth and Marino, 2006), more recent studies highlight co-limitations in both fresh and salt waters (Elser et al., 2007; Maberly et al., 2020). SRP limitation is generally due to excess inputs of DINs, especially allochthonous nitrates (NO_3^-) inputs from watershed, and to a retention of P in the sediment (Moncelon et al., 2022). N limitation in the marine environment seems to be justified by excess SRP input from the sediment (Caraco et al., 1989, 1990). The control of SRP retention or release from the sediment lies in the ability of SRP to sorb onto metal oxides, particularly iron (Fe(III)) (Carignan and Flett, 1981; Cornwell and Morse, 1987; Chambers and Odum, 1990;). Its desorption is driven by the processes of reduction of Fe(III) to Fe(II) in anaerobic processes of organic matter (OM) mineralization in sediments (Koop-Jakobsen and Giblin 2010 and references therein). In salt environments, Fe seems to be less available to trap SRP than in freshwater, making it more available in marine coastal environments relative to DIN. This is generally due to the precipitation in the sediment of Fe(II) with sulphides (S^{2-}) generated by the reduction of sulphates (SO_4^{2-}) for OM mineralization (Postma, 1982; Cornwell and Morse, 1987; Roden and Edmonds, 1997; Gächter and Müller, 2003). The formation of this complex thus prevents the reoxidation of Fe(II) to Fe(III) and the formation of solid Fe-P, making the SRP neither subject to diffusion nor bioavailability in the water column (Jensen et al., 1995).

It may be noted that other factors may contribute to the overall pattern of P limitation in freshwater and N limitation in saltwater. For example, the greater abundance of certain species of cyanobacteria in freshwaters and consequently the greater capacity to fix N_2 may alleviate the N limitation of these environments (e.g. Schindler, 1977). The lower abundances of cyanobacteria in coastal environments coupled with the reduced capacity to fix N_2 in saline environments (Howarth and Marino, 2006) could contribute to N limitation in these environments.

As a consequence of the N limitation of saline environments, environmental and scientific interests in the N cycle and its removal processes have intensified for coastal ecosystems (NRC 2000) and in particular in tidal marshes. Several studies highlights the interception and reduction of N fluxes from catchments to coastal marine waters through denitrification processes and sequestration of N compounds in the sediment (White and Howes, 1994) which can reduce eutrophication in coastal areas (Teal and Howes, 2000; Valiela and Cole, 2002; Fisher and Acreman, 2004).

However, increasing population densities and activities in coastal areas disproportionately increase N, P and Si loadings to rivers (Crossland et al., 2005), which may change the type of nutrient limitation for phytoplankton in coastal receiving waters (Falkowski, 2000; Yin et al., 2001). This can have an impact on phytoplankton biomass, species composition and even ecosystem services (Cadée and Hegeman, 1986; Smayda, 1990; Riegman et al., 1992; Humborg et al., 1997; Jickells, 1998). Thus, these potential shifts lead works to consider the whole nutrient cycle even in salty coastal environments.

While the evidence for shifts in nutrient limitation in the spatial dimension of the land-sea continuum is widely established, the evidence for such shifts within the same environment is less common in the literature (Fisher et al., 1999). Some work in transient waters such as in estuaries where fresh and saltwater mix shows spatial and temporal changes in the relative availability of N and P, causing shifts in nutrient limitation (e.g. Doering et al., 1995; Fisher et al., 1999). These changes make difficult the prioritization of management efforts towards particular nutrients (Conley, 2000).

The study of nutrient dynamics in salt marshes is of particular interest because of their position at the land-sea interface and their key role in the storage and removal of nutrients and pollutants (Risser, 1995; Levin et al., 2001). They can be considered as ecotones, i.e. transition zones between adjacent ecological systems where material (and nutrient) flows and processing are concentrated or even intensified (Traut, 2005) and dependent on the strength of interactions between adjacent ecosystems (Holland, 1988). They may however have their own physical and biogeochemical characteristics (Johnston, 1993; Risser, 1995; James and Zedler, 2000). However, the impact of the latter on the retroactive dynamics of nutrients and phytoplankton does not seem to be fully identified. Consequently, the exploitation of the purifying capacities of these environments is not always well mastered. This seems to be caused in particular by the lack of consideration of the sedimentary and aquatic compartment as a whole. In fact, although considered but little highlighted in the experiments on monitoring of the biochemical dynamics of the water column, biogeochemical processes seem to be a determining factor in

understanding the purifying functions of wetlands, particularly in marsh areas (Moncelon et al., 2021, 2022).

The objective of this chapter was to identify the factors contributing to the availability of nutrients for primary production in a temperate anthropized salt marsh (French Atlantic East coast), through the study of limitations in a benthos pelagos coupling context. The studied pond (abandoned oyster bed pond) constituted a mesocosm on which several parameters could be controlled, such as water flows. The seasonal monitoring of the filling water masses (monthly monitoring between February and October 2021) and of the water retained in the pond (weekly monitored in a closed system over 4 weeks in spring and late summer 2021) would enable to evaluate the effect of the water residence time on the bio(geo)chemical dynamics. Consequently, the assessment of the purifying functions of the pond according to the filling water nature may be explored. It is assumed in such systems that there is a balance between the effects of inflow, biological pumping and nutrient fluxes at the sediment-water interface (SWI) on potential nutrient limitation shifts and consequently on phytoplankton development. The retention of water feeding the pond was also assumed to highlight a balance between new and regenerated production, and to highlight the contribution of the sediment to the input of mineral SRP even in a salty environment (a priori tightly controlled by the sulphur cycle and less impacted by nitrate inputs due to runoff than in freshwater environment). The better understanding of processes controlling nutrient purification dynamics in an abandoned oyster bed salt marsh will allow appropriate management methods to be proposed to limit the risks of eutrophication when the retained water is exported to the coast. This work provides a better understanding of the importance of benthic and pelagic monitoring of marsh-type systems for the understanding of nutrient flows within the land-sea continuum of highly anthropized regions.

2. Results

2.1. Physical and chemical parameters of the water column

2.1.1. Continuous monitoring of physical parameters

Water temperature increased from about 10°C to 30°C between April and June and then was relatively stable until the end of the weekly monitoring in September, with day/night fluctuations of up to 10°C (Figure 6.1). It decreased from September to mid-October from about 27°C to 10°C, before increasing slightly again at the end of October.

Salinity increased from March to June from 27 to 35‰. Between August and the end of the weekly monitoring in September, it increased from 31 to 39‰ and then dropped to 28‰ in October before increasing again until the end of October (31‰).

No real seasonal trends were apparent in the dissolved oxygen variations (DO, concentration and saturation) between April and the beginning of September. Mean concentration and saturation fluctuated around 9 mg L⁻¹ and 100% respectively (with daily variations of up to 20 mg L⁻¹ and around 250% respectively in April). They then increased during the first 3 weeks of weekly monitoring to reach 18 mg L⁻¹ and 250% respectively. They decreased until the beginning of October (6 mg L⁻¹ and 100% respectively) before increasing again rapidly to a maximum of 22 mg L⁻¹ and 270% respectively around mid-October.

Finally, turbidity (bottom right panel) did not show any real trend during the monitoring period but showed great amplitude variations. Values ranging from almost 0 to 900 NTU were recorded in the summer period.

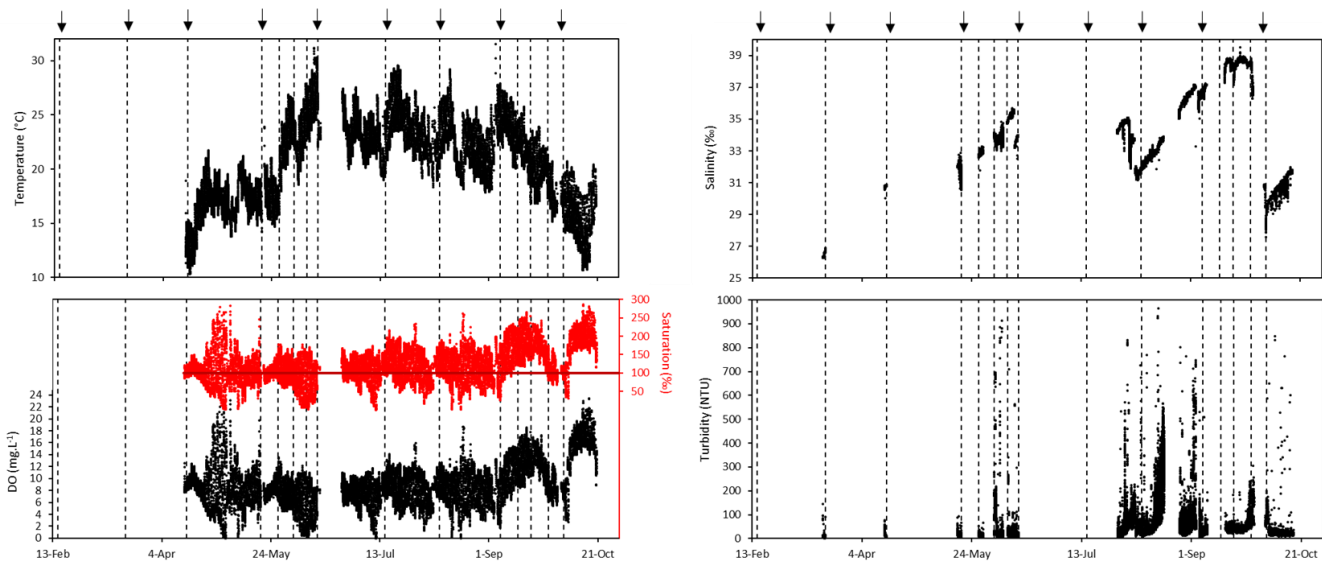


Figure 6. 1. Water column temperature, salinity/conductivity, turbidity, and dissolved oxygen (DO concentration and saturation) at L’Houmeau monitored continuously from March 2021 to October 2021. Dotted vertical lines corresponded to the field campaigns. Gaps in the data series correspond to faulty equipment. Black arrows represent the draining/replenishment periods of the pond.

2.1.2. Discrete monitoring of physical parameters

The discrete monitoring of the parameters, i.e. salinity, pH, temperature and DO (Table 6.1) through multiparametric sensor allowed the sampling campaigns to be integrated into the environmental dynamics described above. pH varied between 7.97 and 8.75 in May and the end of the weekly monitoring in September, coinciding respectively with minima and maxima of DO (concentration and saturation) measured during the continuous monitoring (Figure 6.1). Maximum temperatures were recorded during the monthly monitoring in June (25°C) and minimum in February (6.6°C). Salinities increased during the weekly monitoring and were highest at the end of the September monitoring (almost 40%). DO values tended to decrease during the spring monitoring (minima in S4 at 4.26 mg L⁻¹) and to increase in the September one (peak in S3 at 10.84 mg L⁻¹).

Table 6. 1. Discrete samples of salinity, pH, temperature, and dissolved oxygen (concentration and saturation) at L’Houmeau during monthly sample (between February 2021 and October 2021). S1→S4 correspond to weekly sample in spring and late summer (September).

	Salinity (‰)	pH	Temp (°C)	DO (mg.L ⁻¹)	O ₂ sat (%)	
Feb	26.0	8.26	6.6	10.14	96.6	
Mar	28.0	8.19	9.7	7.84	81.0	
Apr	32.3	8.14	10.1	8.10	86.9	
May	S1	33.9	8.01	14.6	6.91	83.5
	S2	34.1	8.05	15.8	6.66	81.8
	S3	35.8	7.97	21.6	5.29	73.8
	S4	35.5	8.17	22.5	4.26	59.5
Jun	35.7	8.07	25.1	5.10	74.5	
Jul	32.2	8.05	19.4	6.47	84.1	
Aug	33.4	8.15	20.0	7.65	83.5	
Sep	S1	38.4	8.44	22.1	6.66	94.0
	S2	39.1	8.57	21.3	7.96	113.2
	S3	35.9	8.75	16.6	10.84	138.3
	S4	39.9	8.72	17.2	6.46	85.4
Oct	27.8	8.12	15.8	7.70	92.4	

2.2. Particulate and dissolved species

2.2.1. Suspended matter

During monthly sampling, total suspended matter (SPM) fluctuated between 10.0 ± 2.0 (February) and 30.0 ± 5.0 mg L⁻¹ (July) between February and September, with a tendency to increase between the winter and summer periods (Figure 6.2 A). In October, the SPM increased to about 125.0 ± 25.0 mg L⁻¹. During the survey, OM represented between 8 (October) and 16% (February) of the total SPM.

During the weekly spring monitoring, the SPM fluctuated between 14.0 (Spring S2) and 23.0 ± 1.0 mg L⁻¹ (Spring S4) (Figure 6.2 B). During the September monitoring (Figure 6.2 C), it varied between 27.0 ± 2.0 and 55.0 ± 15.0 mg L⁻¹. While OM reached a maximum of 5.0 ± 1.0 mg L⁻¹ in Spring S4, it was around 10 mg L⁻¹ between Sep S2 and Sep S4.

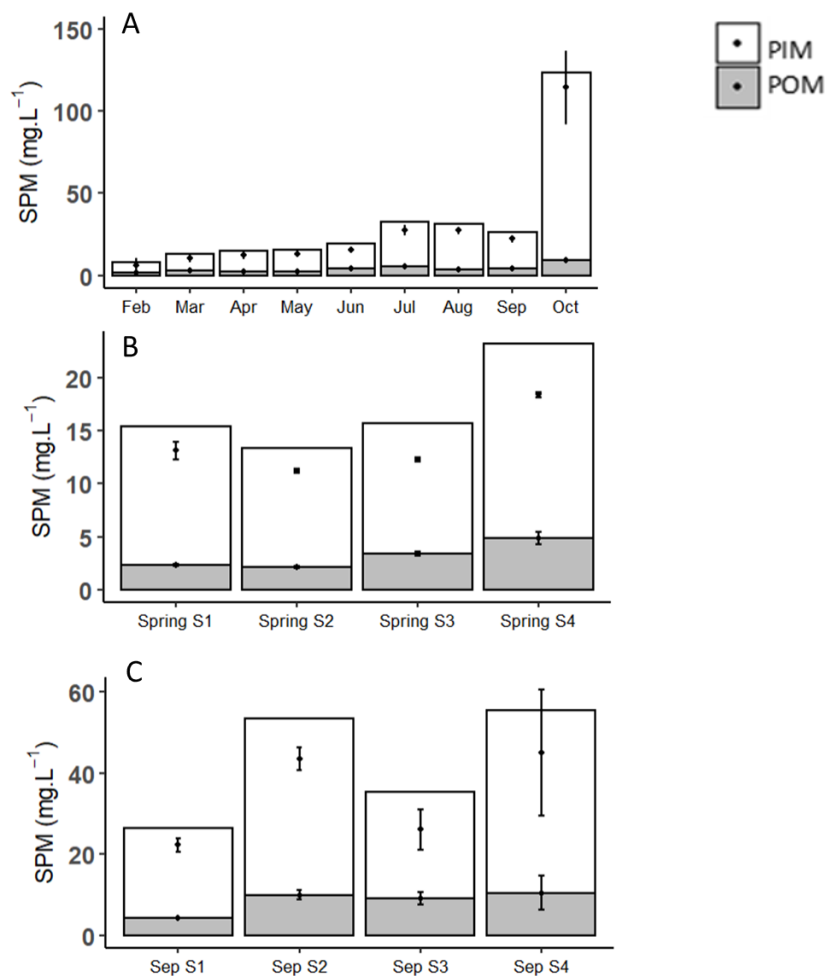


Figure 6. 2. Particulate inorganic matter (PIM, in white), particulate organic matter (POM, in grey) and suspended particulate matter (SPM, PIM+POM) at L'Hommeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. In black is represented average and standard deviation on PIM and POM concentrations. Vertical scales differ on each follow up.

2.2.2. Dissolved organic carbon

During seasonal monitoring, DOC varied from 0.5 mg L⁻¹ in winter and increased until June to reach 2.6 mg L⁻¹ (Figure 6.3 A). It then decreased until October but peaked in September at 3.5 mg L⁻¹.

During the weekly spring monitoring (Figure 6.3 B), the DOC tended to increase from 2.5 mg L⁻¹ (Spring S1) to 3.5 mg L⁻¹ (Spring S4). In September (Figure 6.3 B), it fluctuated between 3.5 (Sep S1, S3) and 5 mg L⁻¹ (Sep S4).

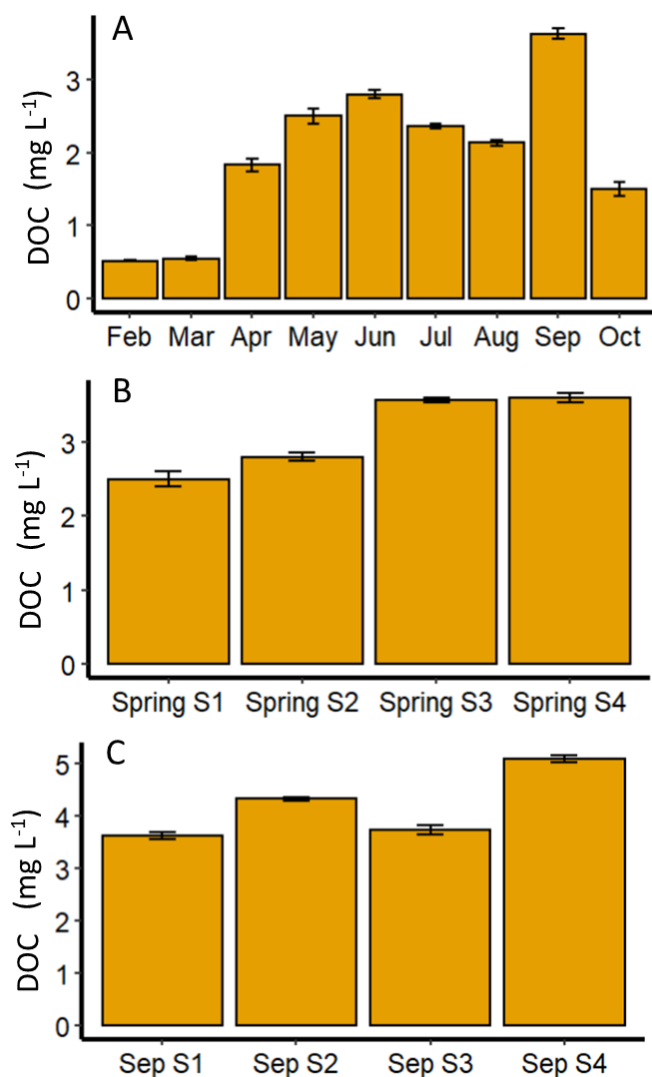


Figure 6. 3. Dissolved organic carbon (DOC) concentrations (mean \pm sd) at L’Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up.

2.2.3. Nutrient dynamics

i. Dissolved nutrient concentrations

Nutrient fluctuations in the water column globally followed each other over along monthly and weekly spring monitoring sampling period (Figure 6.4). However, magnitude in these fluctuations were not proportional between species, especially between NO_3^- and SRP.

NO_3^- varied from $37.0 \pm 1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (February) to almost $0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (June) during monthly monitoring (Figure 6.4 A). There was a decreasing trend between February and June (with a peak in April at $23.0 \pm 2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) then between July ($10.0 \pm 5.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) and September ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) before increasing again in October. It decreased during the spring monitoring, from

almost $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Spring S1) to $0.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Spring S2, S3, S4) (Figure 6.4 B). In September no trend was observed and NO_3^- oscillated between $0.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Sep S3) and $3.0 \pm 1.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Sep S4) on average (Figure 6.4 C).

NO_2^- fluctuated between 0.1 (September) and about $1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (October) during the monthly monitoring, except a peak at $2.2 \pm 1.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ in July. In the spring monitoring, it varied from 0.35 ± 0.05 to less than $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ between Spring S1 and S2 before rising slightly until Spring S4. In September, a peak stood out at $0.7 \pm 0.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ at Sep S3.

ΣNH_3 did not show any real trends over the seasonal monitoring. It varied between almost 0 and $7.0 \pm 0.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ in June and October respectively. In the spring monitoring, the concentrations decreased from 2.8 ± 0.2 to $1.0 \pm 0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ between Spring S1 and S3, then doubled in S4. In September, ΣNH_3 fluctuated between 0.5 ± 0.2 (Sep S1, S3) and $1.9 \pm 0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Sep S4).

SRP varied between 0.1 (March) and $0.9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (February) between February and June in the monthly monitoring. The concentrations were higher from July to October, between 0.8 (September) and $1.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (August and October). The spring monitoring showed a slight decrease between Spring S1 and S3 (0.5 ± 0.1 to less than $0.3 \mu\text{mol L}^{-1}$), before increasing again in S4 (almost $0.6 \mu\text{mol L}^{-1}$). In September monitoring, concentrations were highest in S1 and S4 ($>0.8 \mu\text{mol L}^{-1}$) and lowest between ($<0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Finally, Si presented elevated concentrations over the monthly monitoring and fluctuated between 34.0 (March) and $45.0 \pm 0.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (June) with, however a depression in September at $23.0 \mu\text{mol L}^{-1}$. In spring monitoring, Si tended to slightly increase from concentrations $< 40.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Spring S1, S2) to $55.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ in S4. In the September monitoring, Si followed the variations of SRP, with maximum concentrations in S1 and S4 ($>20.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) and minimum between ($<5.0 \mu\text{mol L}^{-1}$).

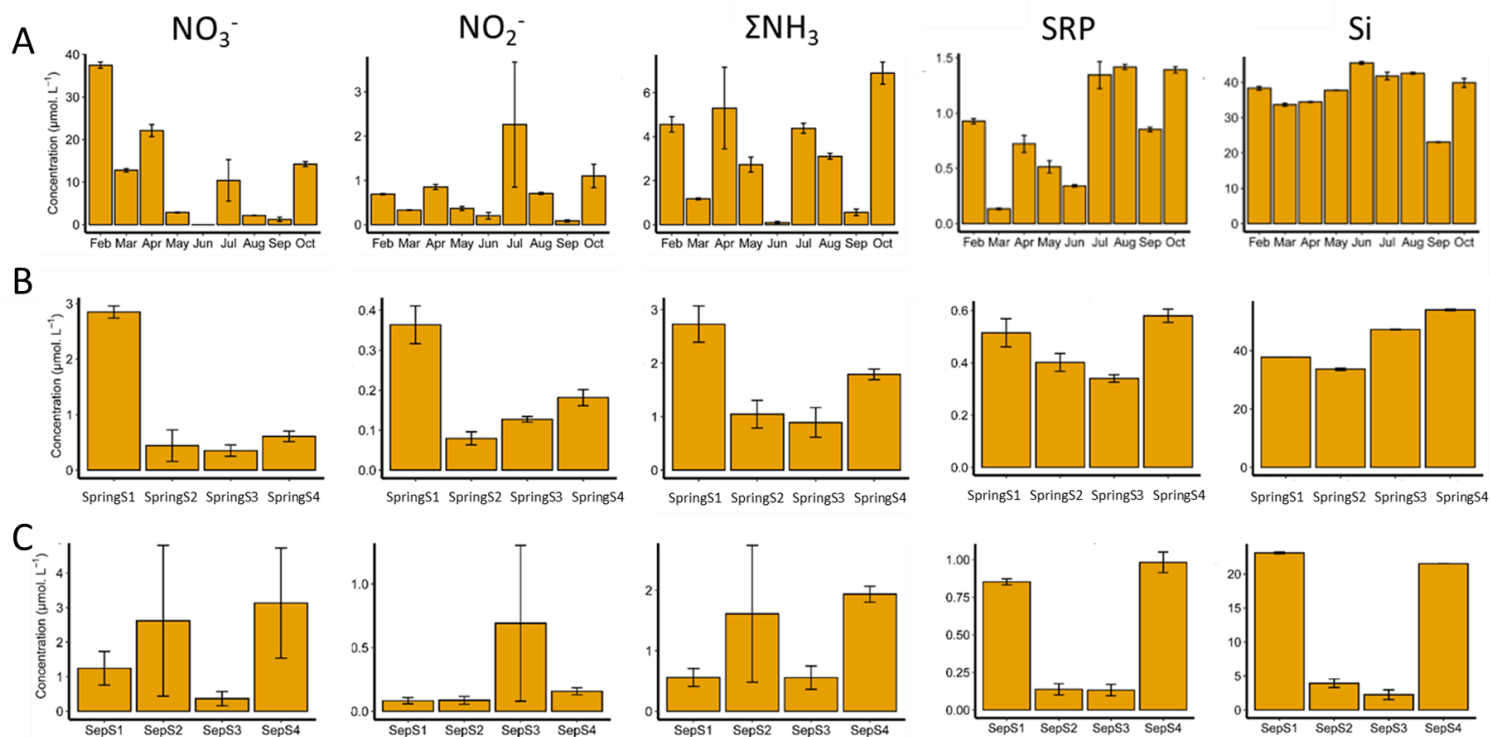


Figure 6. 4. Surface water concentrations of NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP and Si (mean \pm sd) at L' Houmeau during (A) monthly sample (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up.

ii. Potential limitation of nutrients

The Redfield ratios, shown in Figure 6.5, were calculated using the nutrient concentrations presented in Figure 6.4. A water mass was N-limited if $\text{N/P} < 10$ and $\text{Si/N} > 1$ (blue area) (N corresponding to $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$ concentrations), P-limited if $\text{Si/P} > 22$ and $\text{N/P} > 22$ (green area) and Si-limited if $\text{Si/P} < 10$ and $\text{Si/N} < 1$ (pink area) (Justic et al., 1995). During the seasonal monitoring, water was first P-limited (February, March and April) and then N-limited (June, August and September) (Figure 6.5 A). It was noticed the non-limitation in specific nutrient in May, July and October according to Redfield ratios.

During the spring monitoring, N limitation was identified in S2, S3 and S4, but none was observed in S1 (Figure 6.5 B). The monitoring in September identified N limitation in S1 and S4 and P limitation in S2 (Figure 6.5 C). Either during monthly or weekly follow-ups, water was never Si-limited.

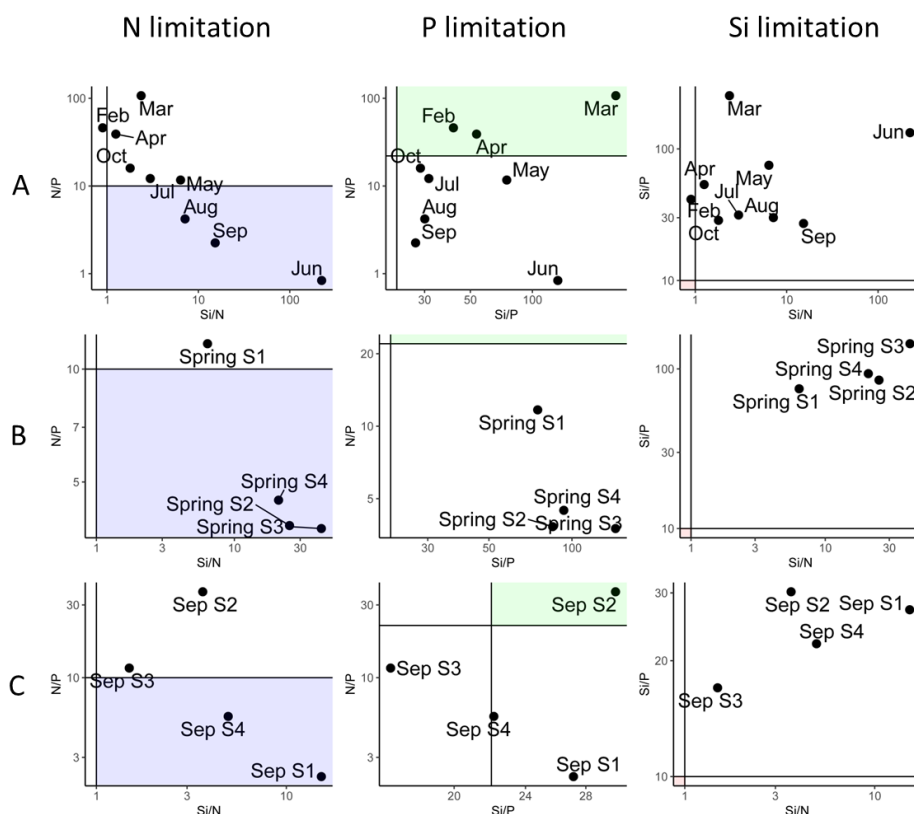


Figure 6. 5. Potential nutrient limitation following the Redfield ratios at L'Hommeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink).

2.3. Biotic parameters dynamics

2.3.1. Phytoplankton dynamics

i. *Chlorophyll biomass*

During each monitoring, Chla was dominated by nanophytoplankton and to a lesser extent by picophytoplankton (Figure 6.6). The dynamics of each size class followed each other. In the monthly follow up, the minimum biomass was observed in February with $<1 \mu\text{g L}^{-1}$ for each size class and the maximum was observed in June with 8.0 ± 1.0 and $5.0 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for nano and picophytoplankton respectively (Figure 6.6 A). The Chla biomass seemed globally higher between July and October (nanophytoplankton fluctuated between 2.5 ± 0.4 and $4.5 \pm 0.7 \mu\text{g L}^{-1}$ in July and September respectively) than between March and May (maximum around $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for nanophytoplankton).

In the weekly spring monitoring, Spring S2 had the lowest biomass with $<2 \mu\text{g L}^{-1}$ for the nanophytoplankton (Figure 6.6 B). It increased in Spring S3 and to a lesser extent in S4 for pico and nanophytoplankton, reaching a maximum of $4.0 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for the latter.

The September monitoring showed much larger blooms (Figure 6.6 C). The biomass of nanophytoplankton increased from $5.0 \pm 1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ in Sep S1 to $27.0 \pm 5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ in Sep S2. It then decreased progressively to reach about $7.0 \pm 1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ in Sep S4. Picophytoplankton peaked at $11.0 \pm 2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ in Sep S2.

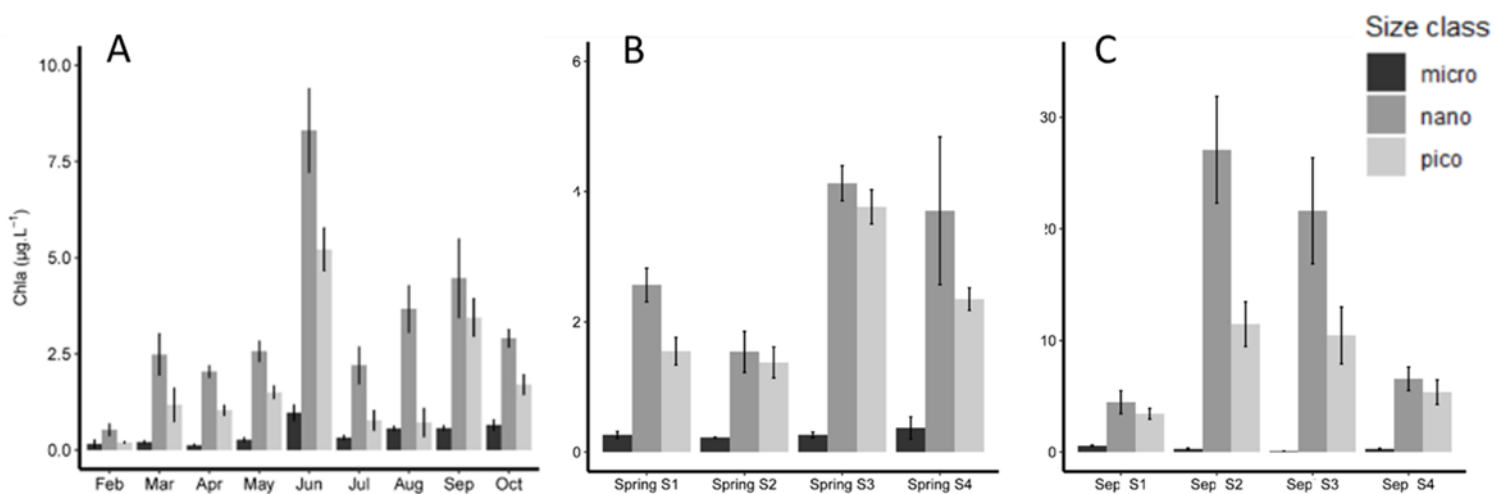


Figure 6. 6. Chlorophyll a (Chla) biomass dynamics (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at L'Hommeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up.

ii. Primary production

As for Chla, primary production was largely dominated by nanophytoplankton and to a lesser extent by picophytoplankton (Figure 6.7). The production of these two size classes followed the same dynamics. During the monthly monitoring, the average production of these two size classes was less than $90 \pm 10 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ between February and August ($<15 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for microphytoplankton) (Figure 6.7 A). In September, it increased to 315 ± 35 and about $180 \pm 50 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for the nano and picophytoplankton respectively. Production dropped in October for all three size classes (about 100, 25, and $5 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for nano, pico, and microphytoplankton respectively).

No real trend was observed during the spring monitoring (Figure 6.7 B). Primary production fluctuated between 38 ± 5 (Spring S2) et 71 ± 28 $\text{mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (Spring S3) for the nanophytoplankton, and between 12 ± 7 (Spring S2) et 38 ± 2 $\text{mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (Spring S3) for the picophytoplankton. That of microphytoplankton stayed under $15 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ throughout the follow-up.

During the September monitoring, production increased between Sep S1 and Sep S3 from over 315 ± 35 and about 180 ± 50 $\text{mg C mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ to 1200 ± 100 and about 700 ± 200 $\text{mg C mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for nano and picophytoplankton respectively (Figure 6.7 C). At the end of the weekly monitoring, the production dropped to around $300 \text{ mg C mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for nano and picophytoplankton. That of microphytoplankton remained under $20 \text{ mg C mg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ throughout this monitoring.

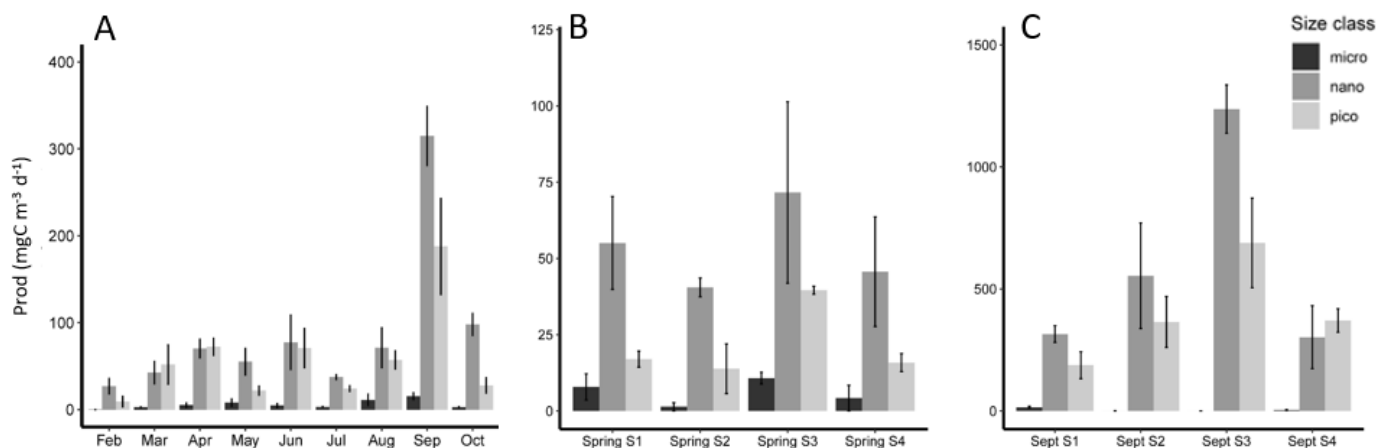


Figure 6. 7. Primary production (Prod) dynamics (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{-}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at L’Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up.

2.3.2. Mesozooplankton dynamics

The mesozooplankton abundance dynamics during the monthly monitoring (Figure 6.8A) followed globally that of Chla. The minimum abundance was observed in February with about 100 ind m^{-3} and the maximum was observed in June with 1150 ind m^{-3} . The mesozooplankton abundance seemed globally higher between July and October (fluctuated between 350 and 850 ind m^{-3} in July and September respectively) than between March and May (fluctuated between

250 and 600 ind m⁻³ in April and May respectively). Copepods were largely the dominant mesozooplankton community. It could be noted the appearance of fish larvae from April, shrimps and zoe larvae in June.

Weekly monitoring highlighted significant variations in copepod abundance. During the first weekly monitoring (spring), the abundance of mesozooplankton increased until Spring S3 to reach about 3500 ind m⁻³, before decreasing slightly in Spring S4 (3000 ind m⁻³) (Figure 6.8 B). In September, the abundance exploded in Sep S2, of the order of 10⁵ ind m⁻³ (Figure 6.8 C). It fell from Sep S3 to less than 1000 ind m⁻³ in Sep S4.

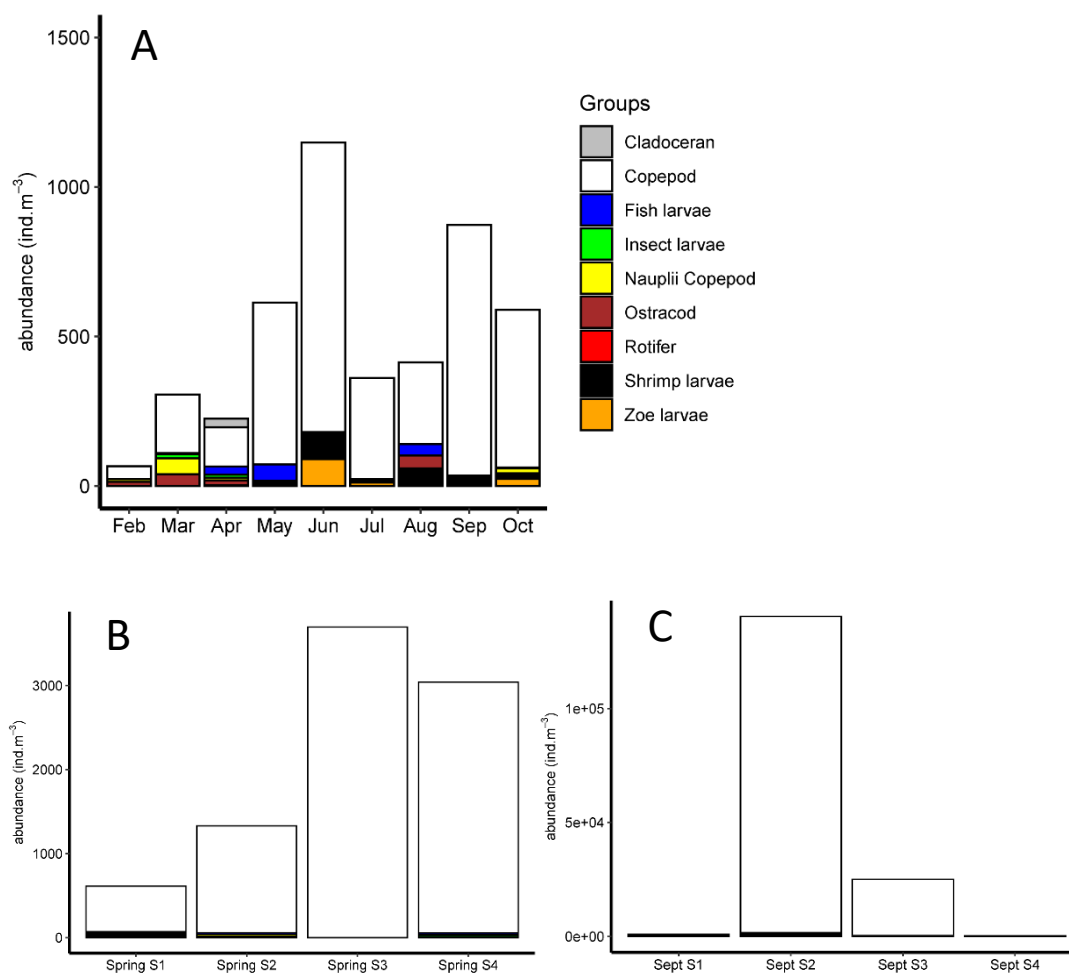


Figure 6. 8. Mesozooplankton abundances for 9 groups at L’ Houmeau during (A) monthly sampling (between February 2021 and October 2021), (B) spring and (C) September weekly samplings. Vertical scales differ on each follow up.

2.4. Sedimentary compartment

2.4.1. Organic matter and phytobenthos

All along the sediment sampling periods, OM fluctuated between 15 and 16% slightly decreasing with depth (Figure 6.9 A).

Chla decreased more rapidly with depth than OM (Figure 6.9 B). At the surface, Chla varied between 19 and 38 $\mu\text{g g}^{-1}_{\text{dw}}$ in May and October respectively without a seasonal trend emerging. Note that February, along with October, has the highest Chla concentration at the sediment surface. Active Chla (Chla_{act}) generally followed the biomass curves and varied between 42 and almost 60% at the sediment surface in May and October respectively. Overall, the concentration (and active biomass) gradient of Chla was greatest between the surface and 2 cm depth. At the bottom of the core (6cm depth), Chla biomass was $< 11 \mu\text{g g}^{-1}_{\text{dw}}$ and $\text{Chla}_{\text{act}} \leq 40\%$.

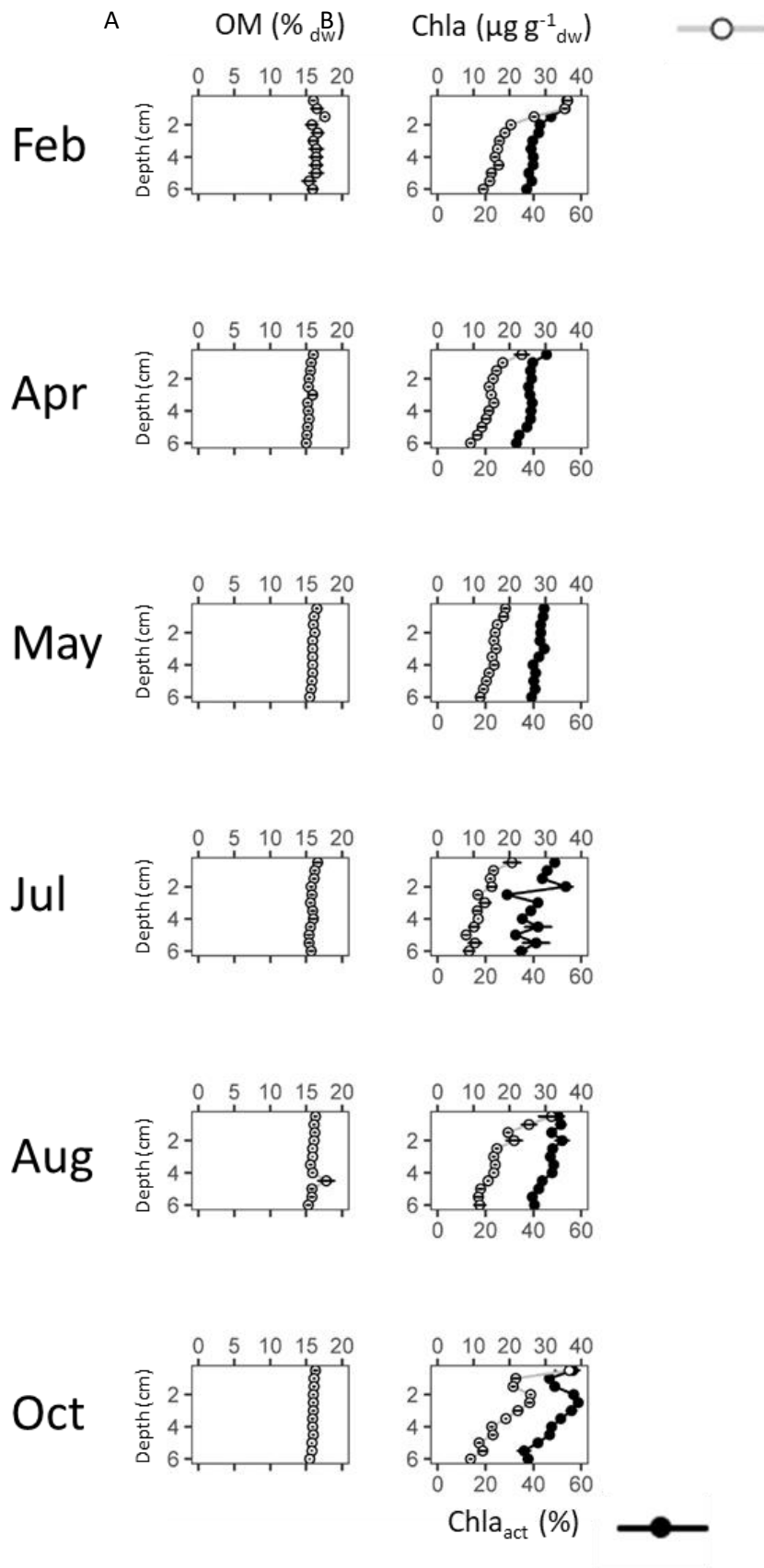


Figure 6. 9. Sedimentary organic matter (OM), chlorophyll-a (Chla) and active Chla (Chla_{act}) content profiles (mean ± sd) at L'Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. Values are calculated from dry weight sediment (dw).

2.4.2. Reactive species in sediment

Profiles of NO_3^- , NO_2^- , manganese (dissolved Mn_d and particulate Mn_{asc}), iron (dissolved Fe_d and particulate Fe_{asc}), phosphorus (SRP and particulate P_{asc}), SO_4^{2-} (S_d), ΣNH_3 , Si, and alkalinity (Alk) are presented in Figure 6.10.

NO_3^- was present at less than $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the surface on each date and had a decreasing (February, April, May) or constant (July, August) profile down to about 2 or 3 cm depth respectively with concentrations near $0 \mu\text{mol L}^{-1}$. From these depths, NO_3^- increased overall to 5.5 cm to reach 1.5, 2.5 and $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ in February, April and May respectively. This mobilization seemed less important in July and August with maximum concentrations at 0.8 and $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 4 and 5.5 cm depth respectively. In October, the signal was more blurred with concentrations ranging from 0.2 to $1.9 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 2 and 5.5 cm depths respectively.

NO_2^- showed the same patterns as NO_3^- in between February and May with a slight decrease between the surface (maximum $0.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ in February) and 2 cm depth to almost $0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Concentrations seemed to increase slightly from 4.5 cm in May and more strongly from the surface from July to October, with a maximum mobilization in August and October around $0.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 5 cm depth.

Mn_d and Mn_{asc} were relatively well coupled, with generally high oxide concentrations in the first 2 cm of sediment (between 12 and 18mmol kg^{-1} in May and February respectively) inhibiting strong mobilization of Mn_d in this layer. This was particularly the case in February and between July and October. Mn_d mobilization at depth appeared to increase between February and July, with maxima of 135 to $390 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 6 and 4 cm depth respectively. This mobilization seemed to decrease between August and October with peaks at 350 and $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ at depths around 4 cm.

In the same way as for manganese, a clear gradient of iron oxide (Fe_{asc}) was distinguishable on the first 2 cm of depth (except in May). Fe_{asc} shift from about 63mmol kg^{-1} (75mmol kg^{-1} in August) at the surface to between 38 and 50mmol kg^{-1} at the bottom of the core in October and the other months respectively. Fe_d mobilization was almost zero in February and then increased from 4 cm depth in April and May (just below the mobilization of Mn_d). From July until October, the intensity of mobilization increased and moved towards the surface, with maxima from $110 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 2 cm depth in July (a second slightly more concentrated peak was observable at 5.5 cm) to $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 3.5 cm in October.

The dynamics of SRP followed those of Fe_d , with almost no mobilization in February (maximum $<2 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the bottom of the core) and then increased in depth (from 4 cm) in

April and May (about $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the bottom of the core). From July, a rise in mobilization was observed with a first peak at almost $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 3 cm depth (a second of the same intensity at 5.5 cm). Mobilization was maximal in October at 4 cm depth with concentrations around $28 \mu\text{mol L}^{-1}$. The P_{asc} had a clear downward gradient in the first 2 cm, especially in February, August and October. Surface concentrations ranged from 8 to 12 mmol kg^{-1} in February and October respectively. At the bottom of the core, they ranged from 7.5 to 9.5 mmol kg^{-1} in February and October respectively.

ΣNH_3 mobilization was most important during the first half of the monitoring (between February and May) with regular increasing gradients from the surface (from 12.5 to $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ in May and April respectively) to 6 cm depth (from 80 to $135 \mu\text{mol L}^{-1}$ in February and May respectively). Thereafter, no response was observed between the surface and 4 cm depth between July and October (near vertical gradient at $<4 \mu\text{mol L}^{-1}$). From there, a slight mobilization was observed to reach a maximum of $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 6 cm depth in July.

Silica (Si) showed increasing gradients with depth, from a minimum of $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ at the surface (February) to about $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 6 cm in July. A slight consumption zone can be noted at the level of the first cm in August and October.

Sulfates (S_d) did not show a very marked reactivity on the sampled sediment column. The relatively vertical gradients showed concentrations between 20 and 27 mmol L^{-1} in February and August respectively. However, a slight decrease in concentrations can be mentioned from 4.5 cm to 6 cm in April, with a gradient of about 1 mmol L^{-1} . In addition, a slight production zone seemed to occur in October between the surface and 3 cm (increase of about 2 mmol L^{-1}). Finally, alkalinity (Alk) did not show any specific variation between February and May, with constant values along the sediment profiles around 12 mmol kg^{-1} . In July and August, it increased slightly to a maximum of 15 mmol kg^{-1} at 2 cm depth in August. Alk was highest in October, showing a strong gradient between 2.5 and 3 cm, and values above 20 mmol kg^{-1} between 3 and 6 cm depth.

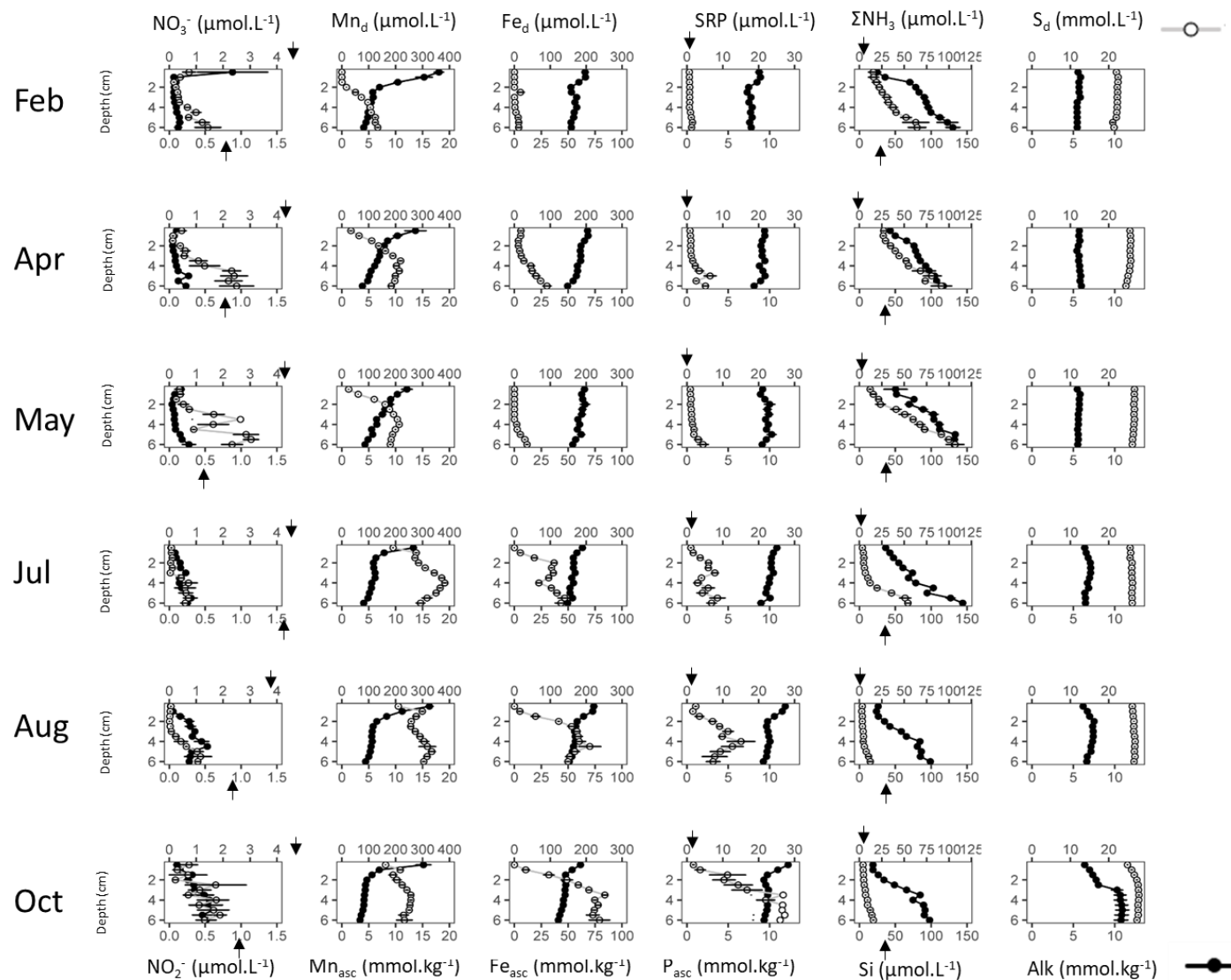


Figure 6. 10. Dissolved nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), manganese (Mn_d), iron (Fe_d), soluble reactive phosphorus (SRP), sulphates (S_d), ammonium (ΣNH_3), silica (Si), and alkalinity (Alk) (empty circles), reductively extracted manganese, iron and phosphorus (Mn_{asc} , Fe_{asc} , P_{asc}) (filled circles) (mean \pm sd) along the sediment column from 0 to 6 cm depth at L’Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. The arrows represented the concentration in the water column.

2.4.3. Nutrient limitation in sediment

In the same way as for the water column, nutrient limitation was established in the pore water (PW) at each sampling step (Figure 6.11). As for the water column, PW was limited in P in February and April (except for the core bottom), but also in May (except for the core bottom). From July, PW was limited in N until the end of the monitoring.

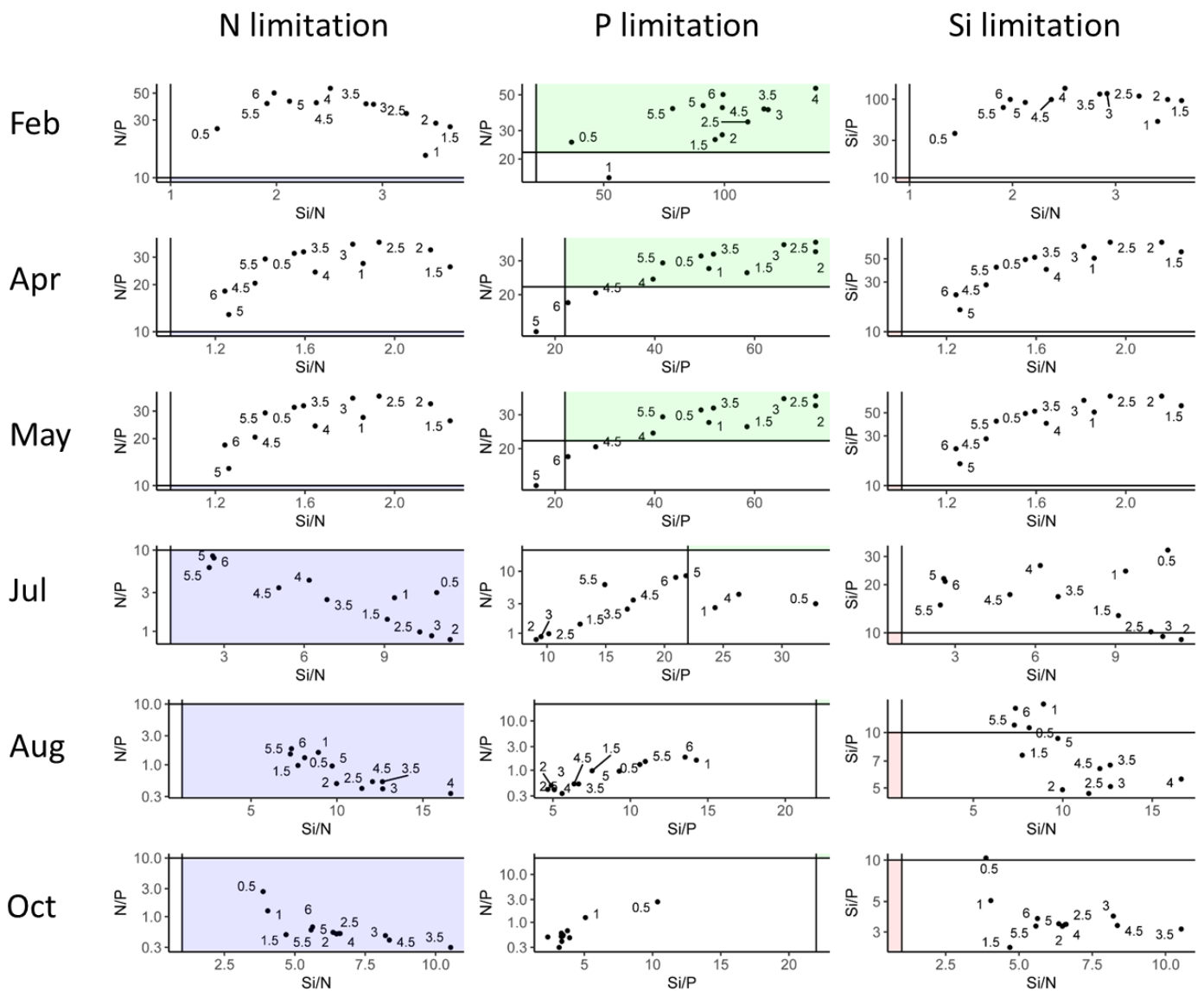


Figure 6. 11. Potential sediment nutrient limitation following the Redfield ratios at L’Houmeau in February, April, May, July, August and October 2021. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. Numbers correspond to depth (cm). The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink).

2.5. Nutrient diffusive fluxes at the sediment-water interface

NO_3^- globally entered the sediment with maximum mean fluxes in February and April with 4.0 ± 5 and $5.5 \pm 2.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ respectively, and in October with $8.0 \pm 4.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Figure 6.12).

NO_2^- entered the sediment between February and May, with fluxes from 6.0 ± 2.5 to $0.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in February and April respectively. From July to August, NO_2^- tended to leave the sediment with mean effluxes around $-0.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

ΣNH_3 tended to leave the sediment between February and July with a maximum efflux in May at $-60.0 \pm 35.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. It slightly entered the sediment in August (around $5.0 \pm 2.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

SRP fluxes were almost zero between February and May, with however a slight efflux in April around $1.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. It left the sediment in July and October at -7.0 ± 6.5 and $-23.0 \pm 12.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ respectively and entered-in in August ($8.0 \pm 2.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Mean Si effluxes seemed to decrease between February and July with -180.0 ± 20.0 and $-45.0 \pm 25.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ respectively. It even entered the sediment in August and October with 20.0 ± 30.0 and around $8.0 \pm 16.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ respectively.

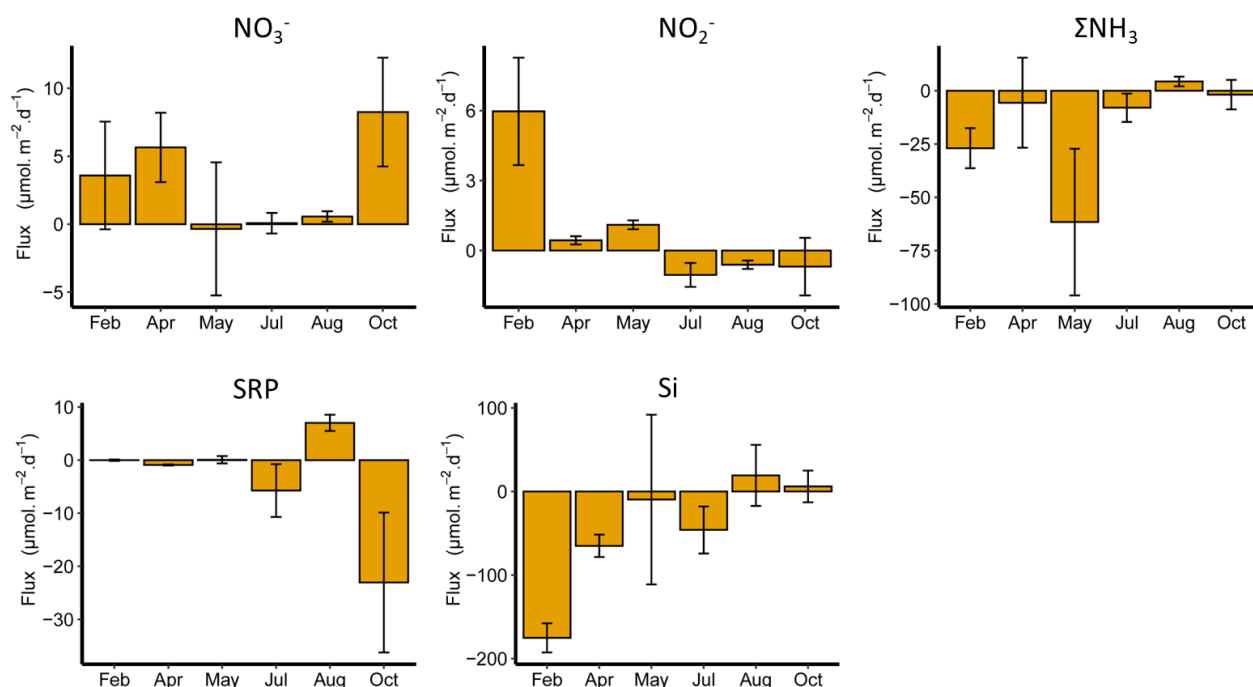


Figure 6. 12. Average nutrients (NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP, Si) sediment-water interface diffusive fluxes (mean \pm sd) water at L'Hommeau in February, April, May, July, August and October 2021. The negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment. Vertical scales differ on both sites.

3. Discussion

3.1. Sediment biogeochemistry

3.1.1. Temporal succession in diagenetic processes

i. Generalities

Insight into the interaction between nutrient removal capacity and increased nutrient loading is essential for understanding how marshes act as buffers for eutrophication of coastal waters. Sediment can play an important role in their removal and/or sequestration directly via sediment geochemical processes or indirectly by promoting primary production through release of essential nutrients (Moncelon et al., 2022). It is therefore of major importance to understand the processes of mobilization and immobilization of nutrients in this compartment. The observed diagenetic successions (Figure 6.10) seemed to present a relatively classical pattern involving, after exhaustion of oxygen, nitrates, then manganese oxides and finally iron oxyhydroxides for the mineralization of OM (Froelich et al., 1979). Their successive use in time and space was discussed below, distinguishing two periods: February-May dominated by denitrification processes and respiration of manganese oxides and July-October dominated by reduction of Fe(III). However, it was interesting to note the non-variation of OM profiles (Figure 6.9 A), testifying to a large OM stock exceeding the substrate demand for mineralizers (Moncelon et al., 2022). This testified to the high carbon refractory content in this type of environment.

ii. February-May period

Between February and May, the depletion of nitrate and nitrite in the top two cm of sediment suggested the presence of denitrification processes, despite the low DIN concentrations in the water column compared to the freshwater marshes (Moncelon et al., 2021, 2022). Indeed, denitrification rates in marshes are generally higher than in other marine sediments (Hopkinson and Giblin 2008) and are largely controlled by nitrate availability (Knowles, 1982; Seitzinger, 1988; Seitzinger et al., 2006). The inflow of NO_3^- and NO_2^- at that time appeared to be the result of these processes. It can be noted that NO_3^- (and to a lesser extent NO_2^-) increased from 2 cm depth (Figure 6.10), which might be due to nitrification or anammox. Indeed, ΣNH_3 profiles showed slight consumption sign, as testified by the profile concavity. The production of nitrate between 4 and 6 cm depth, which coincided with the remobilisation of Mn^{2+} suggesting that

manganese oxides could be at work in the nitrification of ammonium. It may even be the ammonium produced by the OM mineralization that was immediately oxidised.

Below the denitrification zone (February), the mobilization of Mn^{2+} and the consumption of Mnasc indicated the respiration of manganese oxides. In April and May, mobilization seemed to intensify and translate upward the rise to the SWI level, the dissolved manganese front, while denitrification processes decreased (NO_3^- and NO_2^- fluxes decreased by an average of 100 and 70% respectively between February and May).

Finally, under the Mn(IV) oxides respiration zone (4 cm depth), the slight mobilization of SRP coincided with that of dissolved iron, testifying to the beginning of iron respiration processes. It was almost null in February to appear more distinctly in April and May from 4cm depth. Experiments with 2D DET gels (Figure 6.S5, Annexe 1) allowed to confirm that the remobilization zone of iron is around 4 cm below SWI in May while right below SWI in August and October. Its extension goes below 12 cm depth in every case.

February-May period was also characterized by a strong mobilization of ΣNH_3 below the sampled depth as shown by the increasing gradient, potentially affected by consumption at 2 and 4cm depth (slight concavity of the profiles). This was reflected in the efflux of ΣNH_3 , except in April when a slight break in the gradient at the SWI seemed to retain it in the sediment. This break could be explained by a pumping of PB, significantly present in April (Figure 6.9 B) since it has been shown that PB decreased N-effluxes (Dunn et al., 2013). It was thus interesting to note the maximum ΣNH_3 fluxes in May, a period when PB seemed to be the least active (almost no Chla gradient at SWI) which seemed to confirm the role of PB in the regulation of ΣNH_3 fluxes at SWI.

The increasing and linear gradients of silica were also evidence of diffusion processes from deeper mobilization zones. The slight modification in the gradient in the first two cm could be evidence of PB uptake from August and explained the decreased of efflux at that time.

iii. July-October period

From July, the PW were characterized by the rise of a first mobilization of Fe^{2+} and SRP above the mobilization zone of Mn^{2+} (3cm and 4cm respectively), announcing a shift in the mineralization processes of the OM. Fe^{2+} and SRP mobilization increased in August and October, while Mn^{2+} mobilization decreased and denitrification was almost null. The depletion (at least the decrease) of NO_3^- in the water column seemed to lift the inhibition on iron oxide respiration in the sediment, as it has been demonstrated in anthropized freshwater marshes

(Moncelon et al., 2021, 2022). In addition, increasing temperatures at that time could promote Fe(III) respiration (Bullock et al., 2013). The upturn in Fe(III) respiration processes between the two periods was clearly visible in the 2D gels (Figure 6.S5, Annexe 2), where the mobilization of these two species appeared to rise in the sediment column by about 3 cm between May and August-October. These gels also highlighted the important role of bioturbation in controlling the mobilization of Fe^{2+} and SRP, here in the first 2 cm of sediment (presence of horizontal and vertical galleries in August and October respectively) by promoting the oxidation of the species by oxygen penetration. The trapping of P on Fe(III) oxides at the SWI could occur even in periods of high P mobilization as in August and thus prevent it from leaving the sediment (Figure 6.12). The maximum mobilization of Fe^{2+} and SRP was observed in August via the 2D DET gel technique (in October via the 1D profiles), thus testifying to the spatial heterogeneity of the intensity of remineralization processes.

It was interesting to note the clear decrease of ΣNH_3 mobilization, where a gradient almost null was observed on the first 4 cm of depth (weak or null outflow). From this depth, its mobilization decreased until October. This could be attributed to its oxidation by iron and manganese oxides, so that NO_2^- concentrations increased compared to the February-May period (Javanaud, 2011). It can also be noted the influx of NO_3^- in October, showing the increase of these concentrations in the water column.

The general increase of P_{asc} from July at the SWI could correspond to an input from the overlying water column, given the increase in SPM concentrations (Figure 6.2). This increase was maximal in August and coincided with that of Fe_{asc} and Mn_{asc} . Indeed, it has been shown in some estuarine systems that more than 90% of P brought into the system was associated with suspended solids and much of that was bound to Fe(III) (Föllmi, 1996).

If the silica gradients globally follow those of the February-May period, it could however be clearly noted a consumption zone at the level of the first cm under the interface in August and October, coinciding with the maximum biomasses of PB. This confirmed the removal of silica for primary phytobenthic production.

During monitoring, it was surprising to find no clear variations in S_d profiles, consumption of which would have reflected the sulfate-reduction process widely recognized as one of the major processes in marine and coastal environments for anaerobic mineralization of OM (Canfield et al., 1993) or methane removal in coastal marshes (La et al., 2022). The almost non-existent gradients in the top 6 cm of sediment suggested that sulfate-reduction processes occurred deeper and reflected the preferential bioavailability of electron acceptors cited above for OM

mineralization. Alkalinity production from July may be due to oxide recycling and in particular of iron.

3.1.2. Porewater (PW) limitation

All the processes described above in PW between February and May resulted in P limitation over almost the entire depth sampled, excepted for the last cm in April and May, which corresponded to the beginning of the SRP mobilization zone (Figure 6.11). Conversely, between July and October, the respiration of Fe(III) and the release of SRP led to N limitation in the PW over the entire depth sampled. It was interesting to highlight the link between water column and sediment limitations to understand the influence of each compartment on the limitation of the other. In this work, the limitation shifts of each compartment (pelagic and benthic) followed each other, which suggested the existence of such a coupling. Indeed, in the marine environment, it can be considered that the release of P from the sediment is responsible for the N limitation in the water column and thus support the importance of the benthos-pelagos coupling (Caraco et al. 1989, 1990). However, this assumption is based on the strong complexation between Fe^{2+} and sulfides (product of sulfate reduction) in the marine environment, forming iron sulfide precipitates (FeS_x) (Postma, 1982; Cornwell and Morse, 1987; Roden and Edmonds, 1997; Gächter and Müller, 2003) and thus preventing the formation of the iron curtain. This would differentiate marine environments from freshwater environments that are more P-limited due to sorption onto metal oxides since sulfate reduction is not the major process in these systems. Although the process of sulfate reduction was not demonstrated in the first 6 cm, and therefore its control on the diffusion of P to the water column, a high mobilization of SRP occurred between July and October.

The limitation in P over the first half of the monitoring, in the surface water as well as in the PW, highlighted the water column forcing (through his DIN contents) on the mineralization processes in the sediment. Indeed, the denitrification processes seemed to delay the succession of Mn(IV) and Fe(III) reductions. Thus, a pelagos-benthos coupling would rather occur at this period. However, it was less obvious to establish the opposite relationship (benthos-pelagos) with the shift from P-limitation to N-limitation from June in the water column. Indeed, if the strong mobilization of SRP at this period (at the latest in July) could lead to N limitation in PW, the strong mobilization of SRP in the PW did not necessarily indicate elevated SRP efflux from the sediments (Hartzell and Jordan, 2012). Indeed, diffusion seemed to be limited even during periods of high mobilization (cf. August, Figure 6.12), which could highlight the control of

Fe(III) on SRP trapping, or a microphytobenthic pumping (see paragraph 3.5). It can be noted that strong oxygenation pressure induced by primary production in the basin could strengthen trapping capacity of iron oxides.

The processes of nutrient mobilization in the PW of the pond sediment but also of the upstream/downstream supply channels could influence the dynamics observed, and especially that of SRP. To better understand the sediment impact on the water column, a more detailed discussion of biochemical dynamics of the water column is needed.

3.2. Seasonality and phytoplankton development context

3.2.1. Temperature, salinity, dissolved oxygen

Although the monthly monitoring of the physico-chemical parameters of the water column was carried out 3 days after the monthly replenishment of the pond, these parameters can be considered as relatively representative of the parameters of coastal waters (Rincé, 1993). The temperature and salinity followed classical dynamics, i.e. an increase with spring (increase in sunshine and increase in evaporation) and then a decrease from September onwards (Table 6.1) in the filling waters. These increases seemed to have consequences on the dissolution of O₂, which, during discrete sampling, decreased until June (as well as during the weekly spring monitoring). The increase in O₂ concentrations and saturation from September onwards (Figure 6.1) might be due in part to an overall decrease in temperature, thus favouring O₂ dissolution, but also to the strong phytoplanktonic production discussed later. Conversely, O₂ depletion seemed to be linked to strong heterotrophic activity.

3.2.2. General monthly dynamics of phytoplankton

A high level of Chla seemed to be associated with increasing mesozooplankton and temperature, as it can be shown by PCA results on monthly parameters (Figure 6.S1, Annexe 1). These observations in June contrasted with those in February, showing a classic seasonal pattern of phytoplankton development based on Chla measurements. This coincided with a depletion of nutrient resources and in particular NO₃⁻ and the development of predators (mesozooplankton). This seasonal pattern also highlighted a decrease in O₂ parameters (concentration and saturation) over the winter- late spring period. This might reflect an increase in salinity and temperature (Table 6.1) which contributed to the decrease in oxygen solubility

in water (as discussed above) but also the potential dominance of respiratory processes over primary production (Lajaunie-Salla, 2017). This was evidenced by the increase in mesozooplankton abundance over the winter-june transition (Figure 8). This predation pressure could also explain the shift between the high primary production observed in September and the relatively low amount of Chla compared to June (Figure 6.6, 6.7).

The variations discussed above discriminated only between February and June (PCA axis 1 (40%), Figure 6.S1, Annexe 1). September was mainly driven by high primary production data (PCA axis 2 (18%), Figure 6.S2, Annexe 1).

3.2.3. Monthly phytoplankton development

The dominance of small size classes might reflect a nutrient-limited environment, whose competitiveness is favoured over larger cells (higher surface-to-volume ratio favouring diffusion processes across the membrane, Masclaux et al., 2014). Moreover, this dominance could be explained by relatively high-water temperatures, especially in spring (means close to 25°C). Indeed, works on the size-temperature relationship has suggested that smaller organisms are more favoured than larger ones in warmer conditions due to faster metabolic processes (Daufresne et al., 2009; Sommer et al., 2017). Large species belonging to the diatom class can even be replaced by other smaller phytoplankton such as coccolithophores and flagellates under conditions of Si deficiency relative to N and P and thus explain the dominance of small cells (Humborg et al., 1997). However, no real decrease in Si was observed suggesting the low contribution of diatoms at this time (Glé et al., 2008).

The limitation shifts observed in the monthly follow-up (Figure 6.5) make it difficult to explain phytoplankton bloom phenomena and thus prevent prioritization of potential nutrient management actions (Conley, 2000). If nitrogen limitation in marine or coastal environments is usually considered (Thomas, 1970; Ryther and Dunstan, 1971; Howarth and Marino, 2006), the high NO_3^- concentrations made the first third of the monitoring (from February to April) limiting in SRP, as it could be shown in freshwater marshes located upstream of this study area (Masclaux et al., 2014; Moncelon et al., 2021, 2022). This could highlight anthropogenic pressure and in particular that of inland agriculture, whose streams drain nitrogen fertilizers from their source downstream and discharge into the coastal zone (Garnier et al., 2021; McLaughlin et al., 2021).

The Chla peak observed in June occurred under N-limited conditions. The almost zero N concentrations, explaining this strong limitation, put forward the important pumping exerted by

the phytoplankton. It was therefore of interest to look at the conditions of nutrient availability upstream of the bloom, i.e. in May, where no limitation was observed, thus potentially favouring a bloom. The second bloom observed resulted in a peak of carbon production in September, with a much lower Chla peak than that of June. This might highlight stronger predation pressure at that time (Liu et al., 2019), although mesozooplankton abundance was of the same order of magnitude as in June (Figure 6.8). Specific research on predator feeding rhythms would inform on this predation pressure and the relationship (concordance or discordance) between Chla and production values (Sautour et al., 2000; Kouassi et al., 2001). The relatively high production in September coincided with higher upstream (July and August) SRP concentrations. The quick regeneration of N could allow to get out of the limiting conditions (e.g. in July). Its quick consumption and the sediment contribution for P inputs could lead to the N limitation globally observed during the second half of the monitoring. However, it can be noted that production can be high even when the observed nutrient loading is low (De Jonge, 1997) or when hysteresis phenomena occur (Wirtz and Smith, 2020). Higher frequency in the water column sampling would provide a better view of the link between phytoplankton development and nutrient dynamics. This point will be discussed below with the weekly monitoring.

The drop of production in October seemed to allow the regeneration of all nutrients and the non-limiting conditions (Figure 6.5), thus confirmed the lag between nutrient availability and the bloom observations. At that time, high SPM concentrations ($>120 \text{ mg L}^{-1}$, Figure 6.2) could reflect coastal water mixing or wind-related resuspension in the pond, which could have limited planktonic primary production (Borges and Abril, 2011; He et al., 2017; Golubkov and Golubkov, 2022).

3.2.4. Weekly phytoplankton development

During the spring monitoring, the pond was globally driven by the same variables as during the monthly monitoring between February and June, such as temperature, DOC, mesozooplankton, total Chla and salinity, whose high values were attributed in Spring S4, and O_2 (saturation and concentration) in Spring S1 (PCA axis 1 (56%), Figure 6.S3, Annexe 1). The strong positive effect of temperature on the growth of phytoplankton biomass and mesozooplankton abundance was highlighted. The decrease of O_2 parameters (concentration and saturation), during this monitoring might reflect the strong contribution of heterotrophy (e.g. mesozooplankton respiration) over primary production, which agreed with the relatively low productivity values

at this period. The first and last week of the monitoring were characterized by high nutrient concentrations (PCA axis 2 (24%), Figure 6.S3, Annexe 1). This axis showed a return to nutrient loading conditions between Spring S1 and Spring S4 (although different from initial limitation) with the regeneration processes at the end of the weekly monitoring.

The September monitoring was distinguished by the strong phytoplankton bloom in Sep S3 (production and biomass), coupled with an increase in O₂ parameters and the depletion or regeneration of SRP and Si nutrients in Sep S3 and Sep S4 respectively (PCA axis 1 (42%), Figure 6.S4, Annexe 1). In contrast to the spring monitoring, autotrophic metabolism seemed to dominate until Sep S3, the decline of phytoplankton in Sep S4 certainly leading to the decrease of O₂ saturation (Table 6.1).

3.3. Chemical characterization of water column: regeneration and allochthonous inputs

3.3.1. Dissolved inorganic nitrogen (DIN) dynamics

i. Monthly monitoring

- Nitrates (NO₃⁻)

The water column seemed to be characterized by relatively high concentrations of NO₃⁻ (almost 40 μmol L⁻¹) in winter and early spring and lower during the rest of the monitoring. This was representative of coastal environments where DIN is generally higher in winter than in spring in temperate zones (DeWit et al., 2005, Guillaud et al., 2008, Pineau et al., 2021). This seasonality could be due to an increased mixing of coastal waters in winter generating a homogenization of the distribution of nutrients in the water column (Morais et al., 2003) or/and to an intense nitrification activity. However, the proximity of supply waters influenced by fluvial inputs in anthropized areas also suggested anthropogenic impact and nitrate discharge from agricultural activities (Howarth et al., 2002). Indeed, the study area was located downstream of a watershed dominated by cereal production, where N inputs can be several hundred kg N ha⁻¹ (SAGE Sèvre Niortaise and Charente). The concentrations measured in this study were almost twice as high as the maxima recorded in coastal areas under fluvial influence slightly further north in the Pertuis Breton (Lannuzel and Polsenaere, 2018).

Numerous works have shown that increased flows, by leaching the catchments, strongly control the different chemical species in the associated water bodies, especially in winter (Guillaud et al., 2008). This is of particular interest in coastal areas where rivers drain anthropized watersheds. In the context of L'Houmeau pond, this raised the question of diffuse pollution and the importance of inputs from rivers and channels that flow into the Pertuis (Charentais and Breton), such as the Lay, the Sèvre or the Canal du Curé (Polsenaere et al., 2018). Locally, it has been shown a decrease in water flows at the the Pertuis Charentais scale, probably due to an increase in evapotranspiration and/or anthropogenic withdrawals (agriculture) in recent years (Soletchnik et al., 2017). In pond systems, however, it has been shown that the parameters of the latter respond more intensely to changes in the concentration of point sources of pollution (proximity to wastewater treatment plant discharge, for example) than to those of water drains, highlighting the importance of proximity to pollution sources (source point) (Bel Hassen and Prou, 2001).

From March, a depletion trend of NO_3^- seemed to be observed. This decrease could be explained by a decrease in upstream stream flow but also by a slight pumping by phytoplankton or even the appearance of late winter blooms in coastal areas (Backhaus et al., 2003; Lacour et al., 2017; Trombetta et al., 2019). Upstream depletion could also be explained by the development of macro-algae or seagrass beds, although their development is generally later (Del Amo et al. 1997, De Wit et al. 2005).

The decrease in NO_3^- concentrations between February-May and July-October could suggest a shift in N sources for primary production. The first half of the monitoring would highlight the use of allochthonous N and the second half the autochthonous sources via N regeneration in the water column. Indeed, the NO_3^- pulses in February and May in particular place the system in P limitation, while the nutrient peaks in July and October place the system in non-limiting conditions (at the equilibrium of the Redfield ratios), suggesting the supply of nutrients by regeneration (see below).

- Nitrites (NO_2^-) and ammonia (ΣNH_3)

The dynamics of NO_2^- and ΣNH_3 inputs are often considered as proxy of OM mineralization in the water column, ΣNH_3 as direct product of mineralization processes and NO_2^- products of ΣNH_3 oxidation (van Beseukom and de Jonge, 2002). Their monthly variations followed the same trends as those of NO_3^- , which might indicate an internal recycling of N in the water column of the coastal environment and a coupling with photosynthesis (Harrison, 1978), since

they represented a lower fraction of the DIN than NO_3^- (Figure 6.4). Indeed, in the marine environment, ΣNH_3 production can result in more than 90% of its regeneration and its recycling can be very rapid (from <1h (Klawonn et al., 2019) to a few days (Harrison, 1978)), which would explain the concordance in NO_3^- variations (themselves dependent on the consumption of primary producers (see below)). However, the variations of ΣNH_3 were not in the same magnitude as that of NO_3^- . While the latter showed decreasing patterns over the season, ΣNH_3 (and consequently NO_2^-) was rather constant, which might reflect a relatively constant intensity of mineralization processes in coastal waters, since regeneration fluxes might even exceed assimilation intensity (Harrison, 1978). The lower NO_3^- concentrations between July and October (compared to the February-May period) might indicate the higher contribution of ΣNH_3 regeneration followed by nitrification to replace the NO_3^- pool, which has been shown in oligotrophic areas of the Atlantic Ocean (Clark et al., 2008).

ii. Weekly monitoring and DIN regeneration

In the spring monitoring, the decrease in DIN concentrations between the first and third week was attributed to phytoplankton pumping. Indeed, the geochemical data around this period (i.e. in May and June) seemed to not attest a sufficient contribution of denitrification at this period that could justify the decrease of NO_3^- in the water column. The shift from no limitation in Spring S1 to N limitation from Spring S2 to S4 suggested a higher phosphorus input relative to DIN regeneration (see below).

The September monitoring was characterized by weekly shifts in nutrient limitation (Figure 6.5), notably due to variations in DIN compared to the spring monitoring. The first between Sep S1 (N limiting) and Sep S2 (P limiting), seemed to be caused by an average increase in DIN independently of the global nutrient regeneration (see below). Indeed, only NO_3^- and ΣNH_3 increased at that time. Spatial-chemical heterogeneity in the water column of the pond could be the cause of this phenomenon. The increase in NO_3^- in Sep S2 could also be due to nitrification processes, as could be initiated by the increase in ΣNH_3 concentrations at the same time (Pauer and Auer, 2000).

Weekly monitoring allowed to evaluate nutrient regeneration processes thanks to the enclosed system. The overall increase in all nutrients at the end of the weekly monitoring was partly attributed to regeneration processes (in both water column and sediment) since no water inputs entered the pond. The high phytoplankton production in September compared to June with

lower initial nutrient concentrations (Sept S1) evidenced a rapid turnover, especially between Sep S2 and Sep S3 when phytoplankton development was maximal. Indeed, primary production might be dominated by regenerated production (Metzler et al., 1997). It can be noticed that primary N production in Spring monitoring could first be supported by new production through residual NO_3^- allochthonous inputs (between Spring S1 and S2) and then by regenerated N production. This could explain the shift between no-limitation in Spring S1 to N-limitation through the end of the follow-up, caused by higher SRP inputs from the sediment (see discussion below) compared to N regeneration.

During the September monitoring, the absence of limitation in Sep S3 could reflect a nutrient processing by primary production close to Redfield ratios (corresponding to the maximum production) and an equilibrium between potential N regeneration and SRP inputs (see below). The phytoplankton decline in Sep S4 could be attributed to a nutrient limitation and in particular in nitrogen that could follow the important production in Sep S3 and a not fast enough regeneration of nutrients between Sep S3 and Sep S4. This phytoplankton decline was certainly responsible for the general increase of nutrients in Sep S4.

This regeneration at the end of the weekly monitoring did not appear to involve all nutrients in the same way. In spring, the lower observed regeneration of DIN compared to SRP in the water column could be caused by simultaneous nitrification and aerobic denitrification processes (Robertson and Kuenen, 1984; Chen et al., 2018). Indeed, the physico-chemical conditions (temperature, pH and O_2 concentration) at the end of monitoring (Table 1) broadly corresponded to those in which aerobic denitrifiers tend to work efficiently (i.e. $25 \sim 37^\circ\text{C}$ and pH $7 \sim 8$, DO $3 \sim 5$ mg/L, Ji et al 2015). However, DOC:DIN ratios ranging from 0.5 to 3 appeared to be below the ranges reported to promote an effective aerobic denitrifiers activity (Ji et al., 2015). Another option to explain the depletion of DIN compared to SRP was to consider sediment as a source of SRP.

3.3.2. Soluble Reactive Phosphorus (SRP) dynamics and sediment contribution

i. Monthly monitoring

While the amount of nitrogenous nutrients was higher in winter, albeit with different specific dynamics between NO_3^- , NO_2^- and ΣNH_3 species as described above, SRP dynamics diverged. SRP was higher on the second half of the follow-up, between July and October. The variations of SRP concentrations between February and June, following those of ΣNH_3 and NO_2^- , could

suggest its regeneration in the water column (non-respect of the Redfield ratios due to the excess of NO_3^-). During the second half of the monitoring, SRP fluctuations also followed those of ΣNH_3 and NO_2^- , but occurred at higher concentration levels.

The increase in SRP concentration in the water column relative to DIN between June and September caused the shift from P-limitation to N-limitation at that time (Figure 6.5). This suggested the contribution of another source than regenerating P in the water column, such as the sediment since strong SRP mobilization was observed between July and October (Figure 6.10). The sediment contribution for water P inputs has been suggested in numerous works in fresh (Caraco et al., 1990; Lamers et al., 2002; Malecki et al., 2004; Herzsprung et al., 2010; van Deal et al., 2020), saline (Caraco et al., 1990; Eilola et al., 2014), or transitional environments (Hartzell and Jordan, 2012). Eventhough calculated SRP fluxes were not always in the direction of supplying the water column, despite the strong SRP mobilisation in PW at that time (e. g. August, Figures 6.10, 6.12), the heterogeneity of the sediment (highlighted by the 2D DET gels, Figure 6.S5, Annexe 1) might have counteracted the calculated fluxes within the pond. Moreover, the geochemical processes at the coast or even within the upstream channels, potentially different from those of the study area, may have directly impacted the water supply.

This temporality in potential sedimentary contribution was at odds with work highlighting increased sediment P retention with increasing temperatures (Huang et al., 2011; Zhang et al., 2011; Bai et al., 2017), although diffusive transport increases (Li and Gregory, 1974). In addition, increasing salinities over the season might also promote P desorption in the sediment (Stumm and Morgan 1981; Sundareshwar and Morris 1999; Loomis and Craft 2010; Zhang et al. 2011).

ii. Weekly monitoring

The weekly surveys would better define how the benthic compartment controls P availability for primary production. The increase in salinities during the weekly monitoring did not seem to make responsible the rainwater for SRP resupply observed. Although aerial pathways might contribute to the nutrient supply (Bergametti et al., 1992), it was legitimate to think about the sediment as a contributor to this increase in view of the large effluxes of SRP in July and October in particular (Figure 6.12).

In spring, the constant N limitation between Spring S2 and Spring S4, while Spring S1 (initial condition) was not limited, could suggest the contribution of sediment to the excess P supply.

Indeed, the release of SRP from inorganic particulate matter is especially effective at changing the relative abundance of N and P because it is not accompanied by the release of DIN, whereas the decomposition of organic matter releases both N and P. If the sediment was not sampled in June, the zero mobilization of SRP at the SWI in May and a higher mobilization (generating an outflow of SRP) in July might suggest a transition period where SRP would be mobilized, possibly including June and thus impacting the weekly monitoring at this period. This rose the question of how quickly shifts in biogeochemical processes occurred to better plan sampling efforts to increase understanding of benthos-pelagos coupling.

The September monitoring coupled with the geochemical process seemed to confirm the hypothesis of sediment contribution for SRP inputs. As for the spring monitoring, the excess of SRP (despite the increase in DIN) over the Redfield ratios in Sep S4 was evidence of additional autochthonous input, causing the N limitation. Based on the October fluxes (outflow of $20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) (October campaign was carried out 2 weeks after that of S4), a quick calculation allowed to estimate at $0.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ the increase in SRP in the water column via the SRP efflux in one week, that was between Sep S3 and Sep S4. This calculation was based on an overlying water volume of 90 m^3 (pond surface: 180m^2 and 0.5m of water height) and assumed that phytoplankton did not take up this flux. This input corresponded to near 40% of the SRP increased between Sep S3 and Sep S4.

3.4. Mesozooplankton and DOC: indicator of regeneration in the water column?

3.4.1. Monthly monitoring

The high production rates in September coincided with the DOC maximum (a DOC peak was also observed in June coinciding with the Chla peak) (Figure 6.3) probably caused by the exudation of extracellular material performed by photosynthetic organisms (Marañón et al., 2004). It could also be indicative of the predation pressure on the phytoplankton compartment (sloppy feeding, excretion) since peaks of DOC in June and September coincided with peaks of mesozooplankton. This DOC input could support heterotrophic bacterial communities (Dupuy et al., 2011) and support the idea of a system driven by nutrient regeneration processes in the water column at that time (Mostajir et al., 2015).

3.4.2. Weekly monitoring

The increase in DOC during weekly monitoring could also be indicative of the predation pressure on the phytoplankton compartment and the appearance of potential substrate for the metabolism of heterotrophic bacterial communities. This could explain the rapid nutrient regeneration processes mentioned above.

The high abundances of mesozooplankton in September compared to the spring monitoring could explain the DOC concentrations that were 1.5 times higher at the end of the September monitoring (Norrman et al., 1995). The simple surplus of phytoplankton in September could also explain this greater accumulation since the release from senescent phytoplankton is quick (Bertilsson and Jones 2003). However, the lack of phytoplankton crash observed at the end of the spring monitoring despite the increase in DOC suggested the simultaneous contribution of the two pathways mentioned above (exudation of phytoplankton and predation pressure consequences) for DOC accumulation in the water column.

It was interesting to note the strong decrease in mesozooplankton abundance in S3 of September sampling, while phytoplankton production was increasing. This phenomenon could be attributed to the decrease in temperature at that time. Indeed, a decrease of 5°C between S2 and S3 caused the water temperature to drop below 19°C. This temperature has recently been shown to be the threshold at which copepod growth is strongly impacted in confined coastal salt marshes (Quintana et al., 2019).

3.5. Phytobenthos influence on nutrient dynamic

3.5.1. Monthly monitoring

The non-limitation in Si over both monthly and weekly monitoring and the weak global fluctuation of Si concentration could suggest the low contribution of planktonic diatom compartment for Si pumping (Glé et al., 2008). However, the significant punctual decrease in Si concentration in September could testify of a microphytobenthic development/pumping, since it was concomitant to the most important PB development between August and October (Figure 6.9 B).

Moreover, the high SRP mobilisation in August and measured SRP influxes could be attributed to a phytobenthic pumping. Indeed, the slight negative SRP gradient evidenced in the first cm depth was no correlated with Fe_d consumption at this depth (Figure 6.11).

3.5.2. Weekly monitoring

The September monitoring differed from that of spring in particular by strong variations in Si, that coincided with PB development mentioned above. Indeed, in May no real PB development was observed (Figure 6.9 B).

It can be noted that the decline of phytoplankton in Sep S4 (Figure 6.6, 6.7), followed by its sedimentation, could be transcribed on the PB profiles in October, since sedimentation is a relatively rapid phenomenon (between 0.18 and 2.96 m/day ; Smayda and Boleyn, 1965). Indeed, the Chla maximum at the sediment surface in October (Figure 6.9 B) could be attributed in part to the Chla that has sedimented and the second peak underlying the "real" PB. Indeed, the vitalities measured at the surface (at most about 40%) still suggested the important presence of degraded material from the water column. This sedimentary Chla constitutes a supply of labile OM for the sediment that is rapidly operated via anaerobic mineralization processes (Laverman et al., 2021).

3.6. Assessment of the purifying capacity of the pond

The weekly spring monitoring showed a decrease in DIN of about 75% between the first and last week of monitoring. Conversely, Si increased slightly (25%) and P returned to almost its initial levels (increase < 1%) indicating an internal recycling of P (benthic and pelagic) lower or equal to 4 weeks. At the end of the monitoring, the system was thus even more limited in N. The monthly samples upstream (May) and following (June) the weekly spring monitoring indicated respectively a non-limitation and a N-limitation of the supply water. It could be assumed that the release of waters from the pond at the end of the spring monitoring should not impact the biotic dynamics of the coastal zone, as the nutrient concentrations of the June monthly monitoring were even lower.

In contrast, the September weekly monitoring indicated an increase in DIN of almost 290% and a near return to initial conditions for SRP and Si (increase and decrease respectively <2%). The nitrogen increase seemed to be attributed to the succession between organic N remineralization, heterotrophic nitrification and NO_3^- assimilation promoted by phytoplanktonic blooms (Chen et al., 2021), those of SRP to the regeneration and release of SRP from the sediment. Despite these increases, water remained N-limited. Monthly sampling before (September) and after

(October) the weekly monitoring in September indicated even greater N limitation and non-limitation of loading water, respectively.

Shift in nutrient limitation and potential nutrient resupply in the marsh system could have an impact on receiving waters, if the latter differs chemically (nutrient limitation and range of nutrient concentrations). Water export at the end of the September monitoring should not affect the phytoplankton development if the receiving waters were closer to October conditions. Indeed, the non-limitation of the latter with thresholds of concentration in nutrients higher than at the end of the weekly monitoring limited the risks of eutrophication from the pond exported waters.

It was interesting to note the non-synchronicity of the respective nutrient purification maxima during these follow-ups (spring and late summer), dictated by the interaction of the N cycle in the water column with the P cycle in the sediment. The bloom durations seemed however to drive the momentum of nutrient regeneration, globally observed at the end of the monitoring. The realization of such follow-ups puts forward the importance of the frequency of water renewals in clear bed type systems in order to promote the purification of water masses, but also the period of emptying in order to limit the risks of eutrophication in coastal zones.

4. Conclusion and perspectives

This work has allowed the characterization of waters within a salt marsh system of a clear bed type pond. The monthly follow-ups allowed first to identify the biochemical nature of the supply waters as well as the shifts in the sources of their nutrient content. These follow-ups also allowed to identify the impact of the water column on the geochemical processes, in particular via the contribution of nitrates.

The weekly follow-ups allowed to better understand the purification capacity of the experimental pond through the dynamics of phytoplankton, according to the water supply. They also confirmed the importance of sediment in terms of nutrient supply to the water column, especially in P, and thus highlighted the benthos-pelagos coupling in this type of system. All the data obtained in these follow-ups (monthly as well as weekly) allowed to better know the nutrient regeneration times within a clear type retention pond from the initial filling conditions to the draining. This is a major issue for water management and to limit the risks of eutrophication in coastal areas.

Conclusion

Ce travail a permis de suivre la disponibilité en nutriments des eaux de marais salés de type claire ostréicole au cours d'un suivi déployé entre l'hiver et la fin d'été. Les suivis mensuels ont d'abord permis de discuter de la nature biochimique des eaux alimentant le marais ainsi que de l'origine de leur contenu en nutriments. Ces suivis ont également permis d'identifier l'impact de la colonne d'eau sur les processus géochimiques, en particulier via la diffusion des nitrates même dans des environnements a priori plus isolés des bassins agricoles. Les suivis hebdomadaires ont permis de mieux comprendre la capacité d'épuration du bassin expérimental à travers la dynamique du phytoplancton, en fonction de qualité des apports en eau. Ils ont également confirmé l'importance des sédiments en tant que sources de nutriments pour la colonne d'eau, notamment en phosphore. Cette mise à disposition s'est vu fortement contrôlée par les processus de minéralisation anaérobie de respiration des oxydes métalliques et en particulier ceux du fer dans les 6 premiers cm de sédiment. Le rôle des sulfates dans les processus diagenétiques, habituellement prépondérant en milieu salé, s'y est vu moins déterminant que lors des suivis en marais doux. L'ensemble des données obtenues lors des suivis mensuels et hebdomadaires a permis de mieux appréhender les temps de régénération des nutriments au sein d'un bassin de rétention de type claire depuis les conditions initiales de remplissage jusqu'à la vidange. Il s'agit d'un enjeu majeur pour la gestion de l'eau et limiter les risques d'eutrophisation dans les zones côtières.

Ces travaux de thèse ont jusqu'à maintenant permis d'identifier les processus majeurs contrôlant la remobilisation de nutriments à l'interface eau-sédiment et de leurs impacts sur la dynamique biochimique de la colonne d'eau dans différentes typologies de marais au sein du continuum terre mer. Le Chapitre 7 tend à apporter une vision quantitative des processus biogéochimiques contribuant à l'épuration des nutriments dans les marais suivis.

Chapitre 7

Capacité d'épuration des marais charentais : approche quantitative des processus biogéochimiques

Capacité d'épuration des marais charentais : approche quantitative des processus biogéochimiques

Résumé

L'épuration des masses d'eau en marais anthropisé est un enjeu majeur afin de limiter les risques d'eutrophisation, notamment en zone côtière. La quantification de la capacité épuratrice des marais littoraux est complexe, faisant intervenir une diversité de processus biogéochimiques impactant les flux de nutriments (puits ou source) au sein des compartiments du système (colonne d'eau, sédiment). La vision compartimentée, i.e. par compartiment, de la capacité épuratrice semble cependant variable d'un système à un autre et est, en l'état des connaissances actuelles, inconnu dans les marais étudiés dans ces travaux de thèse. Il est proposé dans ce chapitre une étude comparative de la contribution du compartiment sédimentaire (via les flux à l'interface eau-sédiment) et pélagique (via les mesures de production primaire phytoplanctonique) en tant que puits et/ou source de nutriments pour la colonne d'eau dans les différents marais étudiés (marais doux : Marans et Genouillé, marais salé : L'Houmeau). En période de bloom, le phytoplancton contribue à plus de 99% de l'épuration en N et P, avec des temps d'épuration de moins d'un jour sur chaque site étudié. En période pré et post blooms de phytoplancton, le sédiment des marais doux peut aussi épurer l'eau des nutriments à des proportions équivalentes ou supérieures à celles du phytoplancton (contribution jusqu'au plus de 90% à Marans et 75% à Genouillé). Cependant, les durées d'épuration restent considérablement élevées à ces périodes (>200j) et laisseraient supposer des flux d'eau (exportation d'eau en zone côtière) comme facteur contrôlant l'élimination des nutriments du système.

Il a également été montré le sédiment comme source de nutriments pour la colonne d'eau. Le sédiment a pu contribuer en moyenne jusqu'à plus de 500%, 14% et 60% de la demande en P phytoplanctonique respectivement à Marans, Genouillé et L'Houmeau, et jusqu'à 27% (Marans, Genouillé) et 14% (L'Houmeau) de la demande en N. Des suivis en système fermé sur le site de L'Houmeau ont montré que les flux de nutriments en provenance du sédiment pouvaient contribuer jusqu'à près de 300% de la quantité de phosphate à l'échelle du bassin en période de bloom, i.e. septembre (la non-accumulation de nutriment dans la colonne d'eau témoignant d'un important prélèvement de la part du phytoplancton) et 40% hors période de

bloom. Ces suivis mettaient également en évidence l'impact des variations des volumes d'eau pour cette contribution. La quantification de l'épuration des nutriments à l'échelle des marais nécessite toutefois des données à plus long terme sur la chimie des eaux y transitant. La compréhension détaillée des caractéristiques écologiques contrôlant l'atténuation des nutriments est nécessaire pour les efforts de protection ou de restauration de la qualité de l'eau dans les régions anthropisés.

1. Introduction

La capacité épuratrice des marais, en tant que puits de nutriments, se fait au travers divers processus comme le développement des producteurs primaires (phytoplanctonique, microphytobenthique et macrophytique), le transfert de nutriments dans les réseaux trophiques supérieurs ou encore le biofouling sur les substrats de feuillage. Elle fait également intervenir les flux de nutriments à l'interface eau-sédiment, les processus de sorption sur la matière en suspension ou encore le simple écoulement des masses d'eau de l'amont vers l'aval.

Ces travaux de thèse ont permis, à l'aide des dynamiques des concentrations en nutriments de la colonne d'eau, des données de productions primaires phytoplanctoniques et des calculs de flux de nutriments à l'interface eau-sédiment, de quantifier les contributions relatives du compartiment pélagique (phytoplanctonique) et benthique (flux à l'interface eau-sédiment) en tant que puits ou source de nutriments pour la colonne d'eau dans les différents marais étudiés. Les chapitres précédents ont permis de dresser, au sein des marais étudiés, les grands schémas de fonctionnement biogéochimique impactant la dynamique des nutriments (tant pélagique que benthique) dans une approche de couplage benthos-pelagos. Il a notamment été évoqué le rôle du sédiment dans le potentiel déclenchement des blooms phytoplanctoniques, au travers l'apport de nutriments essentiels et en particulier de phosphate. Il a également été question de la capacité épuratrice des marais littoraux au travers des processus bactériens, telle que la dénitrification, ou le développement du phytoplancton (production primaire).

Ainsi, ce chapitre vise à dresser une vision quantitative des cycles biogéochimiques des nutriments dans les marais étudiés. Il y sera traité de la contribution des compartiments phytoplanctonique et sédimentaire pour l'épuration en nutriments (azote inorganique dissous (DIN), i.e. nitrates (NO_3^-) + nitrites (NO_2^-) + ammonium (ΣNH_3), et phosphate (PO_4^{3-})) de la colonne d'eau. Il abordera notamment la notion d'épuration « directe » via le piégeage/élimination de nutriments dans le compartiment sédimentaire et leur consommation

par le phytoplancton. La notion d'épuration « indirecte » sera également explorée via la contribution des flux de nutriments à l'interface eau-sédiment pour la production primaire phytoplanctonique. Enfin, l'apport de nutriments en provenance du sédiment pour l'approvisionnement de la colonne d'eau sera étudié en système fermé sur le site expérimental de l'Houmeau.

Ce chapitre apporte une approche simplifiée de modélisation des transferts de nutriments au sein des marais, basée sur les flux à l'interface eau-sédiment et au sein du compartiment phytoplanctonique (production primaire). Il dresse ainsi une approche comparative de ces deux types de flux dans leur contribution respective à la dynamique des nutriments.

2. Résultats

2.1. Epuration directe des nutriments : contribution sédimentaire et phytoplanctonique

Dans ces travaux de thèse, l'épuration directe des nutriments de la colonne d'eau des marais étudiés a été explorée au travers l'étude de la production primaire phytoplanctonique et des flux de nutriments entrant dans le compartiment sédimentaire. Ces flux entrants témoignent notamment de processus biogéochimiques telle que la dénitrification pour l'élimination de l'azote dans le système (flux entrant de NO_3^- et NO_2^-). Les résultats de cette partie sont présentés en Tableau 7.1.

2.1.1. Marais doux

i. Marais

En période hivernale et début de printemps (Février-mai 2020 et novembre 2020-Avril 2021), la contribution sédimentaire pour l'élimination du DIN variait entre $24,0 \pm 15,1\%$ (Avril 2021) et $96,4 \pm 0,4\%$ (Février 2020), en lien avec les périodes de forts apports en NO_3^- (cf Chapitres 3 et 4). A ces périodes (Février-mai 2020 et novembre 2020-Avril 2021), des temps supérieurs à $224,1 \pm 42,6$ j (j = jours) étaient nécessaires pour l'épuration totale de l'azote. Sur la période de fin de printemps-début automne (entre juin et octobre 2020), le phytoplancton contribuait entre $94,7 \pm 4,1\%$ (juin) et 100% (octobre) à l'abattement dans la colonne d'eau, avec des temps d'épuration compris respectivement entre $134,1 \pm 12,5$ j et moins d'une journée. Cette période

d'épuration était due aux développements de blooms phytoplanctoniques et à l'absence d'apports allochtones en NO_3^- dans le marais.

L'élimination du phosphate suivait celui de l'azote total, avec de plus fortes contributions du compartiment sédimentaire sur les périodes hiver-début de printemps, à savoir pouvant atteindre $50,8 \pm 8,3\%$ en février 2020 (correspondant à un temps d'épuration de $455,8 \pm 162,8$ j). Entre juin et novembre 2020, seul le phytoplancton contribuait à son épuration à la suite des flux sortants de SRP en provenance du sédiment à cette période, avec des temps d'épuration minimale de 0,2 j.

ii. Genouillé

La contribution du sédiment pour l'abattement du DIN semblait plus ponctuelle à Genouillé, avec des contributions de $75,0 \pm 6,7\%$ et $69,6 \pm 5,2\%$ respectivement en mai 2020 et janvier 2021, en lien avec les pulses de NO_3^- dans la colonne d'eau (cf Chapitre 3 et 4). Ceci correspondait à des temps supérieurs à $216,5 \pm 27,4$ j pour l'épuration totale de l'azote. En dehors de ces deux mois, le phytoplancton était le principal épurateur de l'azote total, avec des temps d'épuration compris entre $443,8 \pm 66,5$ j (février 2020) et 0,4 j (octobre 2020).

La contribution sédimentaire pour l'épuration du phosphate était maximale en février 2020, avec $5,4 \pm 5,4\%$, correspondant à un temps d'épuration de 202,4j. Sur le reste du suivi, cette contribution était $< 2\%$ (contribution nulle en juin et août 2020). Le phytoplancton était ainsi le contributeur principal pour l'épuration du phosphate au cours du suivi, avec des temps d'épuration compris entre $106,5 \pm 20,0$ j (janvier 2021) et moins d'un jour (octobre, novembre 2020 et avril 2021).

2.1.2. Marais salé (L'Houmeau)

i. Suivi mensuel

Le suivi mensuel à L'Houmeau indiquait une contribution inférieure $< 1\%$ du compartiment sédimentaire pour l'épuration de l'azote dissous. L'épuration du phosphate était également réalisée principalement par le phytoplancton à plus de 98%, avec des temps d'épuration compris entre $94,97 \pm 24,9$ j et $16,35 \pm 1,6$ j respectivement en février et avril 2021. Il peut toutefois être noté la contribution du compartiment sédimentaire à près de 15% pour son épuration en août 2021, avec un temps d'épuration de $222,8 \pm 49,2$ j. Ceci pouvant être expliqué par la

présence de phytobenthos à cette période, consommant du phosphate en provenance du sédiment et causant ainsi un flux de phosphates entrant dans le sédiment (cf Chapitre 6).

ii. Suivis hebdomadaires

L'épuration de l'azote total dissous était réalisée à plus de 99% par le phytoplancton dans les deux suivis, avec, lors du suivi de printemps, des temps d'épuration compris entre $1,2 \pm 0,4$ j (Spring S3) et $7,0 \pm 1,3$ j (Spring S4). Lors du suivi de septembre, ces temps d'épuration étaient inférieurs à un jour.

Si l'épuration du phosphate était également largement réalisée par le phytoplancton, le suivi de printemps semblait laisser apparaître une contribution sédimentaire légèrement supérieure, aux alentours de 2% en moyenne (temps d'épuration $> 456,0 \pm 72,2$ j, Spring S3) contre moins de 1% en septembre (avec des temps d'épurations minimaux calculés aux alentours de 46 j en Sep S3 et Sep S4). Concernant la contribution phytoplanctonique, les temps d'épuration étaient compris entre $10,8 \pm 3,4$ j (Spring S3) et $56,4 \pm 30,7$ j (Spring S4) lors du suivi de printemps et entre environ 5 jours (Sep S1 et Sep S4) et moins d'un jour (Sep S2 et Sep S3) lors du suivi de septembre.

Tableau 7. 1. Contribution du compartiment sédimentaire (sed) et phytoplanctonique (phyto) pour l'épuration en N et P (jour et %) lors des suivis mensuels de Marans (2020-2021), Genouillé (2020-2021) et L'Houmeau (2021) et des suivis hebdomadaires de L'Houmeau (printemps : Spring S₁→4, septembre : Sep S₁→4).

		épuration N				épuration P			
		jour		%		jour		%	
		sed ± sd	phyto ± sd	sed	phyto ± sd	sed ± sd	phyto ± sd	sed	phyto ± sd
Marans 2020-2021	Feb	294,9 ± 25,7	8001,1 ± 377,3	96,4	3,6 ± 0,4	455,8 ± 162,8	409,8 ± 19,3	50,8	49,2 ± 8,3
	Apr	351,2 ± 87,2	350,4 ± 15,7	51,3	48,7 ± 6,8	9,1 ± 3,2	0,9 ± 0,0	11,4	88,6 ± 3,8
	May	224,1 ± 42,6	2853,9 ± 595,2	92,1	7,9 ± 2,1	1734,9 ± 574,8	417,2 ± 87,0	24,1	75,9 ± 9,9
	Jul	2596,6 ± 1730,2	134,1 ± 12,5	5,3	94,7 ± 4,1	NA ± NA	2,0 ± 0,2	0,0	100,0 ± 0,0
	Aug	55,4 ± NA	0,6 ± 0,1	0,4	99,6 ± 0,4	NA ± NA	1,4 ± 0,2	0,0	100,0 ± 0,0
	Oct	NA ± NA	0,1 ± 0,0	0,0	100,0 ± 0,0	NA ± NA	0,2 ± 0,0	0,0	100,0 ± 0,0
	Nov	306,9 ± 152,4	9228,1 ± 1268,6	64,1	35,9 ± 32,1	NA ± NA	284,7 ± 39,1	0,0	100,0 ± 0,0
	Jan21	250,1 ± 70,8	5634,9 ± 1653,9	94,0	6,0 ± 3,5	1021,0 ± NA	168,8 ± 49,5	6,5	93,5 ± 6,5
	Apr21	2302,6 ± 2054,9	87,2 ± 7,1	24,0	76,0 ± 15,1	15,7 ± NA	0,3 ± 0,0	0,7	99,3 ± 0,7
Genouillé 2020-2021	Feb	NA ± NA	443,8 ± 66,5	0,0	100,0 ± 0,0	202,4 ± NA	30,1 ± 4,5	5,4	94,6 ± 5,4
	Apr	2649,0 ± NA	108,0 ± 2,3	1,4	98,6 ± 1,4	110,1 ± NA	1,1 ± 0,0	0,4	99,7 ± 0,3
	May	319,5 ± 91,4	949,2 ± 72,5	75,0	25,0 ± 6,7	1307,4 ± NA	58,7 ± 4,5	1,6	98,4 ± 1,6
	Jul	NA ± NA	6,4 ± 0,5	0,0	100,0 ± 0,0	NA ± NA	1,7 ± 0,1	0,0	100,0 ± 0,0
	Aug	NA ± NA	43,5 ± 3,3	0,0	100,0 ± 0,0	NA ± NA	2,1 ± 0,2	0,0	100,0 ± 0,0
	Oct	68,2 ± NA	0,4 ± 0,0	0,2	99,8 ± 0,2	13,0 ± 3,9	0,0 ± 0,0	0,2	99,8 ± 0,1
	Nov	NA ± NA	83,1 ± 2,4	0,0	100,0 ± 0,0	30,1 ± 6,8	0,3 ± 0,0	1,1	98,9 ± 0,3
	Jan21	216,5 ± 27,4	517,0 ± 97,3	69,6	30,4 ± 5,2	9021,8 ± 2464,3	106,5 ± 20,0	0,9	99,2 ± 0,4
Apr21	NA ± NA	40,6 ± 6,2	0,0	100,0 ± 0,0	14,5 ± 8,0	0,2 ± 0,0	1,7	98,3 ± 0,5	
L'Houmeau 2021	Feb	27669,8 ± NA	123,6 ± 32,5	0,1	99,9 ± 0,2	3403,0 ± NA	95,0 ± 24,9	0,7	99,3 ± 0,7
	Apr	1259,1 ± 54,0	18,1 ± 1,8	0,9	99,2 ± 0,7	NA ± NA	16,4 ± 1,6	0,0	100,0 ± 0,0
	May	NA ± NA	7,0 ± 1,3	0,0	100,0 ± 0,0	689,1 ± 109,1	21,4 ± 3,8	1,9	98,1 ± 1,0
	Jul	3144,8 ± NA	31,0 ± 7,5	0,5	99,5 ± 0,8	1556,7 ± NA	86,5 ± 20,9	1,4	98,6 ± 1,4
	Aug	3970,8 ± 2869,0	4,6 ± 1,0	0,3	99,7 ± 0,2	222,8 ± 49,2	38,9 ± 8,4	14,9	85,1 ± 1,6
	Oct	1941,1 ± 363,6	16,8 ± 2,3	0,6	99,5 ± 0,3	473,2 ± NA	37,3 ± 5,2	1,8	98,2 ± 1,8
L'Houmeau 2021 (hebdo)	SpringS1	NA ± NA	7,0 ± 1,3	0,0	100,0 ± 0,0	689,1 ± 109,1	21,4 ± 3,8	1,9	98,1 ± 1,0
	SpringS2	NA ± NA	3,0 ± 0,2	0,0	100,0 ± 0,0	537,3 ± 120,3	26,6 ± 1,5	3,3	96,7 ± 1,7
	SpringS3	NA ± NA	1,2 ± 0,4	0,0	100,0 ± 0,0	456,0 ± 72,2	10,8 ± 3,4	1,1	98,9 ± 0,6
	SpringS4	NA ± NA	7,1 ± 3,9	0,0	100,0 ± 0,0	777,1 ± 123,0	56,4 ± 30,7	2,1	97,9 ± 1,9
	SepS1	164,9 ± 30,9	0,4 ± 0,1	0,2	99,8 ± 0,2	289,4 ± NA	5,7 ± 0,9	0,8	99,2 ± 1,4
	SepS2	377,1 ± 70,7	0,5 ± 0,1	0,1	99,9 ± 0,0	46,9 ± NA	0,5 ± 0,1	0,4	99,6 ± 0,4
	SepS3	140,8 ± 26,4	0,1 ± 0,0	0,0	100,0 ± 0,0	45,1 ± NA	0,2 ± 0,0	0,2	99,8 ± 0,2
	SepS4	456,6 ± 85,5	0,7 ± 0,1	0,1	99,9 ± 0,1	333,5 ± NA	4,9 ± 0,5	0,4	99,6 ± 0,4

2.2. Epuration indirecte des nutriments : contribution du compartiment sédimentaire pour la production primaire phytoplanctonique

Le sédiment, en tant que source de nutriments, peut contribuer à l'apport de nutriments pour la colonne d'eau et ainsi supporter la production primaire phytoplanctonique (dépendant de l'intensité des flux à l'interface eau-sédiment). Il est parlé ici de contribution indirecte du sédiment pour l'épuration de la colonne d'eau, en favorisant indirectement le développement du phytoplancton. Dans cette partie, il est question de quantifier cette contribution dans

différentes typologies de marais afin de mieux connaître les enjeux du compartiment sédimentaire pour la production primaire phytoplanctonique. Les résultats de cette partie sont présentés en Tableau 7.2.

2.2.1. Marais doux

i. Marans

A Marans, l'azote dissous provenant du sédiment semblait contribuer à la production primaire entre juillet et novembre 2020, jusqu'à $27,6 \pm 27,6\%$ en novembre. Ceci était principalement dû aux flux sortants de ΣNH_3 . Le phosphate provenant du sédiment semblait contribuer de façon significative à la production primaire entre juillet 2020 et janvier 2021. Cette contribution était maximale en juillet, août et novembre avec respectivement des contributions de $64,8 \pm 32,2\%$, $40,8 \pm 11,4\%$ et $523,9 \pm 382,0\%$.

ii. Genouillé

A Genouillé, la contribution des flux d'azote dissous pour la production primaire était maximale en février 2020, avec une contribution de $26,9 \pm 8,0\%$. La contribution du compartiment sédimentaire pour la production en P primaire, s'est principalement déroulé sur la première moitié du suivi, soit entre février et août 2020. Cette contribution variait entre $2,9 \pm 2,0\%$ et $14,4 \pm 4,7\%$ respectivement en août et juillet 2020.

2.2.2. Marais salé (L'Houmeau)

i. Suivi mensuel

Entre février et octobre 2021, pas de réelles tendances temporelles dans la contribution du compartiment sédimentaire pour la consommation d'azote inorganique dissous par la production primaire n'a été observée. Cette contribution était maximale en février mais, avec respectivement une contribution de $4,6 \pm 3,9\%$ et $10,0 \pm 2,0\%$. La contribution benthique en phosphore pour la production primaire semblait maximale en période estivale et automnale, en lien avec les processus de remobilisation de phosphates dans le sédiment (cf Chapitre 6). Elle a pu atteindre $35,0 \pm 27,9\%$ et $61,5 \pm 31,3\%$ respectivement en juillet et octobre 2021. Pas de remobilisation benthique observée en août, probablement à cause de l'activité phytobenthique transformant le sédiment en puits de phosphore (cf Chapitre 6).

ii. Suivis hebdomadaires

La contribution des flux benthiques en azote dissous pour la production en N primaire fluctuait au cours du suivi hebdomadaire de printemps, en raison des fluctuations de la demande phytoplanctonique (données de productions). Cette contribution fluctuait entre $7,0 \pm 2,5\%$ et $17,0 \pm 3,5\%$ respectivement en Spring S2 et Spring S3. Elle était nulle lors du suivi de septembre.

La contribution du compartiment sédimentaire en P pour la production primaire fluctuait entre $1,7 \pm 1,7\%$ (Spring S1) et $2,9 \pm 2,9\%$ (Spring S2) lors du suivi de printemps. Au cours du suivi de septembre, malgré la demande phytoplanctonique plus forte, la contribution du compartiment sédimentaire fluctuait entre $4,1 \pm 3,6\%$ (Sep S3) et $15,2 \pm 7,7\%$ (Sep S1). Ceci témoigne de l'importante remobilisation benthique de P à cette période.

Tableau 7. 2. Contribution du compartiment sédimentaire (sed) pour la production en N et P primaire phytoplanctonique (phyto) lors des suivis mensuels de Marans (2020-2021), Genouillé (2020-2021) et L’Houmeau (2021) et des suivis hebdomadaires de L’Houmeau (printemps : Spring S_{1→4}, septembre : Sep S_{1→4}).

		Contribution sed pour production phyto (%)	
		N ± sd	P ± sd
Marans 2020-2021	Feb	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	Apr	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	May	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	Jul	3,5 ± 3,5	64,8 ± 32,2
	Aug	3,8 ± 3,2	40,8 ± 11,4
	Oct	1,7 ± 0,9	3,4 ± 0,9
	Nov	27,6 ± 27,6	523,9 ± 382,8
	Jan21	0,0 ± 0,0	9,3 ± 5,1
	Apr21	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,2
Genouillé 2020-2021	Feb	26,9 ± 8,0	10,8 ± 7,8
	Apr	1,7 ± 1,5	5,8 ± 5,0
	May	0,0 ± 0,0	11,7 ± 9,0
	Jul	7,5 ± 3,0	14,4 ± 4,7
	Aug	10,6 ± 3,3	2,9 ± 2,3
	Oct	3,0 ± 2,1	0,1 ± 0,1
	Nov	11,4 ± 7,6	0,0 ± 0,0
	Jan21	0,0 ± 0,0	0,6 ± 0,6
	Apr21	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,0
L'Houmeau 2021	Feb	4,6 ± 3,9	0,9 ± 0,6
	Apr	0,9 ± 0,9	2,0 ± 0,2
	May	10,0 ± 2,0	1,7 ± 1,7
	Jul	1,8 ± 0,9	35,0 ± 27,8
	Aug	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	Oct	0,2 ± 0,2	61,5 ± 31,3
L'Houmeau 2021 (hebdo)	SpringS1	10,0 ± 2,0	1,7 ± 1,7
	SpringS2	17,0 ± 3,5	2,9 ± 2,9
	SpringS3	7,0 ± 2,5	1,2 ± 1,2
	SpringS4	14,1 ± 2,9	2,4 ± 2,4
	SepS1	0,0 ± 0,0	15,2 ± 7,7
	SepS2	0,0 ± 0,0	8,6 ± 4,4
	SepS3	0,0 ± 0,0	4,1 ± 3,6
	SepS4	0,0 ± 0,1	11,7 ± 5,9

2.3. Contribution du compartiment sédimentaire pour l'apport brut de nutriments : application en système fermé (le marais de L'Houmeau)

Les suivis hebdomadaires menés sur le marais salé de L'Houmeau ont permis de suivre la dynamique des nutriments (cf Chapitre 6) au sein d'un système fermé, i.e. sans apport ni export d'eau par le chenal, et d'estimer la contribution brute (sans prélèvement biologique), d'une semaine sur l'autre, du compartiment sédimentaire pour l'apport en nutriments dans le bassin. Cette contribution a été estimée pour différents volumes de colonne d'eau (144 m^3 : condition initiale de remplissage du bassin, et 90 m^3 : volume potentiel en fin de suivi hebdomadaire). Les résultats de cette partie sont présentés en Tableau 7.3.

2.3.1. Suivi hebdomadaire de printemps

En moyenne, en bassin de 144 m^3 , la contribution sédimentaire pour l'approvisionnement en azote totale était comprise entre $13,7 \pm 3,0\%$ (Spring S1) et $77,7 \pm 28,2\%$ (Spring S3), contre $21,9 \pm 4,9\%$ (Spring S1) et $124,3 \pm 45,0\%$ (Spring S3) en bassin de 90 m^3 . Le ΣNH_3 représentait le principal apport, avec des apports maximaux (Spring S3) de $138,6 \pm 50,4\%$ et $221,8 \pm 80,6\%$ respectivement en bassin de 144 m^3 et 90 m^3 .

A cette période, la contribution sédimentaire pour l'apport brut de phosphate ne dépassait pas les 2%.

2.3.2. Suivi hebdomadaire de septembre

En moyenne, la contribution sédimentaire pour l'approvisionnement en azote totale ne dépassait pas les 2%. L'apport en NO_2^- semblait la principale source d'azote pour la colonne d'eau. Ses flux pouvaient contribuer jusqu'à 17,6 et 28,2% (en Sep S3) des quantités totales dans le bassin de 144 m^3 et 90 m^3 respectivement.

Au cours du suivi, le compartiment sédimentaire contribuait entre $23,1 \pm 11,9\%$ (Sep S4) et $186,0 \pm 111,7\%$ (Sep S3) aux quantités de phosphate dans le bassin de 144 m^3 . En bassin de 90 m^3 , cette contribution variait entre $36,9 \pm 19,0\%$ (Sep S4) et $297,5 \pm 178,8\%$ (Sep S3). Les plus fortes contributions en Sep S2 et Sep S3 témoignent des quantités en phosphates faibles dans le bassin, dû au bloom phytoplanctonique.

Tableau 7. 3. Contribution sédimentaire pour le réapprovisionnement en nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), ammonium (ΣNH_3), phosphate (SRP) et azote total (N_{tot}) du bassin de l’Houmeau lors des suivis hebdomadaires de printemps (Spring $\text{S}_{1 \rightarrow 4}$) et septembre (Sep $\text{S}_{1 \rightarrow 4}$), pour deux volumes d’eau (Vol. eau) différents (144 et 90 m^3).

Vol. eau		Contribution du sédiment pour la quantité de nutriments dans le bassin (%)				
		$\text{NO}_3^- \pm \text{sd}$	$\text{NO}_2^- \pm \text{sd}$	$\Sigma\text{NH}_3 \pm \text{sd}$	SRP $\pm \text{sd}$	$\text{N}_{\text{tot}} \pm \text{sd}$
144 m^3	SpringS1	1,1 \pm 1,1	0,0 \pm 0,0	30,9 \pm 6,5	0,7 \pm 0,7	13,7 \pm 3,0
	SpringS2	2,8 \pm 2,8	0,0 \pm 0,0	76,2 \pm 1,9	0,8 \pm 0,8	53,4 \pm 5,3
	SpringS3	17,0 \pm 17,0	0,0 \pm 0,0	138,6 \pm 50,4	1,1 \pm 1,1	77,7 \pm 28,2
	SpringS4	3,7 \pm 3,7	0,0 \pm 0,0	46,2 \pm 10,1	0,6 \pm 0,6	31,0 \pm 6,3
	SepS1	0,0 \pm 0,0	15,3 \pm 15,2	6,1 \pm 4,2	24,8 \pm 12,8	0,6 \pm 0,6
	SepS2	0,0 \pm 0,0	13,1 \pm 12,9	8,3 \pm 6,3	138,7 \pm 73,8	1,2 \pm 1,2
	SepS3	0,0 \pm 0,0	17,6 \pm 17,6	5,8 \pm 3,8	186,0 \pm 111,7	0,7 \pm 0,7
	SepS4	0,0 \pm 0,0	7,8 \pm 7,7	2,1 \pm 1,7	23,1 \pm 11,9	0,5 \pm 0,5
90 m^3	SpringS1	1,7 \pm 1,7	0,0 \pm 0,0	49,4 \pm 10,3	1,2 \pm 1,2	21,9 \pm 4,9
	SpringS2	4,5 \pm 4,5	0,0 \pm 0,0	121,9 \pm 3,0	1,3 \pm 1,3	85,5 \pm 8,5
	SpringS3	27,2 \pm 27,2	0,0 \pm 0,0	221,8 \pm 80,6	1,8 \pm 1,8	124,3 \pm 45,0
	SpringS4	5,9 \pm 5,9	0,0 \pm 0,0	74,0 \pm 16,2	1,0 \pm 1,0	49,6 \pm 10,0
	SepS1	0,0 \pm 0,0	24,5 \pm 24,3	9,8 \pm 6,7	39,6 \pm 20,4	1,0 \pm 1,0
	SepS2	0,0 \pm 0,0	21,0 \pm 20,7	13,3 \pm 10,1	221,9 \pm 118,1	1,9 \pm 1,9
	SepS3	0,0 \pm 0,0	28,2 \pm 28,1	9,2 \pm 6,0	297,5 \pm 178,8	1,1 \pm 1,1
	SepS4	0,0 \pm 0,0	12,4 \pm 12,3	3,4 \pm 2,8	36,9 \pm 19,0	0,8 \pm 0,8

3. Discussion

3.1. Contribution du compartiment sédimentaire et phytoplanctonique pour l’épuration en nutriments

Les flux de nutriments dédiés à la production phytoplanctonique primaire (en N et P) excèdent, la plupart du temps, les taux de pénétration des nutriments dans le sédiment, notamment en période de blooms (entre juin et novembre en marais doux) (Moncelon et al., 2022). A ces périodes, la contribution du sédiment par rapport au celle du phytoplancton pour l’épuration du système est alors insignifiante.

Cependant, des contributions sédimentaires égales ou supérieures à celle du phytoplancton (pouvant dépasser les 90%) pour l’épuration de N ont été calculées en marais doux, de manière saisonnière (période hivernale, début de printemps à Marans) ou ponctuelle (mai 2020, janvier 2021 à Genouillé). Ces importantes contributions sont à mettre en lien avec les périodes de

pulses de NO_3^- dans le milieu, issu du lessivage des sols en bassin largement impacté par l'agriculture (Moncelon et al., 2021, 2022). Ces forts apports de nitrates favorisent l'apparition des processus de dénitrification dans les couches superficielles de sédiment, et ainsi à l'élimination de l'azote dans les eaux sus-jacentes (Moncelon et al., 2021, 2022, Chapitre 5). Le processus de dénitrification s'est avéré significatif pour l'abattement de l'azote en zones estuariennes, en atténuant les apports d'azote en zone côtière de près de 35% au printemps (Bartoli et al., 2021) et jusqu'à 50% en été (Khalil et al., 2018). Dans ces travaux, le développement de communautés (micro)phytobenthiques pourrait avoir pour conséquence de faire accroître l'efficacité du sédiment comme puits de nitrate. Ceci a semblé être mis en évidence à L'Houmeau, où les flux entrants de NO_3^- d'octobre étaient plus intenses qu'en période hivernale et printanière malgré des concentrations en NO_3^- (en octobre) dans l'eau de surface plus faibles (cf Chapitre 6). Il a pu en effet être montré en milieu estuarien (vasière intertidale) que la présence de microphytobenthos pouvait accroître fortement les processus de dénitrification par l'apport de MO labile (Laverman et al., 2021 ; Morelle et al., 2022) et ainsi favoriser l'épuration de la colonne d'eau. Il a également été constaté que le sédiment était un puits de phosphate pour le marais salé d'Houmeau en août, ce malgré la forte remobilisation de phosphate dans le sédiment. Ce paradoxe apparent a été expliqué par l'utilisation du phosphore dissous benthique et pélagique par le phytobenthos (dont le développement a été suggéré sur la base des données de chlorophylle-a, cf Chapitre 6). En ce sens, la remobilisation diagenétique de nutriments peut tout de même favoriser l'épuration de la colonne d'eau en supportant la production primaire benthique. Il peut également être noté que de récents travaux évoquent l'importance des blooms phytoplanctoniques pour le dépôt de MO labile en système macro-tidal et la génération d'ammonium pour la colonne d'eau par minéralisation aérobie à l'interface eau-sédiment (Ratmaya et al., 2022), ce qui va à l'encontre des processus épuratoires de l'azote. Ce constat n'a pu être établie ni lors du suivi en marais salé, le suivi géochimique s'étant arrêté que peu de temps après la période de bloom la plus intense (fin septembre), ni en marais doux où l'hydrodynamisme a peut-être limiter la sédimentation au niveau de la zone étudiée.

Selon les flux à l'interface eau-sédiment, le compartiment sédimentaire pourrait être puits de phosphate en période hivernale, avec des contributions pouvant égaler celle du phytoplancton (Février 2020 à Marans, Tableau 7.1). Ceci est à mettre en lien avec l'inhibition des processus de remobilisation du phosphate dans le sédiment causé par la présence de NO_3^- (Moncelon et al., 2021, Moncelon et al., in prep (Chapitre 5)). Cette inhibition pourrait ainsi favoriser la diffusion du phosphate dans le compartiment sédimentaire, en favorisant sa fixation sur les

oxydes de fer au niveau de l'interface eau-sédiment (génération d'un gradient diffusif négatif). Cependant ces considérations sont à prendre avec précaution. En effet, le phosphate pélagique pourrait s'adsorber aux particules en suspension avant même d'atteindre le sédiment.

3.2. Contribution sédimentaire pour la production phytoplanctonique

Si les processus d'épuration directe (production primaire et flux à l'interface eau-sédiment) donnent un aperçu général des moyens d'élimination des nutriments du milieu, le compartiment sédimentaire peut également fournir des nutriments essentiels pour le développement des producteurs primaires et ainsi contribuer à une épuration indirecte de la colonne d'eau (Nixon et al., 1976 ; Callender et Hammond, 1982). L'importance de ce phénomène a été montré dépendant des périodes de l'année (Fisher et al., 1982 ; Koop et al., 1990 ; Cowan et Boynton, 1996). La remobilisation de nutriments limitants dans le compartiment sédimentaire a d'ailleurs été suggérée comme pouvant être le facteur déclencheur pour l'apparition des blooms phytoplanctoniques en marais doux (Moncelon et al., 2021, 2022). En début d'été à Marans, la demande en P pour la production phytoplanctonique pouvait, selon les calculs, être comblée en moyenne à plus de 60% par les apports sédimentaires, et à plus de 14% à Genouillé (Tableau 7.2). En marais salé (site de L'Houmeau), cette contribution en P pouvait dépasser les 30% et 60% en moyenne respectivement en été et en automne. La contribution en N sédimentaire pour la production primaire était régulièrement supérieure à 10% en hiver (Marans, Genouillé) au printemps (L'Houmeau) et en été (Genouillé).

A titre de comparaison, il a été montré que la régénération benthique de nutriments pouvait fournir en moyenne 7,5% et 4% de la production primaire en N et P respectivement dans des systèmes estuariens eutrophes et peu profonds (< 2 m) (Mortazavi et al., 2012). D'autres travaux en milieu estuarien ont montré que la libération d'azote inorganique par les sédiments pouvait fournir 22% (Trimmer et al., 1998) et de 30 à plus de 100 % (Blackburn et Henriksen, 1983) de l'azote nécessaire pour soutenir la production primaire. Les résultats obtenus dans ces travaux de thèse placent la contribution sédimentaire pour la production primaire phytoplanctonique dans des gammes égales voir supérieures à ce qui a pu être observé en système estuarien. Si cette contribution sédimentaire est davantage considérée en milieu peu profond, elle a été supposée en milieu plus profond comme en mer, où il a été estimé qu'environ 10 à 20 % des nutriments nécessaires à la production primaire provenaient des sédiments (Sun et al., 2021).

Il a de plus été montré que le sédiment pouvait fournir, ponctuellement (Novembre 2020 à Marans), en moyenne plus de 500% de P nécessaire à la production phytoplanctonique. Ces fortes contributions sont à mettre en lien avec la chute du phytoplancton dans le milieu à cette période (Moncelon et al., 2022). En effet, il est important de considérer la contribution sédimentaire par rapport à la période de bloom phytoplanctonique. Des travaux en baie de San Francisco ont montré que les flux de nutriments ont représenté environ 16 et 9% des besoins en P et N nécessaires à la production primaire durant les épisodes de bloom et environ 15 et 50% avant et après la période de bloom (Grenz et al., 2000).

Les contributions sédimentaires pour la mise à disposition de nutriments pour la production primaire peuvent parfois dépasser les 100%, comme mentionné ci-dessus (Blackburn et Henriksen, 1983). En absence d'autres processus de fixation des nutriments, une accumulation de nutriments dans la colonne d'eau pourrait alors avoir lieu. Une légère augmentation de phosphate a été observé dans la colonne d'eau entre octobre et novembre 2020 à Marans (Moncelon et al., 2022). Cette augmentation pouvait être mise en lien avec les fortes contributions du P sédimentaire à cette période, dépassant largement la demande de la production primaire à Marans en novembre (>500%).

Il semblerait qu'il puisse tout de même y avoir de l'accumulation de nutriments même si la contribution sédimentaire n'excède pas la demande phytoplanctonique. Lors du suivi hebdomadaire de septembre à L'Houmeau (cf Chapitre 6), les flux de phosphate sédimentaires pouvaient contribuer en moyenne jusqu'à 37% des quantités en P dans le bassin en S4, en fin de bloom, alors qu'ils représentaient en moyenne seulement 11,7% de la demande phytoplanctonique à cette période. Les processus de régénérations de nutriments dans la colonne d'eau peuvent en effet fortement contribuer à la production primaire phytoplanctonique en baie fermée (Roche, 1983), en lac (Axler et al., 1981 ; Dodds et al., 1991 ; Sterner et al., 1995 ; Vanni, 2002) ou environnement marin (Harison, 1980 ; Clark et al., 2016). Il a été montré qu'en baie fermée l'ammonium régénéré pouvait contribuer à 36% de la production primaire phytoplanctonique en N (Roche, 1983) et jusqu'à 80% en milieu océanique (Harrison, 1980). En milieu lacustre, la régénération de P via les excréctions zooplanctoniques pouvait contribuer entre 4 et 58% de la demande phytoplanctonique (Vanni, 2002).

Inversement, la contribution sédimentaire en nutriments peut dépasser les quantités réellement observées dans le bassin comme cela a pu être le cas lors des suivis hebdomadaires de printemps pour l'ammonium (Spring S2 et Spring S3) et de septembre pour le phosphate (Sep S2 et Sep S3). Ceci est à mettre en lien avec la fixation de ces nutriments par le phytoplancton en période de bloom (notamment en septembre), non pris en compte dans ces calculs. Cette fixation génère

de faibles concentrations en nutriments dans la colonne d'eau, rendant cette dernière davantage soumise à la contribution sédimentaire. Ceci soulève la question de la vitesse de prélèvement des nutriments, par le phytoplancton, mis à disposition par le sédiment.

3.3. Temps d'épuration

Les temps d'épuration des nutriments donnent un indice sur l'efficacité des processus épuratoires des systèmes aquatiques étudiés. Dans le cadre de ce travail, ces temps varient de plusieurs milliers de jours à moins d'un jour. Ils dépendent à la fois des quantités de nutriments mesurées à un instant donné, et à l'intensité des flux (production et flux à l'interface sédiment-eau).

Lorsque la contribution sédimentaire pour l'épuration des nutriments (N et P) est la plus importante, i. e. est égale ou même excède celle du phytoplancton, les temps calculés pour l'épuration totale de ces nutriments restent élevés, dépassant systématiquement les 200 jours. Ces observations étaient identifiées en hiver et au début du printemps, en dehors des périodes de blooms phytoplanctoniques. La capacité épuratoire des masses d'eau à ces périodes dépend alors du facteur limitant entre le temps de résidence de l'eau dans le système et la durée entre la période susdite et l'apparition des blooms. En effet, en période hivernale, il peut être supposé un temps de résidence relativement faible en relation avec la gestion du réseau hydraulique et le drainage des canaux face aux importants apports d'eau. Ainsi, la fonction épuratrice du marais sera minimale, avec un apport maximal de nutriments en zone côtière. Il a d'ailleurs été montré que le ruissellement annuel expliquait plus de 90% de l'atténuation de N à l'échelle des bassins versants anthropisés du Nord-Ouest de la France (Frei et al., 2020). Inversement en période estivale, où la gestion hydraulique dans les marais tend à maintenir les masses d'eau au sein du système endigué, la fréquence d'apparition des blooms conditionnera l'épuration maximale des masses d'eau, et limitera l'export de nutriments en zone côtière.

Un autre facteur hydraulique important pour l'optimisation des capacités épuratrices des marais est la régulation des niveaux d'eau. Les suivis hebdomadaires en système fermé à L'Houmeau ont estimé à 60% l'augmentation de la contribution sédimentaire pour l'apport de nutriments à l'échelle du bassin, à la suite du processus d'évaporation. Ceci peut par exemple représenter un apport supplémentaire de 14% en phosphate en provenance du sédiment hors période de bloom (Sep S4), ce qui pourrait présenter des conséquences importantes sur les risques

d'eutrophisation dans ce genre de système. Ceci est à mettre en relation avec les shifts de limitation en nutriments dans le système (cf Chapitre 6).

3.4. Autres acteurs contribuant à l'épuration des nutriments

Ces travaux se sont attardés uniquement sur la contribution phytoplanctonique (via la consommation saisonnière des nutriments) et sédimentaire (au travers les flux à l'interface eau-sédiment) pour aborder la capacité épuratrice et le réapprovisionnement en nutriments de la colonne d'eau. Cependant d'autres processus biologiques y participent en faisant intervenir divers mécanismes, tels que la consommation de nutriments par les macrophytes aquatiques, le microphytobenthos, le biofouling sur les substrats de feuillage ou encore le simple écoulement des masses d'eau (cf ci-dessus) (Taguchi et Nakata, 2009).

De plus, les processus de sorption du phosphore sur la matière particulaire en suspension (MES) peuvent contribuer au stockage de P et ainsi limiter sa biodisponibilité dans la colonne d'eau. S'il a été montré la dominance du phosphore total dissous en rivière, la fraction particulaire peut être la fraction dominante ($74 \pm 11\%$) dans les lacs (Ji et al., 2022). La MES peut agir comme source ou puits de P par adsorption/désorption et ainsi réguler l'abondance, la biodisponibilité et le cycle biogéochimique du P dans les environnements d'eau douce (Cyr et al., 2009).

Inversement, il peut être noté que la remise en suspension des nutriments dissous et des particules inorganiques et organiques, y compris les kystes au repos, influencent la production pélagique (Sondergaard et al., 1992 ; MacIntyre et Cullen, 1996 ; Marcus et Boero, 1998). Cette remise en suspension contribue ainsi à l'apport ou à l'épuration (indirecte) de nutriments dans le système, dépendant des temporalités de développement phytoplanctonique.

Toutes ces considérations représentent un enjeu majeur pour l'évaluation et la quantification réelle de la capacité épuratrice des marais et des systèmes aquatiques en général.

4. Conclusion et perspectives

La quantification de la capacité épuratrice des marais par les différents processus biogéochimiques est un enjeu majeur pour l'évaluation/limitation des risques d'eutrophisation en zone côtière. Il a été proposé dans ce chapitre une approche quantitative simplifiée des processus biogéochimiques impliqués dans les transferts de nutriments au sein de trois marais charentais fortement anthropisés. L'étude comparative de la contribution des flux benthiques à l'interface eau-sédiment et pélagiques via la production primaire phytoplanctonique a permis d'évaluer les facteurs forçant l'épuration et/ou l'apport en nutriments dans la colonne d'eau. Si le phytoplancton contribue à la grande majorité de l'épuration rapide de la colonne d'eau en période de bloom, le sédiment a pu s'avérer être puits et sources de nutriments de manière significative en période de transition (inter-bloom). Cependant, les temporalités de contribution des flux induits par les processus biogéochimiques pour l'épuration sont à mettre en contexte de la gestion hydraulique dans ces milieux. En effet, les temps de résidence de l'eau (avant exportation dans le domaine côtier) se sont certainement avérés limitant pour l'élimination des nutriments au sein des marais doux, notamment en période hivernale. De plus, la quantification de l'atténuation des nutriments à l'échelle des marais nécessite des données à plus long terme sur la chimie des eaux y transitant. La compréhension détaillée des caractéristiques écologiques contrôlant cette atténuation est restée nécessaire pour les efforts de protection ou de restauration de la qualité de l'eau dans les régions anthropisées.

Chapitre 8

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

1. Expertise scientifique

1.1. Types de suivis

Ces travaux de thèse ont permis d'étudier, de manière simultanée, la dynamique biogéochimique des compartiments aquatique (pélagique) et sédimentaire, dans 3 marais distincts par leur structure physique, la nature des pressions anthropiques adjacentes, la taille de leur bassin versant, ou encore la gestion du réseau hydraulique. Afin de répondre à la problématique initiale que sont les *mesures de la contribution du compartiment sédimentaire pour l'épuration en nutriments des masses d'eau dans différentes typologies de marais de Charente-Maritime*, l'objectif principal a été de mettre en évidence l'importance de la rétroaction de chaque compartiment (colonne d'eau et sédiment) sur leurs dynamiques biogéochimiques respectives. Entre 2019 et 2021, ces suivis ont permis d'explorer différentes saisonnalités dans ce couplage, parfois sur des cycles annuels complets.

1.2. Impact du sédiment en tant que source de nutriments pour la colonne d'eau

La rétroaction du compartiment sédimentaire sur la colonne d'eau a été mise en évidence via l'apport de nutriments essentiels pour la production primaire phytoplanctonique. Cet apport a été supposé comme l'un des précurseurs de l'apparition des blooms phytoplanctoniques en marais doux. Ces travaux se sont notamment intéressés à la mobilisation anaérobie du phosphore, nutriment limitant en marais doux, mais également en marais salé, de manière plus partielle. Sa mobilisation a été mise en lien étroit avec les temporalités des successions diagenétiques, et plus particulièrement avec les processus de respiration des oxydes métalliques, tant en milieu doux que salé. Il a été mis en évidence l'importance du couplage fer-phosphore dans ces temporalités de mobilisation et a questionné sur l'origine minérale et/ou organique du phosphore mobilisé.

De plus, il a été montré que la mobilisation de nutriments depuis le compartiment sédimentaire a pu impacter la dynamique des éléments chimiques de la colonne d'eau. Ceci s'est par exemple retranscrit par un bouleversement des rapports de nutriments pélagiques, modifiant ainsi les

conditions de limitation en nutriments habituellement considérées pour la croissance phytoplanctonique. En marais salé, la limitation en azote s'est vue temporellement remplacée par une limitation en phosphore (en lien avec la temporalité de l'intensité des flux de phosphate en provenance du sédiment). Ceci peut s'avérer être un enjeu majeur pour la compréhension des dynamiques phytoplanctoniques, connues pour la rapidité de réponse face aux changements environnementaux et à la disponibilité en nutriments.

1.3. Une mobilisation en nutriments contrôlée par les apports en amont de la colonne d'eau

La mobilisation de phosphore, dépendant notamment des processus de minéralisation anaérobies de la matière organique dans le sédiment, s'est vue temporellement contrôlée par la qualité des eaux de surface. En effet, ces travaux ont mis en évidence le rôle prépondérant de l'apport de nitrates (témoins des activités agricoles) sur l'inhibition de certains processus diagenétiques. Le fort couplage entre les cycles de l'azote et du fer génère un phénomène contre intuitif d'inhibition de l'eutrophisation par un excès de nutriment. En promouvant les processus de dénitrification au sein de la colonne sédimentaire, les apports de nitrates ont semble-t-il inhibé la respiration des oxydes de fer supposée responsable de la mobilisation du phosphate. Ainsi, les processus d'élimination d'azote du système génèrent une inhibition de la libération de phosphate, rendant l'épuration en nutriment efficace à deux échelles. La notion d'énergie relative à ces processus biogéochimiques figure probablement parmi les facteurs clés pour le contrôle de leur temporalité. La non-limitation des accepteurs d'électrons (nitrate ou oxydes de fer) pourrait permettre de conditionner la prévalence de ces deux processus pour la minéralisation anaérobie de la matière organique. Les importants pulses de nitrates mis en évidence dans ces travaux, surtout en hiver et au printemps, reflètent l'inclusion des marais dans un paysage fortement anthropisé, dominé par les pratiques agricoles. Malgré les différentes typologies de marais étudiés, cette pollution diffuse semble avoir eu un impact à grande échelle, tant en milieu continental (Marans et Genouillé) que côtier (L'Houmeau). Cela témoigne de l'influence de tels bassins versants anthropisés sur les systèmes aquatiques y étant plus ou moins adjacents. Il en est d'une importance majeure de considérer l'ensemble du système hydrographique dont les eaux sont potentiellement impactées (par diverses activités) et déversées dans les systèmes de canaux étudiés, pour la compréhension de la dynamique des apports de polluants/nutriments. La distribution des apports en nitrate dans l'espace et le temps

semble être un enjeu considérable pour la compréhension de processus de minéralisation de la matière organique dans les sédiments, et par conséquent pour la mobilisation d'espèces chimiques d'intérêt.

1.4. Le sulfate, un acteur inattendu

Ces travaux ont mis en évidence le potentiel rôle des sulfates et des processus de minéralisation anaérobie associés (sulfatoréduction) pour la mobilisation du phosphate dans le compartiment sédimentaire et in fine sa biodisponibilité. Bien que généralement peu considéré en milieu aquatique continental, il a été mesuré des taux de consommation supérieurs au taux de production de métaux réduits, à savoir le fer et manganèse (témoins de la respiration des oxydes métalliques). Ceci met en lumière la potentielle importance de la sulfatoréduction pour les processus de minéralisation de la matière organique et la mobilisation de phosphate d'origine organique. Elle pourrait également avoir un impact sur la mobilisation de phosphore d'origine minérale, via les processus de complexation entre composés soufrés et ferreux. En effet, une telle complexation limiterait la présence du « rideau de fer » responsable du piégeage de phosphore dans le sédiment.

Inversement, la sulfatoréduction étant généralement considérée comme acteur majeur des processus de minéralisation en milieux marin et côtier, elle aurait du contrôler les processus de remobilisation du fer et donc celui des phosphates en marais salé. Cependant le suivi à l'Houmeau n'a pas mis en évidence de réactivité particulière du soufre dissous sur les profondeurs de sédiment échantillonnées. Cette absence de réactivité a permis de mettre en exergue la réduction des oxydes métalliques comme acteur principal de la minéralisation anaérobie de la matière organique et de la mobilisation du phosphate. Cette importante présence d'oxydes métalliques en surface aurait pu limiter la sulfatoréduction.

1.5. Le (micro)phytobenthos : un acteur peu étudié en marais doux

Rarement étudié en milieu doux, la mise en évidence du phytobenthos dans ces travaux de thèse a suggéré sa contribution dans le couplage benthos pelagos en tant qu'apport de pigments chlorophylliens pour la colonne d'eau et apport de matière organique labile pour le compartiment sédimentaire. Sa contribution à la production primaire pourrait être davantage

considérée, même dans les milieux supposément turbides comme les marais, afin d'établir un bilan épuratoire plus précis et une meilleure compréhension des cycles de nutriments dans ce genre de milieu. Davantage étudié en milieu marin côtier, la présence significative du microphytobenthos en marais salé confirme l'importance et sa considération pour l'étude intégrée du fonctionnement de ces systèmes. Dans ces travaux, son importance dans la régulation des flux de nutriments a été proposée dans la diminution des flux de phosphates à l'interface eau-sédiment notamment.

1.6. Quantification de l'épuration des marais

Les mesures de flux de nutriments à l'interface eau-sédiment et de production primaire phytoplanctonique ont permis d'établir des bilans sur la contribution des compartiments phytoplanctonique et sédimentaire pour l'épuration et/ou l'approvisionnement en nutriments de la colonne d'eau. Les calculs ont notamment mis en évidence l'importance de la contribution du phytoplancton pour l'épuration des nutriments en période de bloom et le compartiment sédimentaire en amont et aval de ces périodes, via les processus de dénitrification. Ces deux derniers points ont contribué à l'épuration directe des systèmes étudiés. Il a également été proposé la quantification de l'épuration indirecte du compartiment sédimentaire, via sa contribution au développement phytoplanctonique, en tant que source de nutriments essentiels. Cette contribution s'est vu être considérable hors période de bloom, participant même au réapprovisionnement de la colonne d'eau. Cette contribution était potentiellement masquée lors des blooms, à la suite du pompage rapide des nutriments par le phytoplancton. Ceci met en avant la vitesse d'assimilation comme paramètre déterminant les liens de causalité entre épuisement/apport de nutriments et développement du phytoplancton. Il a également pu être discuté de l'importance des processus de régénération en nutriments directement dans la colonne d'eau, malgré que les faibles hauteurs d'eau dans ce genre de systèmes favorisent une sédimentation rapide du matériel organique. Ces processus de régénération rapide ont probablement été motivés par des abondances mésozooplanctoniques élevées (excrétions, débris lié au broutage) et bactériennes supposées conséquentes.

L'épuration des nutriments dans ces systèmes anthropisés a également semblé fortement dépendre de la régulation des masses d'eau. En marais doux, l'ouverture des portes à la mer en période hivernale (non suivie dans ces travaux) permet une vidange du marais pour pallier au

surplus d'eau dans le système. Ceci a pour conséquence de transporter les masses d'eau en milieu côtier et a semblé, dans les marais doux étudiés, dicter l'élimination des nutriments à ces périodes. De plus, la régulation/variation des volumes d'eau dans ces systèmes a également semblé avoir son importance. En marais salé, la diminution des volumes d'eau a modifié l'inertie de la colonne d'eau vis-à-vis des processus sédimentaires et par conséquent des flux de nutriments à l'interface eau-sédiment. Ceci a permis d'exacerber la contribution sédimentaire pour l'approvisionnement en nutriments de la colonne d'eau, limitant ainsi le processus épuratoire du bassin.

2. Perspectives scientifiques

Cette partie vise à apporter des pistes exploratoires (non exhaustives), qui ont émergé au cours de cette thèse, afin de mieux comprendre la dynamique biogéochimique et les enjeux de ces milieux en termes de transfert de nutriments depuis le domaine continental vers le milieu côtier (mer, océan). Les exemples de questionnements qui suivent s'intègrent dans un paysage côtier très diversifié en termes de systèmes et de dépendances à l'eau (différentes typologies de marais, d'estuaires ou encore de vasières). L'enjeu n'est pas de les explorer indépendamment les uns des autres, mais bien de les considérer dans un continuum terre-mer, dicté par le transfert de masses d'eau (en partie) communes.

2.1. Facteurs de contrôle de mobilisation du phosphore

Un des premiers questionnements, directement appliqué à la problématique de départ (à savoir le contrôle de la mobilisation de nutriments en provenance du sédiment et son impact sur la dynamique biochimique de la colonne d'eau et les conséquences sur la production primaire), était de comprendre davantage les facteurs intervenants dans la mobilisation du phosphore. Ces travaux ont mis en évidence l'ubiquité des réactions primaires de la diagenèse précoce (de la respiration aérobie à la sulfatoréduction, selon la cascade métabolique proposée par Froelich (1979)), soulevant ainsi la question de la contribution de chaque processus pour la minéralisation de la matière organique. La mobilisation de nutriments qui en découle, dont les sources peuvent être d'origine organique ou minérale, est à mettre en lien avec l'intégrité des interactions entre cycles de l'azote, du fer, du phosphore et du soufre.

Concernant le phosphore, élément identifié comme d'intérêt à la fois dans les marais doux que salés, des expérimentations d'extractions fractionnées sur la matière en suspension et sur les sédiments pourraient apporter des informations quant à la quantité et à la qualité du stock brut de phosphore dans le système (phases prépondérantes, stabilité). Cela pourrait renseigner sur la part potentiellement affectée par les processus de minéralisation (et par conséquent potentiellement biodisponible) et/ou séquestrée dans le sédiment. De plus, l'identification minéralogique des sédiments (e. g. DRX) pourrait être complémentaire afin de discuter de la mobilisation de phosphore suite à la dissolution/précipitation de certaines minérales et discuter de l'enjeu des alcalinoterreux dans de telles problématiques.

2.2. Disponibilités en nutriments pour le phytoplancton

Comprendre les processus de mobilisation de nutriments dans les compartiments sédimentaire et pélagique, est un enjeu majeur pour la compréhension de la dynamique des producteurs primaires comme le phytoplancton. Cependant, les taux et proportions de prélèvement en nutriments peuvent être extrêmement variables et dépendent à la fois des facteurs environnementaux et de la composition spécifique des communautés phytoplanctoniques. La détermination spécifique des populations phytoplanctoniques (e. g. HPLC, taxonomie) des milieux étudiés, pourrait venir contourner les approximations établies via l'utilisation des ratios de Redfield pour l'assimilation de nutriments. Ainsi, cette détermination permettrait de connaître la demande spécifique en nutriments pour l'ensemble de la communauté phytoplanctonique du milieu étudié. L'impact de ces approximations a pu se faire ressentir lors du suivi en marais salé, où les shifts de limitations ont rendus complexes les liens de causalité entre développement du phytoplancton et disponibilité en nutriments. Les difficultés dans l'identification de telles causalités pourraient provenir de phénomènes de co-limitation en nutriments ou bien de limitation encore peu (pas) explorés comme celle du fer. En effet, si le stock de fer sédimentaire est élevé, il semblerait l'être beaucoup moins dans la colonne d'eau à la suite de son oxydation, de sa complexation avec la matière en suspension et de sa rapide sédimentation. Sa biodisponibilité, dépendant de la présence de ligands comme les déchets organiques, les cellules mortes ou les sidérophores, mériterait d'être davantage considérée.

2.3. Epuration des nutriments

Il a été abordé dans le dernier chapitre les contributions phytoplanctoniques et sédimentaires pour l'épuration et l'approvisionnement de la colonne d'eau en nutriments, avec la notion d'épuration directe et indirecte. Afin d'établir le lien entre processus de minéralisation sédimentaire et mise à disposition de nutriments pour la colonne d'eau de manière plus précise, l'utilisation de cloches benthiques pourrait s'avérer pertinente. En effet, cela permettrait de mesurer les flux nets de nutriments à l'interface eau-sédiment. De plus, l'intégration de l'ensemble des producteurs primaires, comme les macrophytes et le (micro)phytobenthos, apporterait également une vision plus précise du rôle de ces acteurs dans les processus biogéochimiques à l'œuvre dans les systèmes de marais. La notion de contribution relative entre les processus d'assimilation d'azote inorganique par les organismes photosynthétiques et les processus de dénitrification (dans l'eau et sédiment) pourrait également être abordée.

Le devenir des nutriments fixés (à court et moyen terme par les compartiments biotiques et géologiques) reste un enjeu majeur dans la quantification des capacités épuratoires des marais. Afin de tracer au mieux l'origine et le devenir des nutriments des eaux transitant dans les systèmes aquatiques au sein du continuum terre-mer, des approches isotopiques pourraient être utilisées. Elles pourraient notamment permettre de quantifier les exports de nutriments en milieux côtiers (vecteurs biotiques ou abiotiques), sur la base de suivis à plus grande échelle. A cela doit s'ajouter des connaissances précises sur le mouvement des masses d'eau au sein de ces systèmes. A l'instar des méthodes de mesure de production primaire (isotopie, comptage à scintillation), des suivis par radiotraceurs permettraient également de mieux comprendre la part de nutriments d'origine sédimentaire (et notamment du phosphore) contribuant réellement à la production primaire phytoplanctonique. Les enjeux réels du sédiment vis-à-vis de cette contribution seraient ainsi mieux définis.

2.4. Cycle du carbone

Parmi l'ensemble des réactions primaires de la diagenèse, ces travaux n'ont pas pris en compte la méthanogénèse, davantage considérée en milieux marins et/ou en environnements fortement réduits (notamment son interaction avec le cycle du soufre). Ce processus pourrait cependant avoir eu un impact sur les processus de mobilisation des nutriments étudiés à travers la forte

capacité réductrice du méthane. Cette hypothèse s'est basée sur les observations de dégazages dans les carottes sédimentaires (source potentielle de méthane en bas de carotte) et de déphasage entre les zones de mobilisation du fer et du phosphore. De telles observations pourraient être potentiellement expliquées par le pouvoir réducteur du méthane sur les oxydes métalliques. Ces suppositions mènent à explorer les processus diagenétiques plus profonds.

L'accumulation/séquestration des nutriments dans les sédiments n'est pas le seul enjeu écologique des marais. Les processus y contribuant font également intervenir le cycle du carbone, et par conséquent, les problématiques de flux de CO₂ émergeant dans un contexte de changement climatique global. Les systèmes de marais sont parfois considérés comme puits ou source de carbone pour l'atmosphère, et en ce sens, le devenir du carbone y semble encore incertain. Ceci renforce la nécessité d'intégrer l'interface eau-air pour la compréhension globale du fonctionnement biogéochimique des marais et de leurs enjeux écologiques et climatiques. Cette intégration est d'autant plus pertinente dans un système où les interfaces sédiment-eau et eau-air pourraient être considérées comme un unicum.

Davantage considérée en milieu côtier, la notion de carbone bleu et gris (carbone séquestré dans les systèmes aquatiques/marins et sédimentaires) semble relativement inconnue dans les systèmes de marais. De cela émerge la temporalité, à court-moyen-long terme, de la séquestration du carbone au sein ou en dehors (export de matière organique) des systèmes étudiés. Ceci est également à mettre en lien avec les modalités de gestion des marais, notamment face aux problématiques de comblement des fossés et du devenir des résidus de curage.

2.5. Lien avec la gestion des marais

Les marais de Charente-Maritime font l'objet de suivis écologiques où des indicateurs de fonctionnement trophique ont été mis en place (cf chapitre 1). Les paramètres pélagiques mesurés au cours de ces travaux pourraient s'intégrer à ces indicateurs afin d'évaluer le positionnement des systèmes étudiés d'un point de vue trophique. De plus, cette intégration permettrait d'évaluer le potentiel impact de la « variable sédimentaire » dans les changements de statut trophique des milieux. Une telle considération nécessiterait la mise en place d'indicateurs reflétant les processus sédimentaires impactant potentiellement la dynamique biochimique de la colonne d'eau et inversement.

Cependant, malgré leur grande diversité de typologies, les marais de Charente-Maritime semblent être tous concernés, à des intensités variables, par la problématique d'apports en nitrates. En effet, cette problématique s'est faite ressentir jusqu'au milieu côtier pourtant dominé par les apports en eau de mer. Face à cette problématique, le questionnement d'un état de référence auquel comparer les marais anthropisés des bassins agricoles se pose.

De plus, les problématiques abordées dans cette thèse s'intègrent dans des systèmes hydrographiques entièrement gérés par l'Homme. Les temporalités des flux des masses d'eau de l'amont vers l'aval, puis le rejet en zone côtière, conditionnent l'export (quantitatif et qualitatif) d'espèces chimiques (comme les nutriments) hors des systèmes de transitions. L'évaluation de l'impact des modalités de gestion actuelles des marais littoraux (comme les temporalités d'export d'eau à la mer) sur la qualité trophique du milieu côtier renseignerait sur les potentiels risques d'eutrophisation en zone côtière. Ce genre de travail s'intégrerait dans des démarches d'optimisation des moyens de gestions afin de limiter (si tenté qu'ils existaient) ou prévenir ces risques

Valorisations scientifiques des travaux de thèse et enseignements

Articles scientifiques

Moncelon, R., Gouazé, M., Pineau, P., Bénéteau, E., Bréret, M., Philippe, O., Robin, F. X., Dupuy, C., Metzger, E., 2021. Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): evidence of temporal pattern. *Water Res.* 189, 116567.

Moncelon, R., Metzger, E., Pineau, P., Emery, C., Bénéteau, E., de Lignières, C., Philippe, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2022. Drivers for primary producers' dynamics: New insights on annual benthos pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France). *Water Res.* 221, 118718.

Colloques internationaux : oraux

Moncelon, R., Metzger, E., Pineau, P., Emery, C., Bénéteau, E., de Lignières, C., Philippe, O., Robin, F.X., Dupuy, C., Phytoplankton development in temperate freshwater marshes (Charente-Maritime, France): Evidence of a benthos-pelagos coupling. ASLO, June 2021. Virtual meeting.

Moncelon, R., Dupuy, C., Pineau, P., Emery, C., Bénéteau, E., de Lignières, C., Philippe, O., Robin, F.X., Metzger, E. Sediment geochemistry and feedback on phytoplankton dynamics in temperate freshwater marshes (Charente-Maritime, France) : Evidence of a benthos-pelagos coupling. Goldschmidt, July 2021. Virtual meeting.

Moncelon, R., Metzger, E., Pineau, P., Emery, C., Bénéteau, E., de Lignières, C., Philippe, O., Robin, F.X., Dupuy, C. Sediment implication on shift in nutrient limitation and impact on purification capacity : application on a salt marsh of Atlantic East coast (France). ECSA, September 2022. San Sebastian, Spain.

Autres présentations orales

Ma Thèse en 180 secondes, mars 2020. La Rochelle, France.

Visite de l'exposition Carbone Bleue, octobre 2020. Musée Maritime, La Rochelle France.

Structure et fonctionnement des marais littoraux de Charente-Maritime : exploration du couplage benthos-pelagos. Colloque des Doctorants de deuxième année, septembre 2021. La Rochelle, France

Biogeochemistry in temperate freshwater drained marshes (Charente-Maritime, France) : Evidence of a benthos-pelagos coupling. Oceanographic campaign, AKMA Ocean Senses, May 2022. Svalbard, Norway.

Couplage benthos-pelagos : vers une meilleure compréhension du rôle du sédiment dans la fonction épuratrice des marais anthropisés de Charente-Maritime. Séminaire de laboratoire, Juin 2022. Angers, France.

Posters

Les Marais, entre Terre et Mer. Fête de la Science, octobre 2020. La Rochelle, France.

Exploration du couplage benthos-pelagos en marais doux : application aux unités hydrographiques anthropisées de Charente-Maritime, France. Doctoriales de la Biodiversité, BIOSENA, février 2022, Maison de la nature du bassin d'Arcachon, Le Teich.

Enseignements

Coastal and trophic dynamics (niveau M1): 80h

Stratégies d'échantillonnage marin (niveau L3): 42h

Références bibliographiques

- Abelho, M., 2001. From litterfall to breakdown in streams: a review. *Sci. World J.* 1, 656- 680.
- Aberle, N., Wiltshire, K.H., 2006. Seasonality and diversity patterns of microphytobenthos in a mesotrophic lake. *Arch. fur Hydrobiol.* 167, 447-465.
- Academy, 1998. Impact of aquatic vegetation on water quality of the Delaware River Estuary. 98-5F. by the Academy of Natural Sciences, Patrick Center for Environmental Research for the Delaware River Basin Commission, Philadelphia, PA, 109 pp.
- Aidoud, A., Bonis, A., Clement, B., Hubert-moy, L., 2014. *Écologie des zones humides : Concepts, méthodes et démarches.*
- Alexandre, A., Meunier, J.D., Colin, F., Koud, J.M., 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 677-682.
- Aller, R.C., 2001. Transport and reactions in the bioirrigated zone, in: Boudreau, B.P. et al. (Ed.) *The benthic boundary layer: transport processes and biogeochemistry.* pp. 269-301.
- Aller, R.C., 1988. Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments: The role of burrow structures. In: Blackburn, T.H. and Sørensen, J. (eds), *Nitrogen cycling coastal marine environments.* SCOPE. Wiley & Sons Ltd., pp. 301-338.
- Aller, R.C., 1990. Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 331, 51-68.
- Aller, R.C., 1994. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and Corg flux on diagenetic reaction balances. *J. Mar. Res.* 52, 259-293.
- Aller, R.C., 2004. Conceptual models of early diagenetic processes: the muddy seafloor as an unsteady, batch reactor. *J. Mar. Res.* 62, 815-835.
- Aller, R.C., Aller, J.Y., Zhu, Q., Heilbrun, C., Klingensmith, I., Kaushik, A., 2019. Worm tubes as conduits for the electrogenic microbial grid in marine sediments. *Sci. Adv.* 5, 1-8.
- Aminot, A., Kérouel, R. 2007. *Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines.* Ed. Quae, Ifremer. 188p
- Aminot, A., Kérouel, R., 2004. *Hydrologie des écosystèmes marins: paramètres et analyses.* Ed. Ifremer, 336p, ISBN 2-84433-133-5.
- Andersen V., Prieur L., 2000. High Frequency time series observations in the open Northwestern Mediterranean Sea and effects of wind events (DYNAPROC study, May 1985). *Deep Sea Res. Part I.* 47, 397-422.
- Anneville, O., Kaiblinger, C., Tadonlécé, R.D., Druart, J.C., Dokulil, M.T., 2008. Contribution of Long-Term Monitoring to the European Water Framework Directive Implementation. *Proceedings of Taal 2007 : The 12th World Lake Conference.* Sengupta, M. et Dalwani, R. (eds) pp. 1122-1131.

- Anras, L., 1992. Influence du réseau hydraulique sur la qualité des eaux de surface dans un marais littoral agricole : Rôle des processus géochimiques à l'interface eau-sédiment. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- 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. *Earth Planet. Sci.* 328, 765–771.
- Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediment. *Limnol. Oceanogr.* 43, 53–64.
- Arruda-Santos, R.H. de, Schettini, C.A.F., Yogui, G.T., Maciel, D.C., Zanardi-Lamardo, E., 2018. Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. *Sci. Total Environ.* 624, 935–944.
- Artifon, V., Zanardi-Lamardo, E., Fillmann, G., 2019. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Sci. Total Environ.* 649, 1620–1635.
- Axler, R.P., Refield, G.W., Goldman, C.R., 1981. The Importance of Regenerated Nitrogen to Phytoplankton Productivity in a Subalpine Lake. *Ecol. Soc. Am.* 62, 345–354.
- Azam, F., Fenchel, T., Field, J.G., Gray, J.S., Meyer-Reil, L.A., Thingstad, F., 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 10: 257-263.
- Azam, F., Malfatti, F., 2007. Microbial Structuring of marine ecosystems. *Nat. Rev. Microbiol.* 5, 782-791.
- Backhaus J. A., Hegseth E. N., Wehde H., Irigoien X., Hatter K., Logemann K., 2003. Convection and primary production in winter. *Mar. Ecol. Progress Ser.* 251, 1-14.
- Bai, J., Ye, X., Jia, J., Zhang, G., Zhao, Q., Cui, B., Liu, X., 2017. Phosphorus sorption-desorption and effects of temperature, pH and salinity on phosphorus sorption in marsh soils from coastal wetlands with different flooding conditions. *Chemosphere*, 188, 677–688.
- Baranaud, G., Fustec, E., 2007. Conserver les zones humides : pourquoi ? Comment ? Ed Quae, 230p.
- Barlow, J.P., Bishop, J.W., 1965. Phosphate regeneration by zooplankton in Cayuga Lake. *Limnol. Oceanogr.* 10, R15–R24.
- Barnes, D.K.A., 2015. Antarctic Sea ice losses drive gains in benthic carbon drawdown. *Curr Biol* 25, R775–R792.
- Barnes, D.K.A., Fleming, A., Sands, C.J., Quartine, M.L., Deregibus, D., 2018. Icebergs, sea ice, blue carbon and Antarctic climate feedbacks. *Phil Trans R Soc A* 376, 2017176.
- Barnes, D.K.A., Ireland L., Hogg O.T., Morley, S., Enderlein, P., Sands, J.C., 2016. Why is the South Orkney Island shelf (the world's first high seas marine protected area) a carbon immobilization hotspot? *Glob Change Biol* 22, 1110–1120.

- Barnes, D.K.A, Webb, K., Linse, K., 2006. Slow growth of Antarctic bryozoans increases over 20 years and is anomalously high in 2003. *Mar Ecol Prog Ser* 314, 187–195.
- Barnes, M.K., Tilstone, G.H., Smyth, T.J., Suggett, D.J., Astoreca, R., Lancelot, C., Kromkamp, J.C., 2014. Absorption-based algorithm of primary production for total and size-fractionated phytoplankton in coastal waters. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 504, 73–89.
- Barrow, J.L., Beisner, B.E., Giles, R., Giani, A., Domaizon, I., Gregory-Eaves, I., 2019. Macrophytes moderate the taxonomic and functional composition of phytoplankton assemblages during a nutrient loading experiment. *Freshw. Biol.* 64, 1369–1381.
- Bartoli, M., Nizzoli, D., Zilius, M., Bresciani, M., Pusceddu, A., Bianchelli, S., Sundbäck, K., Razinkovas-Baziukas, A., Viaroli, P., 2021. Denitrification, Nitrogen Uptake, and Organic Matter Quality Undergo Different Seasonality in Sandy and Muddy Sediments of a Turbid Estuary. *Front. Microbiol.* 11, 612700.
- Bec, B., Collos, Y., Souchu, P., Vaquer, A., Lautier, J., Fiandrino, A., Benau, L., Orsoni, V., Laugier, T., 2011a. Distribution of picophytoplankton and nanophytoplankton along an anthropogenic eutrophication gradient in French Mediterranean coastal lagoons. *Aquat. Microb. Ecol.* 63, 29-45.
- Behrenfeld, M. J., Randerson, J.T., McClain, C.R., Feldman, G.C., Los, S.O., Tucker, C.J., Falkowski, P.G., Field, C.B., Frouin, R., Esaias, W.E., Kolber, D.D et Pollack, N.H., 2001. Biospheric primary production during an ENSO transition. *Science* 291, 2594–2597.
- Bel Hassen, M., 2001. Spatial and temporal variability in nutrients and suspended material processing in the Fier d’Ars Bay (France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 52, 457–469.
- Bel Hassen, M., Prou, J., 2001. A GIS-based assessment of potential aquacultural nonpoint source loading in an Atlantic Bay (France). *Ecol. Appl.*, 11, 800-814.
- Bérard, A., Dorigo, U., Humbert, J.F., Leboulanger C., Seguin F., 2002. La méthode PICT (Pollution-Induced Community Tolerance) appliquée aux communautés algales. Intérêt comme outil de diagnose et d’évaluation du risque écotoxicologique en milieu aquatique. *Annal. Limnol.* 38, 247–261.
- Berg, P., Risgaard-Petersen, N., Rysgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 47, 1500-1510.
- Berg, U., Neumann, T., Donnert, D., Nüesch, R., Stüben, D. 2004. Sediment capping in eutrophic lakes – efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus. *Appl. Geochem.* 19, 1759-1771.
- Bergametti, G., E. Remoudaki, R. Losno, E. Steiner, B. Chatenet, And P. Buat-Menard. 1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *J. Atmos. Chem.* 14, 501–513.
- Berner R.A., 1980. *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press.
- Berner, R.A., 1977. Models for Nutrient Regeneration. *Limnology* 22.
- Berner, R.A., Scott, M.R., Thomlinson, C., 1980. Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 15, 544–549.

- Bertilsson, S., Jones, J.B., 2003. Supply of Dissolved Organic Matter to Aquatic Ecosystems : Autochthonous Sources. *Aquat. Ecosyst. Interactivity Dissolved Org. Matter* 3–19.
- 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.
- Béthoux J.P., Morin P., Ruiz-Pino D.P., 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Research Part II.* 49, 2007-2016.
- Bianchi, T.S. 2007. *Biogeochemistry of Estuaries* (first ed.). Oxford University Press, 706 pp.
- Biggs, J., von Fumetti, S., Kelly-Quinn, M., 2017. The importance of small waterbodies for biodiversity and ecosystem services: implications for policy makers. *Hydrobiologia* 793, 3–39.
- Biggs, J., Williams, P., Whitfield, M., Nicolet, P., Brown, C., Hollis, J., Arnold, D., Pepper, T., 2007. The freshwater biota of British agricultural landscapes and their sensitivity to pesticides. *Agric. Ecosyst. Environ.* 122, 137–148.
- Billen, G., Garnier, J., Deligne, C., Billen, C., 1999. Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river system : implications for coastal eutrophication. *Sci. Tot. Environ.* 244, 43–52.
- Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : the RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. *Hydrobiol* 27, 37-42.
- Billen, G., Garnier, J., Némery, J., Sebilo, M., Sferratore, A., Barles, S., Benoit, P., Benoît, M., 2007. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Sci. Tot. Environ.* 375, 80–97.
- Billen, G., Silvestre, M., Grizzetti, B., Leip, A., Garnier, J., Voss, M., Howarth, R., Bouraoui, F., Lepistö, A., Kortelainen, P., Johnes, P., Curtis, C., Humborg, C., Smedberg, E., Kaste, Ø., Ganeshram, R., Beusen, A., Lancelot, C., 2011. Nitrogen flows from European regional watersheds to coastal marine waters. *Eur. Nitrogen Assess.* 271–297.
- Binnerup, S.J., Jensen, K., Revsbech, N.P., Jensen, M.H., Sorensen, 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.
- Blackburn, T.H., Henriksen, K., 1983. Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnol. Oceanogr.* 28, 477–493.
- Blanchard, G.F., Guarini, J.M., Gros, P., Richard, P., 1997. Seasonal effect on the relationship between the photosynthetic. *J. Phycol.* 728, 723–728.
- Borges, A.V., Abril, G., 2011. Carbon dioxide and methane Dynamics in estuaries. *Treatise on Estuar. Coastal Sci.* 5, 119-161.

- Borggaard, O.K., Jorgensen, S.S., Moberg, J.P., Raben-Lange, B., 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J. Soil Sci.* 41, 443–449.
- Borggaard, O.K., Szilas, C., Gimsing, A.L., Rasmussen, L.H., 2004. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. *Geoderma* 118, 55–61.
- Born SM, Smith SA, Stephenson DA. 1979. Hydrogeology of glacial-terrain lakes, with management and planning applications. *J. Hydrol.* 43, 7–43.
- Borowski, W.S., Paull, C.K., Ussler, W., 1996. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology* 24, 655–658.
- Boström, B., Andersen, J.M., Fleischer, S., Jansson, M., 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170, 229–244.
- Boto, K.G., Patrick, W.H., Jr., 1979. Role of wetlands in the removal of suspended sediments, in *Wetland Functions and Values: The State of Our Understanding*, Greeson, P. E., Clark, J. R., and Clark, J. E., Eds., American Water Resources Association, Minneapolis, p 479.
- Boudreau, B.P., 1997. *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer, Berlin, Germany, p. 430.
- Bourgeois, S., 2011. Origine, qualité et réactivité de la matière organique d'origine continentale dans les sédiments du prodelta du Rhône et sur le plateau adjacent. *Océanographie*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- Bowden, D.A., 2005. Seasonality of recruitment in Antarctic sessile marine benthos. *Mar Ecol Prog Ser* 297, 101–118.
- Bowden, W.B., 1986. Nitrification, nitrate reduction, and nitrogen immobilization in a tidal freshwater marsh sediment. *Ecology* 67, 88–99.
- Bowden, W.B., Vorosmarty, C.J., Morris, J.T., Peterson, B.J., Hobbie, J.E., Steudler, P.A., Moore, B., 1991. Transport and processing of nitrogen in a tidal freshwater wetland. *Water Resour. Res.* 27, 389–408.
- Boynton, W., Kemp, W., 1985. Nutrient regeneration and oxygen consumption by sediments along an estuarine salinity gradient. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 23, 45–55.
- Brandes, J. A., Devol, A. H., 1995. Simultaneous nitrate and oxygen respiration in coastal sediments: evidence for discrete diagenesis. *J. Mar. Res.* 53, 771-797.
- Braskerud, B.C., 2002. Factors affecting phosphorus retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution. *Ecol. Eng.* 19, 41–61.
- Braskerud, B.C., Tonderski, K.S., Wedding, B., Bakke, R., Blankenberg, A.-G.B., Ulén, B., Koskiaho, J., 2005. Can Constructed Wetlands Reduce the Diffuse Phosphorus Loads to Eutrophic Water in Cold Temperate Regions? *J. Environ. Qual.* 34, 2145–2155.
- Brayner, R., Couté, A., Livage J., Perrette C., Sicard C., 2011. Micro-algal biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 401, 581-597.

- Brey, T, Clarke A., 1993. Population dynamics of marine benthic invertebrates in Antarctic and subantarctic environments: are there unique adaptations? *Antarct Sci* 5, 253–266.
- Brinson, M.M., 1993. A hydrogeomorphic classification for wetlands. U.S. Army Corps of Engineerib Washington, DC.
- Brinson, M.M., Lugo, A.E., Brown, S., 1981. Primary Productivity, Decomposition and Consumer Activity in Freshwater Wetlands. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 12, 123–161.
- Brönmark, C., Weisner, S.E.B., 1992. Indirect effects of fish community structure on submerged vegetation in shallow, eutrophic lakes: an alternative mechanism. *Hydrobiologia* 243–244, 293–301.
- Brotas, V., Cabrita, T., Portugal, A., Serôdio, J., Catarino, F., 1995. Spatio-temporal distribution of the microphytobenthic biomass in intertidal flats of Tagus Estuary (Portugal). In: Balvay, G. (eds) *Space Partition within Aquatic Ecosystems. Developments in Hydrobiology*, vol 104. Springer, Dordrecht.
- Brotas, V., Catarino F., 1995. Microphytobenthos primary production of Tagus estuary intertidal flats (Portugal). *Neth J Aquat Ecol* 29, 333–339.
- Brown, S., 1981. A Comparison of the Structure, Primary Productivity, and Transpiration of Cypress Ecosystems in Florida. *Ecol. Monogr.* 51, 403–427.
- Bucak, T., Trolle, D., Tavs, anoglu, N., Çakıroglu, A.I., Ozen, A., Jeppesen, E., Beklioglu, M., 2018. Modeling the effects of climatic and land use changes on phytoplankton and water quality of the largest Turkish freshwater lake: lake beys,ehir. *Sci. Total Environ.* 621, 802–816.
- Bullock, A.L., Sutton-Grier, A.E., Megonigal, J.P., 2013. Anaerobic Metabolism in Tidal Freshwater Wetlands: III. Temperature Regulation of Iron Cycling. *Estuaries Coasts* 36, 482–490.
- Burdige, D. J., 2005. Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A reassessment. *Global Biogeochemical Cycles* 19, 7 pp.
- Burger, D.F., Hamilton, D.P., Pilditch, C.A., 2008. Modelling the relative importance of internal and external nutrient loads on water column nutrient concentrations and phytoplankton biomass in a shallow polymictic lake. *Ecol. Modell.* 211, 411–423.
- Burgin, A.J., Yang, W.H., Hamilton, S.K., Silver, W.L., 2011. Beyond carbon and nitrogen: how the microbial energy economy couples elemental cycles in diverse ecosystems. *Front. Ecol. Environ.* 9, 44–52.
- Cabrita, M.T., Brotas, V., 2000. Seasonal variation in denitrification and dissolved nitrogen fluxes in intertidal sediments of the Tagus estuary, Portugal. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 202, 51–65.
- Cadée, G. C., Hegeman, J. 1974. Primary production of phytoplankton in the Dutsh Wadden sea. *Netherlands J. Sea Res*, 8, 240-259.

- Cadée, G.C., Hegeman, J., 1986. Seasonal and annual variation in phaeocystis pouchetii (haptophyceae) in the westernmost inlet of the Wadden Sea during the 1973 to 1985 period. *Netherlands J. Sea Res.* 20, 29–36.
- Callender, E., Hammond, D.E., 1982. Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac River estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 15, 395–413.
- Campbell, L., Nolla, H.A., Vaultot, D., 1994. The importance of Prochlorococcus to community structure in the central North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 39, 954–961.
- Canavan, R.W., Slomp, C.P., Jourabchi, P., Van Cappellen, P., Laverman, A.M., van den Berg, G.A., 2006. Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2836–2855.
- Cañedo-Argüelles, M., Kefford, B.J., Piscart, C., Prat, N., Schäfer, R.B., Schulz, C.J., 2013. Salinisation of rivers: An urgent ecological issue. *Environ. Pollut.* 173, 157–167.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology*, 7, 385–392.
- Canfield, D.E., 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. *Rev. Mineral. Geochemistry* 43, 606–636.
- Canfield, D.E., Jørgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P., Hall, P.O.J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.* 113, 27–40.
- Caraco, N.F., Cole, J.J., Likens, G.E., 1989. Evidence for sulphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature* 341, 316–318.
- Caraco, N., Cole, J., Likens, G.E., 1990. A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochemistry* 9, 277–290.
- Cardinale, B.J., Duffy, J.E., Gonzalez, A., Hooper, D.U., Perrings, C., Venail, P., Narwani, A., MacE, G.M., Tilman, D., Wardle, D.A., Kinzig, A.P., Daily, G.C., Loreau, M., Grace, J.B., Larigauderie, A., Srivastava, D.S., Naeem, S., 2012. Biodiversity loss and its impact on humanity. *Nature* 486, 59–67.
- Carignan, R., Flett, R.J., 1981. Postdepositional mobility of phosphorus in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 26, 361–366.
- Carlson, C.A., 2002. Production and removal processes. *Biogeochem. Mar. Dissolved Org. Matter Chapter 4*, 91–151.
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Appl.* 8, 559–568.
- Carper, G.L. and Bachmann, R.W., 1984. Wind resuspension of sediments in a prairie lake, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41, 1763.

- Cattaneo-Vietti, R., Chiantore, M.C., Mistic, C., Povero, P., Fabiano, M., 1999. The role of pelagic-benthic coupling in structuring littoral benthic communities at Terra Nova Bay (Ross Sea) and in the Straits of Magellan. *Sci Mar* 63, 113–121.
- Cesbron, F., Metzger, E., Launeau, P., Deflandre, B., Delgard, M.L., Thibault De Chanvalon, A., Geslin, E., Anschutz, P., Jézéquel, D., 2014. Simultaneous 2D imaging of dissolved iron and reactive phosphorus in sediment porewaters by thin-film and hyperspectral methods. *Environ. Sci. Technol.* 48, 2816–2826.
- Ceulemans, R., Gaedke, U., Klauschies, T., Guill, C., 2019. The effects of functional diversity on biomass production, variability, and resilience of ecosystem functions in a tri-trophic system. *Scientific Reports* 9, 7541.
- Chambers, R.M., Odum, W.E., 1990. Porewater oxidation, dissolved phosphate and the iron curtain: iron-phosphorus relations in tidal freshwater marshes. *Biogeochemistry* 10, 37–52.
- Chazée, L., Requier-desjardins, M., Khechimi, W., Najjar, F.Z., Moisan, D., Suc, M., Bendjedda, N., Benbelgacem, W., Khebour, F.A., Belarbi, A., 2019. Les services culturels récréatifs et éducatifs des zones humides en Méditerranée : des services sous-estimés malgré les avantages qu’ils procurent, résultats d’études en Méditerranée.
- Chen, F., Li, X., Gu, C., Huang, Y., Yuan, Y., 2018. Selectivity control of nitrite and nitrate with the reaction of S₀ and achieved nitrite accumulation in the sulfur autotrophic denitrification process. *Bioresour. Technol.* 266, 211–219.
- Chen, F., Xia, Q., Ju, L.K., 2005. Competition between oxygen and nitrate respirations in continuous culture of *Pseudomonas aeruginosa* performing aerobic denitrification. *Biotechnol. Bioeng.* 93, 1069-1078.
- Chen, M., Jiang, H., 2016. Relative contribution of iron reduction to sediments organic matter mineralization in contrasting habitats of a shallow eutrophic. *Environ. Pollut.* 213, 904–912.
- Chen, R.Z., Wong, M.H., 2016. Integrated wetlands for food production. *Environ. Res.* 148, 429–442.
- Cheng, F.Y., N. Basu, N.B., 2017. Biogeochemical hotspots: Role of smallwater bodies in landscape nutrientprocessing, *Water Resour. Res.* 53, 5038–5056.
- Chester, R., Jickells, T.D. 2012. *Marine Geochemistry* (third ed.). Springer Science & Business Media, 420 pp.
- Chimney, M.J., Wenkert, L., Pietro, K.C., 2006. Patterns of vertical stratification in a subtropical constructed wetland in south Florida (USA). *Ecol. Eng.* 27, 322– 330.
- Chisholm, S.W., 1992. Phytoplankton Size, in: Falkowski, P.G., Woodhead, A.D. (Eds.), *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*. Plenum Press, New York, pp. 213–237.
- Chmura, G.L., Anisfeld, S.C., Cahoon, D.R., Lynch, J.C., 2003. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. *Global Biogeochem. Cycles* 17, 1–12.

- Christensen, K.K., 1997. Differences in iron, manganese, and phosphorus binding in freshwater sediment vegetated with *Littorella uniflora* and benthic microalgae. *Water, Air, Soil Pollut.* 99, 265–273.
- Christensen, K.K., Andersen, F.E., Jensen, H.S., 1997. Comparison of iron, manganese, and phosphorus retention in freshwater littoral sediment with growth of *Littorella uniflora* and benthic microalgae. *Biogeochemistry* 38, 149–171.
- Clark, D.R., Rees, A.P., Joint, I., 2008. Ammonium regeneration and nitrification rates in the oligotrophic Atlantic Ocean: Implications for new production estimates. *Limnol. Oceanogr.* 53, 52–62.
- Clark, D.R., Widdicombe, C.E., Rees, A.P., Malcolm, E., Woodward, S., 2016. The significance of nitrogen regeneration for new production within a filament of the Mauritanian upwelling system. *Biogeosciences* 13, 2873–2888.
- Clarke, A., 2003. Costs and consequences of evolutionary temperature adaptation. *Trends Ecol Evol.* 18, 573–581.
- Clavero, V., Izquierdo, J.J., Fernández, J.A., Niell, F.X., 2000. Seasonal fluxes of phosphate and ammonium across the sediment-water interface in a shallow small estuary (Palmones River, southern Spain). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 198, 51–60.
- Cleveland, C.C., Liptzin, D., 2007. C:N:P stoichiometry in soil: Is there a “Redfield ratio” for the microbial biomass? *Biogeochemistry* 85, 235–252.
- Cleveland, W.S., 1981. LOWESS: a program for smoothing scatterplots by robust locally weighted regression. *Am. Stat.* 35, 54. Condie, S.A., Webster, I.A., 2001. Estimating stratification in shallow water bodies from mean meteorological conditions. *J. Hydraul. Eng.* 127, 288–292.
- Collier R, Dymond J, Honjo S et al (2000) The vertical flux of biogenic and lithogenic material in the Ross Sea: Moored sediment trap observations 1996–1998. *Deep-Sea Res II* 47, 3491–3520.
- Collos Y., Bec B., Jauzein C., Abadie E., Laugier T., Lautier J., Pastoureaud A., Souchu P., Vaquer A., 2009. Oligotrophication and emergence of picocyanobacteria and a toxic dinoflagellate in Thau lagoon, southern France. *J. Sea Res.* 61, 68-75.
- Colyer, C.L., Klinkade, C.S., Viskari, P.J., Landers, J.P., 2005. Analysis of cyanobacterial pigments and proteins by electrophoretic and chromatographic methods. *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 559–569.
- Conley, D.J., 2000. Biogeochemical nutrient cycles and nutrient management strategies. *Hydrobiologia* 410, 87-96.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E., Lancelot, C., Likens, G.E., 2009. Controlling eutrophication: phosphorus and nitrogen. *Science* 323, 1014–1015.
- Conrad, R., Schink, B. and Phelps, T.J., 1986. Thermodynamics of H₂-consuming and H₂-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environments under in situ conditions. *FEMS Microbiol. Ecol.* 38, 353-360.

- Cornwell, J.C., Morse, J.W., 1987. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* 22, 193–206.
- Costanza, R., D'Arge, R., de Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., O'Neill, R., Paruelo, J., Raskin, R.G., Sutton, P., van den Belt, M., 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature* 387, 253–260.
- Costanza, R., de Groot, R., Sutton, P., van der Ploeg, S., Anderson, S.J., Kubiszewski, I., Farber, S., Turner, R.K., 2014. Changes in the global value of ecosystem services. *Glob. Environ. Chang.* 26, 152–158.
- Cowan, J.L.W., Boynton, W.R., 1996. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns, controlling factors and ecological significance. *Estuaries* 19, 562–580.
- Craft, C.B., Seneca, E.D., Broome, S.W., 1991. Loss on ignition and kjeldahl digestion for estimating organic carbon and total nitrogen in estuarine marsh soils: Calibration with dry combustion. *Estuaries* 14, 175–179.
- Crockford, L., Jordan, P., Melland, A.R., Taylor, D., 2015. Storm-triggered, increased supply of sediment-derived phosphorus to the epilimnion in a small freshwater lake. *Inland Waters* 5, 15–26.
- Crossland, C.J., Kremer, H.H., Lindeboom, H.J., Crossland, I.M., Tissier, M.D.A., 2005. *Coastal Fluxes in the Anthropocene*. Springer Berlin, Heidelberg.
- Currie, D.J., Kalff, J., 1984. The relative importance of bacterioplankton and phytoplankton in phosphorus uptake in freshwater. *Limnol. Oceanogr.* 29, 311–321.
- Cyr, H., McCabe, S.K., Nürnberg, G.K., 2009. Phosphorus sorption experiments and the potential for internal phosphorus loading in littoral areas of a stratified lake. *Water Res.* 43, 1654–1666.
- d'Ovidio, F., Monte, S.De, Alvain, S., Dandonneau, Y., Lévy, M., 2010. Fluid dynamical niches of phytoplankton types. *PNAS* 107, 18366–18370.
- Dagg, M.J., Breed, G.A., 2003. Biological effects of Mississippi river nitrogen on the northern gulf of Mexico - a review and synthesis. *J. Mar. Syst.* 43, 133–152.
- Dale, A.W., Prego, R., 2002. Physico-biogeochemical controls on benthic-pelagic coupling of nutrient fluxes and recycling in a coastal upwelling system. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 235, 15–28.
- Dalu, T., Richoux, N.B., Froneman, P.W., 2014. Using multivariate analysis and stable isotopes to assess the effects of substrate type on phytobenthos communities. *Inland Waters* 4, 397–412.
- Daufresne, M., Lengfellner, K., Sommer, U., 2009. Global warming benefits the small in aquatic ecosystems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 12788–12793.
- David, V., Hartmann, H., Barnett, A., Bréret, M., Montanié, H., Orvain, F., Dupuy, C., 2016. Impact of biofilm resuspension on mesozooplankton in a shallow coastal ecosystem characterized by a bare intertidal mudflat. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 96, 1319–1329.

- David, V., Tortajada, S., Philippine, O., Bréret, M., Barnett, A., Agogué, H., Robin, F.X., Dupuy, C., 2020a. Ecological succession and resilience of plankton recovering from an acute disturbance in freshwater marshes. *Sci. Total Environ.* 709, 135997.
- David, V., Tortajada, S., Savoye, N., Bréret, M., Lachaussée, N., Philippine, O., Robin, F. X., Dupuy, C., 2020b. Impact of human activities on the spatio-seasonal dynamics of plankton diversity in drained marshes and consequences on eutrophication. *Water Res.* 170, 115287.
- Davies, B.E., 1974. Loss-on-Ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 38, 150.
- Davies, B., Biggs, J., Williams, P., Whitfield, M., Nicolet, P., Sear, D., Bray, S., Maund, S., 2008. Comparative biodiversity of aquatic habitats in the European agricultural landscape. *Agric. Ecosyst. Environ.* 125, 1–8.
- Davies, B.R., Biggs, J., Williams, P.J., Lee, J.T., Thompson, S., 2008. A comparison of the catchment sizes of rivers, streams, ponds, ditches and lakes: Implications for protecting aquatic biodiversity in an agricultural landscape. *Hydrobiologia* 597, 7–17.
- Davies, S.R., Sayer, C.D., Greaves, H., Siriwardena, G.M., Axmacher, J.C., 2016. A new role for pond management in farmland bird conservation. *Agric. Ecosyst. Environ.* 233, 179–191.
- Davies-Colley, R.J., Smith, D.G., 2001. Turbidity Suspended Sediment, and Water Clarity: A Review. *J. Am. Water Res. As.* 37, 1085-1101.
- Davison, W., Grime, G.W., Morgan, J.A.W., Clarke, K., 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* 352, 323–325.
- Dayton, P.K., 1989. Interdecadal variation in an Antarctic sponge and its predators from oceanographic climate shifts. *Science* 245, 1484–1486.
- de Groot, R., Brander, L., van der Ploeg, S., Costanza, R., Bernard, F., Braat, L., Christie, M., Crossman, N., Ghermandi, A., Hein, L., Hussain, S., Kumar, P., McVittie, A., Portela, R., Rodriguez, L.C., ten Brink, P., van Beukering, P., 2012. Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. *Ecosyst. Serv.* 1, 50–61.
- de Jonge V.N., Elliott M., Orive E., 2002. Cause, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem : eutrophication. *Hydrobiologia* 475/476, 1-19.
- de Jonge, V.N., 1997. High remaining productivity in the Dutch Western Wadden Sea despite decreasing nutrient inputs from riverine sources. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 427–436.
- de Jonge, V.N., van Beusekom, J.E.E., 1995. Wind- and tide-induced resuspension of sediment and microphytobenthos from tidal flats in the Ems estuary. *Limnol. Oceanogr.* 40, 776–778.
- De Wit, R., Leibreich, J., Vernier, F., Delmas, F., Beuffe, H., Maison, P., Chossat, J., Laplace Treyturé, C., Laplana, R., Clave, V., Torre, M., Auby, I., Trut, G., Maurer, D., Capdeville P., 2005. Relationship between land-use in the agro-forestry system of les Landes, nitrogen loading to and risk of macro-algal blooming in the Bassin d'Arcachon coastal Lagoon (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 62, 453-465.

- 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.
- Del Amo, Y., Quéguiner, B., Tréguer, P., Breton, H., Lampert, L., 1997. Impacts of high-nitrate freshwater inputs on macrotidal ecosystems. II. Specific role of the silicic acid pump in the year-round dominance of diatoms in the Bay of Brest (France). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 161, 225–237.
- Delgado M., Latasa M., Estrada M., 1992. Variability in the size-fractionated distribution of the phytoplankton across the Catalan front of the north-west Mediterranean. *J. Plankton Res.* 14, 753-771.
- Díaz, F.J., Ogeen, A.T., Dahlgren, R.A., 2012. Agricultural pollutant removal by constructed wetlands: Implications for water management and design. *Agric. Water Manag.* 104, 171–183.
- Dicke, M., 1986. Vertikale Austauschkoefizienten und Porenwasserfluß an der Sediment/Wasser Grenzfläche. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der Univ. Kiel*, 155, 165 pp.
- Dickman, E.M., Vanni, M.J., Horgan, M.J., 2006. Interactive effects of light and nutrients on phytoplankton stoichiometry. *Oecologia* 149, 676–689.
- Ding, S., Chen, M., Gong, M., Fan, X., Qin, B., Xu, H., Gao, S., Jin, Z., Tsang, D.C.W., Zhang, C., 2018. Internal phosphorus loading from sediments causes seasonal nitrogen limitation for harmful algal blooms. *Sci. Total Environ.* 625, 872–884.
- Dodds, W.K., Priscu, J.C, Ellis, B.K., 1991. Seasonal uptake and regeneration of inorganic nitrogen and phosphorus in a large oligotrophic lake : size-fractionation and antibiotic treatment. *J. Pankton Res.* 13, 1339-1358.
- Dodds, W.K., Whiles, M.R., 2020. *Freshwater Ecosystems, Freshwater Ecology*. 3rd Edition. Ac Press.
- Doering, P.C., Oviatt, B., Nowicki, E.G., Klos, L.W., 1995. Phosphorus and nitrogen limitation of primary production in a simulated estuarine gradient. *Mar. Ecol. Progress Ser.* 124, 217-287.
- Doering, P.H., 1989. On the contribution of the benthos to pelagic production. *J. Mar. Res.* 47, 371–383.
- Dollinger, J., Dagès, C., Bailly, J.S., Lagacherie, P., Voltz, M., 2015. Managing ditches for agroecological engineering of landscape. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 35, 999–1020.
- Domaizon, I., Viboud, S. et Fontvieille, D. 2003. Taxon-specific and seasonal variations in flagellates grazing on heterotrophic bacteria in the oligotrophic Lake Annecy - importance of mixotrophy. *FEMS Microbiol. Ecol.* 46, 317-329.
- Drylie, T.P., Lohrer, A.M., Needham, H.R., Bulmer, R.H., Pilditch, C.A., 2018. Benthic primary production in emerged intertidal habitats provides resilience to high water column turbidity. *J. Sea Res.* 142, 101–112.

- Dsikowitzky, L., Botalova, O., Illgut, S., Bosowski, S., Schwarzbauer, J., 2015. Identification of characteristic organic contaminants in wastewaters from modern paper production sites and subsequent tracing in a river. *J. Hazard. Mater.* 300, 254–262.
- Duarte P., Filomena-Macedo M., Cancela-da-Fonseca L., 2006. The relationship between phytoplankton diversity and community function in a coastal lagoon. *Hydrobiologia* 555, 3-18.
- Dunn, R.J.K., Robertson, D., Teasdale, P.R., Waltham, N.J., Welsh, D.T., 2013. Benthic metabolism and nitrogen dynamics in an urbanised tidal creek: Domination of DNRA over denitrification as a nitrate reduction pathway. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 131, 271–281.
- Duport, E., Stora, G., Tremblay, P., Gilbert, F., 2006. Effects of population density on the sediment mixing induced by the gallery-diffusor *Hediste* (*Nereis*) *diversicolor* O.F. Müller, 1776. *J. Exp. Mar Biol Ecol.* 336, 33–41.
- Dupuy, C. 1999. Rôle fonctionnel des protistes hétéro-mixotrophes dans le réseau trophique d'un écosystème conchylicole : le marais atlantique. La Rochelle Université.
- Dupuy, C., Nguyen, T.H., Mizrahi, D., Jourde, J., Bréret, M., Agogué, H., Beaugeard, L., Bocher, P., 2015. Structure and functional characteristics of the meiofauna community in highly unstable intertidal mudbanks in Suriname and French Guiana (North Atlantic coast of South America). *Cont. Shelf Res.* 110, 39–47.
- Dupuy, C., Talarmin, A., Hartmann, H.J., Delmas, D., Courties, C., Marquis, E., 2011. Community structure and grazing of the nano-microzooplankton on the continental shelf of the bay of Biscay. *Estuar Coast Shelf Sci* 95, 1–13.
- Eilola, K., Almroth-Rosell, E., Meier, H.E.M., 2014. Impact of saltwater inflows on phosphorus cycling and eutrophication in the Baltic Sea: a 3D model study. *Tellus A Dyn. Meteorol. Oceanogr.* 66, 23985.
- Ekholm, P., Lehtoranta, J., 2012. Does control of soil erosion inhibit aquatic eutrophication? *J. Environ. Manage.* 93, 140–146.
- Ellner, S.P., Geber, M., Hairston, N.G., 2011. Does rapid evolution matter? Measuring the rate of contemporary evolution and its impacts on ecological dynamics. *Ecology Letters*, 14, 603–614.
- Elmore, A.J., Engelhardt, K.A.M., Cadol, D., Palinkas, C.M., 2016. Spatial patterns of plant litter in a tidal freshwater marsh and implications for marsh persistence. *Ecol. Appl.* 26, 846–860.
- 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.
- Estrada M., 1991. Phytoplankton assemblages across a NW Mediterranean front: changes from winter mixing to spring stratification. In: *Homage to Ramon Margalef; or, Why there is such pleasure in studying nature.* In: Ros, J. and Pratt, N. (eds). *Oceanologia Aquatica*, 10, 157-185.

- Estrada M., 1996. Primary production in the northwestern Mediterranean. *Scientia Marine*, 60, 55-64.
- Estrada M., Varela R., Salat J., Cruzado A., Arias E., 1999. Spatio-temporal variability of the winter phytoplankton distribution across the Catalan and North Balearic fronts (NW Mediterranean). *J. of Plankton Res.* 21, 1–20.
- Evenson, G.R., Golden, H.E., Lane, C.R., D’Amico, E., 2016. An improved representation of geographically isolated wetlands in a watershed-scale hydrologic model. *Hydrol. Process.* 30, 4168–4184.
- Falkowski, P.G., 2000. Rationalizing elemental ratios in unicellular algae. *J. Phycol.* 36, 3–6.
- Fenchel, T., King, G.M. and Blackburn, T.H., 1998. *Bacterial biogeochemistry: The ecophysiology of mineral cycling.* Academic Press, London, 307 pp.
- Feng, Z., Fan, C., Huang, W., Ding, S., 2014. Microorganisms and typical organic matter responsible for lacustrine “black bloom.” *Sci. Total Environ.* 470/471, 1–8.
- Field, C.B., Behrenfeld, M.J., Randerson, J.T., Falkowski, P., 1998. Primary production of the biosphere: Integrating terrestrial and oceanic components. *Science* 281, 237–240.
- Filippelli, G.M., 1997. Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. *Mar. Geol.*, 139, 231-240.
- Filippelli, G.M., 2001. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich inlet, British Columbia. *Mar. Geol.*, 174, 307-321.
- Findlay, S.E.G., Nieder, W.C., Ciparis, S., 2009. Carbon Flows, Nutrient Cycling and Food Webs. In: Barendregt, A., Whigham, D., Baldwin, A. (Eds.), *Tidal Freshwater Wetlands.* Backhuys Publishers, Leiden.
- Fisher, J., Acreman, M.C., 2004. Wetland nutrient removal: A review of the evidence. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 8, 673–685.
- Fisher, T.R., Carlson, P.R., Barber, R.T., 1982. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 14, 101–116.
- Fisher, T.R., Gustafson, A.B., Sellner, K., Lacouture, R., Haas, L.W., Wetzel, R.L., Magnien, R., Everitt, D., Michaels, B., Karrh, R., 1999. Spatial and temporal variation of resource limitation in Chesapeake Bay. *Mar. Biol.* 133, 763–778.
- Follmi, K.B. (1996) *The Phosphorus Cycle, Phosphogenesis and Marine Phosphate- Rich Deposits.* *Earth-Science Reviews*, 40, 55-124.
- Frederiksen, M.S., Glud, R.N., 2006. Oxygen dynamics in the rhizosphere of *Zostera marina*: a two-dimensional planar optode study. *Limnol. Oceanogr.* 51, 1072–1083.
- Freeman, J.S., Rowell, D.L., 1981. the Adsorption and Precipitation of Phosphate Onto Calcite. *J. Soil Sci.* 32, 75–84.
- Frei, R.J., Abbott, B.W., Dupas, R., Gu, S., Gruau, G., Thomas, Z., Kolbe, T., Aquilina, L., Labasque, T., Laverman, A., Fovet, O., Moatar, F., Pinay, G., 2020. Predicting Nutrient Incontinence in the Anthropocene at Watershed Scales. *Front. Environ. Sci.* 7, 200.

- Froelich, P.N., 1988. Kinetic Control of Dissolved Phosphate in Natural Rivers and Estuaries : A Primer on the Phosphate Buffer Mechanism. *Limnol. Oceanogr.* 33, 649–668.
- Froelich, P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., De Vries, T., 1982. The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci.*, 282, 474-511.
- 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.
- Fukushi, K., Matsumiya, H., 2018. Control of Water Chemistry in Alkaline Lakes: Solubility of Monohydrocalcite and Amorphous Magnesium Carbonate in $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ Solutions. *ACS Earth Sp. Chem.* 2, 735-744.
- Gächter, R., Müller, B., 2003. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnol. Oceanogr.* 48, 929–933.
- Gagnaire, B., Gay, M., Huvet, A., Daniel, J.Y., Saulnier, D., Renault, T., 2007. Combination of a pesticide exposure and a bacterial challenge: In vivo effects on immune response of Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Aquat. Toxicol.* 84, 92–102.
- Gagnaire, B., Thomas-Guyon, H., Burgeot, T., Renault, T., 2006. Pollutant effects on Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg), hemocytes: Screening of 23 molecules using flow cytometry. *Cell Biol. Toxicol.* 22, 1–14.
- Gao, M., Qiu, J., Li, C., Wang, L., Li, H., Gao, C., 2014. Modeling nitrogen loading from a watershed consisting of cropland and livestock farms in China using Manure-DNDC. *Agric. Ecosyst. Environ.* 185, 88–98.
- Garcia-Robledo, E., Bohorquez, J., Corzo, A., Jimenez-Arias, J.L., Papaspyrou, S., 2016. Dynamics of inorganic nutrients in intertidal sediments: porewater, exchangeable, and intracellular pools. *Front. Microbiol.* 7, 1–14.
- García-Robledo, E., Corzo, A., Papaspyrou, S., Jim´enez-Arias, J.L., Villahermosa, D., 2010. Freeze-lysable inorganic nutrients in intertidal sediments: dependence on microphytobenthos abundance. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 403, 155–163.
- Gardner, W.S, McCarthy, M.J., 2009. Nitrogen dynamics at the sediment–water interface in shallow, sub-tropical Florida Bay: why denitrification efficiency may decrease with increased eutrophication. *Biogeochemistry*, 95, 185-198.
- Garnier, J., Billen, G., Lassaletta, L., Vigiak, O., Nikolaidis, N.P., Grizzetti, B., 2021. Hydromorphology of coastal zone and structure of watershed agro-food system are main determinants of coastal eutrophication. *Environ. Res. Lett.* 16, 023005.
- Garrido, M., 2012. Structure et fonction des communautés phytoplanctoniques en milieux côtiers marin et lagunaire (Méditerranée – Corse) dans une optique de gestion. *Biologie des populations et écologie.* Université de Liège.
- Gayet, G., Baptist, F., Baraille, L., Caessteker, P., Clément, J.-C., Gaillard J., Gaucherand, S., Isselin-Nondedeu, F., Poinot C., Quétier, F., Touroult, J., Barnaud, G., 2016. Méthode

- nationale d'évaluation des fonctions des zones humides – version 1.0. Fondements théoriques, scientifiques et techniques. Onema, MNHN, p. 310. Rapport SPN 2016 – 91.
- Gerbersdorf, S., Black, H.J., Meyercordt, J., Meyer-Reil, L.A., Rieling, T., Stodian, I., 2000. Significance of microphytobenthic primary production in the Bodden (southern Baltic Sea). *Proc. Mar. Sci.* 2, 127–136.
- Gerbersdorf, S.U., Jancke, T., Westrich, B., Paterson, D.M., 2008. Microbial stabilization of riverine sediments by extracellular polymeric substances. *Geobiology* 6, 57–69.
- Ghaisas, N.A., Maiti, K., White, J.R., 2019. Estuarine, coastal and shelf science coupled iron and phosphorus release from seasonally hypoxic Louisiana shelf sediment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 219, 81–89.
- Gibbs, J.P., 2000. Wetland loss and biodiversity conservation. *Conserv. Biol.* 14, 314–317.
- Giblin, A.E., Tobias, C.R., Song, B., Westo, N., Banta, G.T., Rivera-Monroy, V.H., 2013. The importance of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) in the nitrogen cycle of coastal ecosystems. *Oceanography* 26, 124–131.
- Giguet-Covex, C., Pansu, J., Arnaud, F., Rey, P.J., Griggo, C., Gielly, L., Domaizon, I., Coissac, E., David, F., Choler, P., Poulenard, J., Taberlet, P., 2014. Long livestock farming history and human landscape shaping revealed by lake sediment DNA. *Nat. Commun.* 5, 1–7.
- Giles, C.D., Isles, P.D.F., Manley, T., Xu, Y., Druschel, G.K., Schroth, A.W., 2016. 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.
- Gilliom, R.J., Bortleson, G.C., 1983. Relationships between water quality and phosphorus concentrations for lakes of the Puget Sound region, Washington. U.S Geological survey, Reston, Virginia.
- Glé, C., Del Amo, Y., Sautour, B., Laborde, P., Chardy, P., 2008. Variability of nutrients and phytoplankton primary production in a shallow macrotidal coastal ecosystem (Arcachon Bay, France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 76, 642–656.
- Gleason, R.A., Tangen, B.A., Laubhan, M.K., Kermes, K.E., Euliss Jr, N.H., 2007. Estimating water storage capacity of existing and potentially restorable wetland depressions in a subbasin of the Red River of the North. *USGS North. Prairie Wildl. Res. Cent.* 37p.
- Glock, N., Roy, A.S., Romero, D., Wein, T., Weissenbach, J., Revsbech, N.P., Høglund, S., Clemens, D., Sommer, S., Dagan, T., 2019. Metabolic preference of nitrate over oxygen as an electron acceptor in foraminifera from the Peruvian oxygen minimum zone. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 116, 2860–2865.
- Glud, R.N., Gundersen, J.K., Jørgensen, B.B., Revsbech, N.P. and Schulz, H.D., 1994. Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediments in the eastern South Atlantic Ocean: in situ and laboratory measurements. *Deep-Sea Res.* 41, 1767–1788.

- Goffart A., Hecq J.H., Legendre L., 2002. Changes in the development of the winter-spring phytoplankton bloom in the Bay of Calvi (NW Mediterranean) over the last two decades: a response to changing climate? *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 236, 45-60.
- Gohin F., 2011. Annual cycles of chlorophyll a, non-algal suspended particulate matter and turbidity observed from space and in situ coastal waters. *Ocean Science* 7, 705-732.
- Golterman, H.L., 1995. Theoretical aspect of the adsorption of ortho-phosphate onto iron-hydroxyde. *Hydrobiol.* 315, 59-65.
- Golubkov, M., Golubkov, S., 2022. Impact of the Construction of New Port Facilities on Primary Production of Plankton in the Neva Estuary (Baltic Sea). *Front. Mar. Sci.* 9, 1–10.
- Graça, M.A.S., 2001. The role of invertebrates on leaf litter decomposition in streams - a review. *Int. Rev. Hydrobiol.* 86, 383-393.
- Graf G, Rosenberg R (1997) Bioresuspension and biodeposition: a review. *J Mar Sys* 11, 269–278.
- Grenz, C., Cloern, J.E., Hager, S.W., Cole, B.E., 2000. Nutrient and Oxygen Fluxes During a Spring Phyto-. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 197, 67–80.
- Grenz, C., Moutin, T., Picot, B., Massé, H., 1991. Comparaison de deux méthodes de mesure de flux de nutriments à l'interface eau-sédiment : méthode des peepers et méthode des chambres benthiques. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 313, 239–244.
- Gribsholt, B., Boschker, H.T.S., Struyf, E., Andersson, M., Tramper, A., De Brabandere, L., van Damme, S., Brion, N., Meire, P., Dehairs, F., Middelburg, J.J., Heip, C.H.R., 2005. Nitrogen processing in a tidal freshwater marsh: a whole-ecosystem N-15 labeling study. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1945–1959.
- Grimvall, A., Von Brömssen, C., Lindström, G., 2014. Using process-based models to filter out natural variability in observed concentrations of nitrogen and phosphorus in river water. *Environ. Monit. Assess.* 186, 5135–5152.
- Groleau, A., Sarazin, G., Vinçon-Leite, B., Tassin, B., Quiblier-Llobéras, C., 2000. Tracing calcite precipitation with specific conductance in a hard water alpine lake (Lake Bourget). *Water Res.* 34, 4151–4160.
- Grüneberg, B., Dadi, T., Lindim, C., Fischer, H., 2014. Effects of nitrogen and phosphorus load reduction on benthic phosphorus release in a riverine lake. *Biogeochemistry* 123, 185–202.
- Guarini, J. M., Blanchard, G. F., Bacher, C., Gros, P., Riera, P., Richard, P., Gouleau, D., Galois, R., Prou, J., Sauriau, P. G. 1998. Dynamics of spatial patterns of microphytobenthic biomass: inferences from a geostatistical analysis of two comprehensive surveys in Marennes-Oleron Bay (France). *Mar. Ecol. Progress Ser.* 166, 131-141.
- Guarini, J.M., Gros, P., Blanchard, G., Richard, P., Fillon, A., 2004. Benthic contribution to pelagic microalgal communities in two semi-enclosed, European-type littoral ecosystems (Marennes-Oléron Bay and Aiguillon Bay, France). *J. Sea Res.* 52, 241–258.

- Guillaud, J.F. et al., 2008. Seasonal variation of riverine nutrient inputs in the northern Bay of Biscay (France), and patterns of marine phytoplankton response. *Journal of Marine Systems*, 72, 309-319.
- Gundersen, J.K., Glud, R.N. and Jørgensen, B.B., 1995. Oxygen turnover in the sea bed (in Danish). Danish Ministry of Environment and Energy, Copenhagen, 57, 155 pp.
- Haese R. R. The biogeochemistry of iron, 2005. In: Schulz H. D., Zabel M. (eds), *Marine Geochemistry*, 2nd revised, updated and extended edition, p. 241.
- Hamilton, S.K., Kellendorfer, J., Lehner, B., Tobler, M., 2007. Remote sensing of floodplain geomorphology as a surrogate for biodiversity in a tropical river system (Madre de Dios, Peru). *Geomorphology* 89, 23–38.
- Hamilton, S.K., Sippel, S.J., Calheiros, D.F., Melack, J.M., 1997. An anoxic event and other biogeochemical effects of the Pantanal wetland on the Paraguay River. *Limnol. Oceanogr.* 42, 257–272.
- Hansen, J., Reitzel, K., Jensen, H.S., Andersen, F., 2003. Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake. *Hydrobiologia* 492, 139–149.
- Hargrave, B.T., 1973. Coupling carbon flow through some pelagic and benthic communities. *J Fish Res Board Can.* 30, 1317–1326.
- Harrison, W.G., 1978. Experimental measurements of nitrogen remineralization in coastal waters. *Limnol. Oceanogr.* 23, 684–694.
- Harrison, W.G., 1980. Nutrient Regeneration and Primary Production in the Sea. In: Falkowski, P.G. (eds) *Primary Productivity in the Sea*. Environmental Science Research, vol 19. Springer, Boston, MA.
- Harter, S.K., Mitsch, W.J., 2003. Patterns of Short-Term Sedimentation in a Freshwater Created Marsh. *J. Environ. Qual.* 32, 325–334.
- Hartzell, J.L., Jordan, T.E., 2012. Shifts in the relative availability of phosphorus and nitrogen along estuarine salinity gradients. *Biogeochemistry* 107, 489–500.
- Hassett, R. P., Cardinale, B., Stabler, L. B., and Elser, J. J., 1997. Ecological stoichiometry of N and P in pelagic ecosystems: comparison of lakes and oceans with emphasis on the zooplankton-phytoplankton interaction. *Limnol. Oceanogr.* 42, 648–662.
- Hauck, J., Gerdes, D., Hillenbrand, C.D., Hoppema, M., Kuhn, G., Nehrke, G., Völker, C., Wolf-Gladrow, D., 2012. Distribution and mineralogy of carbonate sediments on Antarctic shelves. *J Mar Syst.* 90, 77–87.
- Hauck, S., Benz, M., Brune, A., Schink, B., 2001. Ferrous iron oxidation by denitrifying bacteria in profundal sediments of a deep lake (Lake Constance). *FEMS Microbiol. Ecol.* 37, 127–134.
- Hays G.C., Richardson A.J., Robinson C., 2005. Climate change and marine plankton. *Ecol. Evol.* 20, 337-344.

- He, Q., Qiu, Y., Liu, H., Sun, X., Kang, L., Cao, L., Li, H., Ai, H., 2017. New insights into the impacts of suspended particulate matter on phytoplankton density in a tributary of the Three Gorges Reservoir, China. *Sci. Rep.* 7, 1–11.
- Hecky, R. E., Campbell, P., and Hendzel, L., 1993. The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. *Limnol. Oceanogr.* 38, 709–724.
- 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.
- Hedges, J. I., et Keil, R. G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.* 49, 81-115.
- Hedges, J. I., et Oades, J. M., 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem* 27, 319-361.
- Hedges, J. I., Turin, H., et Ertel, J. R., 1984. Sources and distributions of sedimentary organic matter in the Columbia River drainage basin, Washington and Oregon. *Limnol Oceanogr.* 29, 35–46.
- Hensen, C., Landenberger, H., Zabel, M., Gundersen, J.K., Glud, R.N. and Schulz, H.D., 1997. Simulation of early diagenetic processes in continental slope sediments off Southwest Africa: The Computer Model CoTAM tested. *Mar. Geol.* 144, 191-210.
- Hensen, C., Zabel, M., Schultz, H. N. 2006. Early Diagenesis at the Benthic Boundary Layer: Oxygen, Nitrogen, and Phosphorus in Marine Sediments. In : *Marine Geochemistry 2nd revised, updated and extended edition.* Springer, Germany.
- Herbert, E.R., Boon, P., Burgin, A.J., Neubauer, S.C., Franklin, R.B., Ardon, M., Hopfensperger, K.N., Lamers, L.P.M., Gell, P., Langley, J.A., 2015. A global perspective on wetland salinization: Ecological consequences of a growing threat to freshwater wetlands. *Ecosphere* 6, 1–43.
- Hernandez Farinas, T., Ribeiro, L., Soudant, D., Belin, C., Bacher, C., Lampert, L., Barillé, L., 2017. Contribution of benthic microalgae to the temporal variation in phytoplankton assemblages in a macrotidal system. *J. Phycol.* 53, 1020–1034.
- Herzprung, P., Schultze, M., Hupfer, M., Boehrer, B., Tümpling, W.v., Duffek, A., Duffek, A., Van der Veen, A., Friese, K., 2010. Flood effects on phosphorus immobilisation in a river water filled pit lake-case study lake Goitsche (Germany). *Limnologica* 40, 182–190.
- Hjulström, F. 1939. Transportation of detritus by moving water, in *Recent Marine Sediments; A Symposium*, Trask, P. D., Ed., American Association of Petrology and Geology, 5.
- Hlaili, A.S., Niquil, N., Legendre, L., 2014. Planktonic food webs revisited: reanalysis of results from the linear inverse approach. *Prog. Oceanogr.* 120, 216–229.
- Hogan, J.F., Phillips, F.M., Mills, S.K., Hendrickx, J.M.H., Ruiz, J., Chesley, J.T., Asmerom, Y., 2007. Geologic origins of salinization in a semi-arid river: The role of sedimentary basin brines. *Geology* 35, 1063–1066.

- Holland, M.M. 1988. Report of a SCOPE/MAB Workshop on Ecotones. In *A New Look at Ecotones: Emerging International Projects on Landscape Boundaries*. Edited by F. diCastri, A.J. Hansen and M.M. Holland. *Biol. Int. Spec. Issue* 17.
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L., Stuanes, A.O., 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiologia* 170, 19–34.
- Hopkinson, C., Giblin A., 2008. Nitrogen dynamics in salt marsh ecosystems. In D. Capone, D. Bronk, D. Mulholland and E. Carpenter [eds.], *Nitrogen in the marine environment*. Academic, 977–1022.
- Hopkinson, C.S., 1987. Nutrient regeneration in shallow-water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, USA. *Mar. Biol.* 94, 127–142.
- Horppila, J., 2019. Sediment nutrients, ecological status and restoration of lakes. *Water Res.* 160, 206–208.
- 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., Sharpley, A., Walker, D., 2002. Sources of nutrient pollution to coastal waters in the United States: Implications for achieving coastal water quality goals. *Estuaries* 25, 656–676.
- Howarth, W. 2011. *Diffuse Water Pollution and Diffuse Environmental Laws: Tackling Diffuse Water Pollution in England*, Report by the Comptroller and Auditor General. *J. Environ. Law*, 23, 129–141.
- Huang, L., Fu, L., Jin, C., Gielen, G., Lin, X., Wang, H., Zhang, Y., 2011. Effect of temperature on phosphorus sorption to sediments from shallow eutrophic lakes. *Ecol. Eng.* 37, 1515–1522.
- Huettel, M., Rusch, A., 2000. Advective particle transport into permeable sediments-evidence from experiments in an intertidal sandflat. *Limnol. Oceanogr.* 45, 525–533.
- Huettel, M., Rusch, A., 2000. Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediment. *Limnol. Oceanogr.* 45, 534–549.
- Huisman, J., Sharples, J., Stroom, J. M., Visser, P. M., Kardinaal, W. E. A., Verspagen, J. M. H., Sommeijer, B., 2004. Changes in turbulent mixing shift competition for light between phytoplankton species. *Ecology*, 85, 2960–2970.
- Hulth, S., Aller, R. C., Gilbert, F., 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 49–66.
- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Bodungen, B. v., 1997. Effect of Danube River dam on and ecosystem structure. *Nature* 386, 385–388.
- Hussian, A.M., Morsi, H.H., Goher, M.E., 2014. Microphytobenthos, Meiobenthos and Sediment Quality of Qarun Lake , Egypt. *Int. J. Environ.* 3, 172–183.
- Hutchinson, G.E. 1967. *A Treatise on Limnology. Introduction to Lake Biology and the Limnoplankton (Volume II)*. John Wiley and Sons, New York.

- Irigoiien, X., Castel, J., 1997. Light limitation and distribution of chlorophyll pigments in a highly turbid estuary: The Gironde (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 44, 507–517.
- Isla, E., 2016a. Environmental controls on sediment composition and particle fluxes over the Antarctic continental shelf. In: Beylich A, Dixon J, Zwoliński Z (eds) *Source-to-sink fluxes in undisturbed cold environments*. Cambridge University Press, Cambridge, pp.199–212.
- Isla, E., 2016b. Organic carbon and biogenic silica in marine sediments in the vicinities of the Antarctic Peninsula: spatial patterns across a climatic gradient. *Polar Biol.* 39, 819–828.
- Istvánovics, V., Honti, M., 2012. Efficiency of nutrient management in controlling eutrophication of running waters in the Middle Danube Basin. *Hydrobiologia* 686, 55–71.
- Ittekkot, V., 1988. Global trends in the nature of organic matter in river suspensions. *Nature* 332, 436–438.
- Jacobsen, B.A., Simonsen, P., 1993. Disturbance events affecting phytoplankton biomass, composition and species diversity in a shallow, eutrophic, temperate lake. *Hydrobiologia*, 249, 9–14.
- James, M.L., Zedler, J.B., 2000. Dynamics of wetland and upland subshrubs at the salt marsh-coastal sage scrub ecotone. *Am. Midl. Nat.* 143, 298–311.
- Javanaud, C., 2011. Rôle de l'oxydation anaérobie de l'ammonium dans la production de N₂ : Anamox et nitrification anaérobie impliquant la réduction des oxydes de manganèse. Aix Marseille 2.
- 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.
- Jensen, M., Lomstein, E., Sørensen, 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., Søndergaard, M., Jensen, J.P., Havens, K.E., Anneville, O., Carvalho, L., Covenay, M.F., Deneke, R., Dokulil, M.T., Foy, B., Gerdeaux, D., Hampton, S.E., Hilt, S., Kangur, K., Köler, J., Lammens, E.H.H.R., Lauridsen, T.L., Manca, M., Miracle, M.R., Moss, B., Noges, P., Persson, G., Phillips, G., Portielje, R., Romo, S., Schelske, C.L., Straile, D., Tatrai, I., Willen, 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.
- Jézéquel, D., Brayner, R., Metzger, E., Viollier, E., Prévot, F., Fiévet, F., 2007. Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-waters by thin-film based imaging. *Thau lagoon (France). Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 420–431.
- Ji, B., Yang, K., Zhu, L., Jiang Y., Wang H., Zhou J., Zhang H. 2015. Aerobic denitrification: A review of important advances of the last 30 years. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 20, 643–651.
- Ji, N., Liu, Y., Wang, S., Wu, Z., Li, H., 2022. Buffering effect of suspended particulate matter on phosphorus cycling during transport from rivers to lakes. *Water Res.* 216, 118350.

- Jiang, Z., Liu, J., Chen, J., Chen, Q., Yan, X., Xuan, J., Zeng, J., 2014. Responses of summer phytoplankton community to drastic environmental changes in the Changjiang (Yangtze River) estuary during the past 50 years. *Water Res.* 54, 1–11.
- Jickell, T.D., 1998. Nutrient Biogeochemistry of the Coastal Zone. *Science* 281, 217–222.
- Johannesson, K.M., Andersson, J.L., Tonderski, K.S., 2011. Efficiency of a constructed wetland for retention of sediment-associated phosphorus. *Hydrobiologia* 674, 179–190.
- Johnson, P.W., Sieburth, J.M.N., 1979. Chroococcoid cyanobacteria in the sea: A ubiquitous and diverse phototrophic biomass. *Limnol. Oceanogr.* 24, 928–935.
- Johnston, C.A., 1993. Material fluxes across wetland ecotone in northern landscapes. *Ecol. Appl.* 3, 424–440.
- Johnston, C.A., 1991. Sediment and nutrient retention by freshwater wetlands: effects on surface water quality. *Crit. Rev. Environ. Control* 21, 491–565.
- Johnston, S.G., Burton, E.D., Aaso, T., Tuckerman, G., 2014. Sulfur, iron and carbon cycling following hydrological restoration of acidic freshwater wetlands. *Chem. Geol.* 371, 9–26.
- Jones, J.G., Simon, B.M., Horsley, R.W., 1982. Microbiological sources of ammonia in freshwater lake sediments. *J. Gen. Microbiol.* 128, 2823–2831.
- Jorgensen, B.B., Des Marais, D.J., 1990. The diffusive boundary layer of sediments: oxygen microgradients over a microbial mat. *Limnol Oceanogr.* 35, 1343–1355.
- Jorgensen, B.B. 2006. Bacteria and Marine Biogeochemistry. In : Schultz, H. D., Zabel, M., editors, *Marine Geochemistry* 2nd revised, updated and extended edition, Springer, Germany.
- Jørgensen, B.B., Weber, A., and Zopfi, J., 2001. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. *Deep-Sea Res.* 48, 2097–2120.
- Junk, W.J., Bayley, P.B., Sparks, R.E., 1989. The flood pulse concept in riverfloodplain systems. D.P. Dodge (Ed.), *Proceedings of the International Large River Symposium*. Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. 106, 110–127.
- Jurado, E., Dachs, J., Duarte, C.M., Simó, R., 2008. Atmospheric deposition of organic and black carbon to the global oceans. *Atmos. Environ.* 42, 7931–7939.
- Justic, D., Rabalais, N.N., Turner, R.E., Dortch, Q., 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 40, 339–356.
- Kamp, A., Høgslund, S., Risgaard-Petersen, N., Stief, P., 2015. Nitrate storage and dissimilatory nitrate reduction by eukaryotic microbes. *Front. Microbiol.* 6, 1–15.
- Kavanagh, J.A., Harrison, S.S.C., 2014. The contribution of a drainage network to the spatial and temporal patterns of macroinvertebrate diversity across an agricultural headwater catchment. *Biol. Environ.* 114B, 181–197.
- Keller, J.K., Bridgham, S.D., 2007. Pathways of anaerobic carbon cycling across an ombrotrophic–minerotrophic peatland gradient. *Limnol. Oceanogr.* 52, 96–107.

- Kelly, J., Berounsky, V., Nixon, S., Oviatt, C., 1985. Benthic-pelagic coupling and nutrient cycling across an experimental eutrophication gradient. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 26, 207–219.
- Kelly, M., 2012. The semiotics of slime: visual representation of phytobenthos as an aid to understanding ecological status. *Freshw. Rev.* 5, 105–119.
- Kemp, W.M., Boynton, W.R., 1984. Spatial and temporal coupling of nutrient inputs to estuarine primary production: the role of particulate transport and decomposition. *Bull. Mar. Sci.* 35, 522–535.
- Khalil, K., Laverman, A.M., Raimonet, M., Rabouille, C., 2018. Importance of nitrate reduction in benthic carbon mineralization in two eutrophic estuaries: Modeling, observations and laboratory experiments. *Mar. Chem.* 199, 24–36.
- Kibirige, I., Perissinotto, R., 2003. In situ feeding rates and grazing impact of zooplankton in a South African temporarily open estuary. *Mar. Biol.* 142, 357–367.
- Kim, B.K., Joo, H.M., Jung, J., Lee, B., Ha, S.Y., 2020. In situ rates of carbon and nitrogen uptake by phytoplankton and the contribution of picophytoplankton in kongsfjorden, svalbard. *Water*, 12, 1–22.
- Kinsman-Costello, L.E., 2012. Dissertation: Effects of Water Level Fluctuations on Phosphorus, Iron, Sulfur, and Nitrogen Cycling in Shallow Freshwater Ecosystems. Michigan State University.
- Kirby, R.R., Beaugrand, G., Lindley, J.A., Richardson, A.J., Edwards, M., Reid, P.C., 2007. Climate effects and benthic-pelagic coupling in the North Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 330, 31–38.
- Kirk, J.T.O., 2010. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems (3rd ed.). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Kirkby, C.A., Kirkegaard, J.A., Richardson, A.E., Wade, L.J., Blanchard, C., Batten, G., 2011. Stable soil organic matter: A comparison of C:N:P:S ratios in Australian and other world soils. *Geoderma* 163, 197–208.
- Kiss, Á.K., Ács, É., Kiss, K.T. & Török, J.K., 2009. Structure and seasonal dynamics of the protozoan community (heterotrophic flagellates, ciliates, amoeboid protozoa) in the plankton of a large river (River Danube, Hungary). *Eur. J. of Protistol.* 45, 121–138.
- Klawonn, I., Bonaglia, S., Whitehouse, M.J., Littmann, S., Tienken, D., Kuypers, M.M.M., Brüchert, V., Ploug, H., 2019. Untangling hidden nutrient dynamics: rapid ammonium cycling and single-cell ammonium assimilation in marine plankton communities. *ISME J.* 13, 1960–1974.
- Knowles R., 1982. Denitrification. *Microbiol Rev.* 46, 43–70.
- Köhler, J., Hilt, S., Adrian, R., Nicklisch, A., Kozerski, H.P., Walz, N., 2005. Long-term response of a shallow, moderately flushed lake to reduced external phosphorus and nitrogen loading. *Freshw. Biol.* 50, 1639–1650.
- Koop, K., Boynton, W., Wulff, F., Carman, R., 1990. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 63, 65–77.

- Koop-Jakobsen, K., Giblin, A.E., 2010. The effect of increased nitrate loading on nitrate reduction via denitrification and DNRA in salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.* 55, 789–802.
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701–1710.
- Kouassi, E., Pagano, M., Saint-Jean, L., Arfi, R., Bouvy, M., 2001. Vertical migrations and feeding rhythms of *Acartia clausi* and *Pseudodiaptomus hessei* (Copepoda: Calanoida) in a tropical lagoon (Ebrié, Côte d’Ivoire). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 52, 715–728.
- Kraal, P., Burton, E.D., Rose, A.L., Kocar, B.D., Lockhart, R.S., Grice, K., Bush, R.T., Tan, E., Webb, S.M., 2015. Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary. *Chem. Geol.* 392, 19–31.
- Krabbenhoft, D.P., Anderson, M.P., Bowser, C.J., 1990. Estimating groundwater exchange with lakes: 2. Calibration of a three-dimensional, solute transport model to a stable isotope plume. *Water Resour. Res.* 26, 2455–2462.
- Kristensen E (2000) Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. In: *Life at Interfaces and Under Extreme Conditions*. Liebezeit G, Dittmann S, Kröncke I (eds) Springer Netherlands, Dordrecht, p 1–24.
- Kristensen, E., et Holmer, M., 2001. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors (O_2 , NO_3^- , and SO_4^{2-}), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geoch. Cosmoch. Acta* 65, 419–433.
- Kristensen, E., Mangion, P., Tang, M., Flindt, M.R., Holmer, M., Ulomi, S., 2011. Microbial carbon oxidation rates and pathways in sediments of two Tanzanian mangrove forests. *Biogeochemistry* 103, 143–158.
- Krom, M, Davison, P, Zhang, H, Davison, W, 1994. High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1967–1972.
- La Roche, J., 1983. Ammonium regeneration: its contribution to phytoplankton nitrogen requirements in a eutrophic environment. *Mar. Biol.* 75, 231–240.
- La, W., Han, X., Liu, C.Q., Ding, H., Liu, M., Sun, F., Li, S., Lang, Y., 2022. Sulfate concentrations affect sulfate reduction pathways and methane consumption in coastal wetlands. *Water Res.* 217, 118441.
- Lacour, L., Ardyna, M., Stec, K.F., Claustre, H., Prieur, L., Poteau, A., Ribera D’Alcala, M., Iudicone, D., 2017. Unexpected winter phytoplankton blooms in the North Atlantic subpolar gyre. *Nat. Geosci.* 10, 836–839.
- Laggoun-défarge, F., Muller, F., Laggoun-défarge, F., Muller, F., Muller, F., 2008. Les tourbières et leur rôle de stockage de carbone face aux changements climatiques. *Zones Humides Info*, pp. 22–24.
- Lake, S.J., Brush, M.J., 2011. The contribution of microphytobenthos to total productivity in upper Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 95, 289–297.

- Lamers, L.P.M., Sarah-J., F., Samborska, E.M., Van Dulken, I.A.R., Van Hengstum, G., Roelofs, J.G.M., 2002. Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulfate-polluted freshwater wetlands. *Limnol. Oceanogr.* 47, 585–593.
- Lannuzel, R., 2018. Dynamique du carbone et des nutriments dans la zone côtière Baie de l'Aiguillon -Pertuis Breton et influence des apports terrestres du bassin versant du Marais poitevin. Rapp. Master 2. Ifremer, La Rochelle Université.
- Lavaud, S., 2002. La palu de Bordeaux aux XVe et XVIe siècles. *Annales du Midi*, Privat, Toulouse, 237, 25-44.
- Laverman, A.M., Morelle, J., Roose-Amsaleg, C., Pannard, A., 2021. Estuarine benthic nitrate reduction rates: potential role of microalgae? *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 257, 107394.
- Law, R.J., 2011. A review of the function and uses of, and factors affecting, stream phytobenthos. *Freshw. Rev.* 4, 135–166.
- Le Moal, M., Gascuel-Oudou, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefebvre, A., Pinay, G., 2019. Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Sci. Total Environ.* 651, 1–11.
- Leavitt, P.R., 1993. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. *J. Paleolimnol.* 9, 109–127.
- Leavitt, P.R., Carpenter, S.R., 1990. Aphotic pigment degradation in the hypolimnion: implications for sedimentation studies and paleolimnology. *Limnol. Oceanogr.* 35, 520–534.
- Leboulanger C., Rimet F., de Lacotte M.H., Bérard A., 2001. Effects of atrazine and nicosulfuron on freshwater microalgae. *Environ. Int.* 26, 131-135.
- Lee, C.G., Fletcher, T.D., Sun, G., 2009. Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Eng. Life Sci.* 9, 11–22.
- Lefeuvre, J.C., Feunteun, E., Thorin, S., 2004. European Salt Marsh Modelling. EUROSSAM, 1 ed. vol. 1 and 2, 583pp.
- Legendre, L., Rassoulzadegan, F., 1995. Plankton and nutrient dynamics in marine waters. *Ophelia*, 41, 153–172.
- Lehner, B., Döll, P., 2004. Development and validation of a global database of lakes, reservoirs and wetlands. *J. Hydrol.* 296, 1–22.
- Leland, H.V., Porter, S.D., 2000. Distribution of benthic algae in the upper Illinois River basin in relation to geology and land use. *Freshw. Biol.* 44, 279–301.
- Lepori, F., Robin, J., 2014. Nitrogen limitation of the phytobenthos in Alpine lakes: results from nutrient-diffusing substrata. *Freshw. Biol.* 59, 1633–1645.
- Lerotholi, S., Palmer, C.G., Rowntree, K., 2004. Bioassessment of a river in a semi-arid, agricultural catchment, Eastern Cape. *Proc. 2004 Water Inst. South. Africa Bienn. Conf. Cape Town, South Africa* 338–344.
- Levin, L.A., Boesch, D.F., Covich, A., Dahm, C., Erséus, C., Ewel, K.C., Kneib, R.T., Moldenke, A., Palmer, M.A., Snelgrove, P., Strayer, D., Weslawski, J.M., 2001. The

- function of marine critical transition zones and the importance of sediment biodiversity. *Ecosystems* 4, 430–451.
- Lewandowski, J., Rüter, K., Hupfer, M., 2002. Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: results from a novel dialysis sampler. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2039–2047.
- Lewis Jr, W.M., 1974. Primary production in the plankton community of a tropical lake. *Ecological Monographs*, 44, 377–409.
- Li, C., Ding, S., Yang, L., Wang, Y., Ren, M., Chen, M., Fan, X., Lichtfouse, E., 2019. *Diffusive Gradients in Thin Films: Devices, Materials and Applications*, Environmental Chemistry Letters. Springer International Publishing.
- Li, H., Song, C.L., Cao, X.Y., Zhou, Y.Y., 2016. The phosphorus release pathways and their mechanisms driven by organic carbon and nitrogen in sediments of eutrophic shallow lakes. *Sci. Total Environ.* 572, 280–288.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703–714.
- Libes, S. 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry* (second ed). Academic Press, USA.
- Liboriussen, L., Jeppesen, E., 2006. Structure, biomass, production and depth distribution of periphyton on artificial substratum in shallow lakes with contrasting nutrient concentrations. *Freshw. Biol.* 51, 95–109.
- Lipschultz, F., 1995. Nitrogen-specific uptake rates of marine phytoplankton isolated from natural populations of particles by flow cytometry. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 123, 245–258.
- Litchman, E., de Tezanos Pinto, P., Klausmeier, C. A., Thomas, M.K., Yoshiyama, K., 2010. Linking traits to species diversity and community structure in phytoplankton. *Hydrobiologia*, 653, 15–28.
- Liu, C., Du, Y., Chen, K., Ma, S., Chen, B., Lan, Y., 2016. Contrasting exchanges of nitrogen and phosphorus across the sediment–water interface during the drying and re-inundation of littoral eutrophic sediment. *Environ. Pollut.* 255, 113356.
- Liu, J., Luo, X., Zhang, N., Wu, Y., 2016. Phosphorus released from sediment of Dianchi lake and its effect on growth of *Microcystis aeruginosa*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 16321–16328.
- Liu, X., Laws, E.A., Xie, Y., Wang, L., Lin, L., Huang, B., 2019. Uncoupling of Seasonal Variations Between Phytoplankton Chlorophyll a and Production in the East China Sea. *J. Geophys. Res : Biogeo.* 124, 2400–2415.
- Lohrer, A.M., Halliday, N.J., Thrush, S.F., Hewitt, J.E., Rodil, I.F., 2010. Ecosystem functioning in a disturbance-recovery context: contribution of macrofauna to primary production and nutrient release on intertidal sandflats. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 390, 6–13.
- Lohrer, A.M., Thrush, S.F., Gibbs, M.M., 2004. Bioturbators enhance ecosystem function through complex biogeochemical interactions. *Nature* 431, 1092–1095.

- Loomis, M.J., Craft, C.B., 2010. Carbon Sequestration and Nutrient (Nitrogen, Phosphorus) Accumulation in River-Dominated Tidal Marshes, Georgia, USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74, 1028–1036.
- Louchart, A. 2020. Dynamique spatio-temporelle des communautés phytoplanctoniques côtières et de leurs caractéristiques intrinsèques, à partir d'une approche automatisée à haute résolution. *Biologie de l'environnement, des populations, écologie*. Université du Littoral-Côte d'Opale.
- Louis, J., Jeanneau, L., Andrieux-Loyer, F., Gruau, G., Caradec, F., Lebris, L., Chorin, M., Jardé, E., Rabiller, E., Petton, E., Bouger, G., Petitjean, P., M. Laverman, A. M. 2021. Are benthic nutrient fluxes from intertidal mudflats driven by surface sediment characteristics? *Comptes Rendus Géoscience* 353, 173-191
- Lu, X.Q., Maie, N., Hanna, J.V., Childers, D.L., Jaffé, R., 2003. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. *Water Res.* 37, 2599–2606.
- Lunven, M., Guillaud, J.F., Youéno, A., Crassous, M.P., Berric, R., Le Gall, E., Kérouel, R., Labry, C., Aminot, A., 2005. Nutrient and phytoplankton distribution in the Loire river plume (Bay of Biscay, France) resolved by a new fine scale sampler. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 65, 94–108.
- Luo, M., Huang, J.F., Zhu, W.F., Tong, C., 2017. Impacts of increasing salinity and inundation on rates and pathways of organic carbon mineralization in tidal wetlands: a review. *Hydrobiologia* 827, 31–49.
- Luo, P., Liu, F., Liu, X., Wu, X., Yao, R., Chen, L., Li, X., Xiao, R., Wu, J., 2017. Phosphorus removal from lagoon-pretreated swine wastewater by pilot-scale surface flow constructed wetlands planted with *Myriophyllum aquaticum*. *Sci. Total Environ.* 576, 490–497.
- Lynn, D.H., 2003. The journal of eukaryotic microbiology. *J. Eukaryot. Microbiol.* 50, 1–2.
- Ma, S., Luther, G.W.I., Keller, J., Madison, A.S., Metzger, E., Emerson, D., Megonigal, J.P., 2008. Solid-state Au/Hg microelectrode for the investigation of Fe and Mn cycling in a freshwater wetland: implications for methane production. *Electroanalysis* 20, 233–239.
- Ma, W., Zhu, M., Yang, G., Li, T., 2017. In situ , high-resolution DGT measurements of dissolved sulfide, iron and phosphorus in sediments of the East China Sea : Insights into phosphorus mobilization and microbial iron reduction. *Mar. Pollut. Bull.* 124, 400–410.
- Maberly, S.C., Pitt, J.A., Davies, P.S., Carvalho, L., 2020. Nitrogen and phosphorus limitation and the management of small productive lakes. *Inl. Waters* 10, 159–172.
- MacIntyre, H. L., Geider, R. J., Miller, D. C., 1996. Microphytobenthos: The Ecological Role of the "Secret Garden" of Unvegetated, Shallow-Water Marine Habitats. I. Distribution, Abundance and Primary Production. *Estuaries* 19, 186-201.
- MacIntyre, H.L., Cullen, J.J., 1995. Fine-scale vertical resolution of chlorophyll and photosynthetic parameters in shallow-water benthos. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 122, 227–238.

- MacIntyre, H.L., Cullen, J.J., 1996. Primary production by suspended and benthic microalgae in a turbid estuary: Time-scales of variability in San Antonio Bay, Texas. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 145, 245–268.
- Maguer, J.F., L'Helguen, S., Waeles, M., Morin, P., Riso, R., Caradec, J., 2009. Size-fractionated phytoplankton biomass and nitrogen uptake in response to high nutrient load in the North Biscay Bay in spring. *Cont. Shelf Res.* 29, 1103–1110.
- Malecki, L.M., White, J.R., Reddy, K.R., 2004. Wetlands and Aquatic Processes. *J. Environ. Qual.* 33, 1545–1555.
- Malone, T.C., Boicourt, W.C., Cornwell, J.C., Harding Jr., L.W., Stevenson, J.C., 2003. The Choptank River: a mid-Chesapeake Bay index site for evaluating ecosystem responses to nutrient management. Final report to the Coastal Intensive Site Network (CISNet) Horn Point Environmental Laboratory, University of Maryland, Cambridge, MD, 64 pp.
- Manaud, F. 1987. Programme "MARAIS MARITIMES ATLANTIQUES" "Flux à l'entrée d'un Bassin du Marais expérimental du CREMA-L'HOUMEAU (17). Ifremer, p. 47.
- Mangan, S., Lohrer, A.M., Thrush, S.F., Pilditch, C.A., 2020. Water column turbidity not sediment nutrient enrichment moderates microphytobenthic primary production. *J. Mar. Sci. Eng.* 8, 732.
- Marañón, E., Cermeño, P., Fernández, E., Rodríguez, J., Zabala, L., 2004. Significance and mechanisms of photosynthetic production of dissolved organic carbon in a coastal eutrophic ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1652–1666.
- Marcus, N.H., Boero, F., 1998. Minireview: The importance of benthic-pelagic coupling and the forgotten role of life cycles in coastal aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* 43, 763–768.
- Marquis, E., Niquil, N., Delmas, D., Hartmann, H.J., Bonnet, D., Carlotti, F., Herbland, A., Labry, C., Sautour, B., Laborde, P., Vézina, A., Dupuy, C., 2007. Inverse analysis of the planktonic food web dynamics related to phytoplankton bloom development on the continental shelf of the Bay of Biscay, French coast. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 73, 223–235.
- Marsden, M.W., 1989. Lake restoration by reducing external phosphorus loading: the influence of sediment phosphorus release. *Freshw. Biol.* 21, 139–162.
- Martinez-Cruz, K., Sepulveda-Jauregui, A., Casper, P., Anthony, K.W., Smemo, K.A., Thalasso, F., 2018. Ubiquitous and significant anaerobic oxidation of methane in freshwater lake sediments. *Water Res.* 144, 332–340.
- Masclaux, H., Tortajada, S., Philippine, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2014. Planktonic food web structure and dynamic in freshwater marshes after a lock closing in early spring. *Aquat. Sci.* 77, 115–128.
- McKee, B. A., Aller, R. C., Allison, M. A., Bianchi, T. S., et Kineke, G. C., 2004. Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes. *Cont. Shelf Res.* 24, 899–926.
- McLaughlin, D. L., Kaplan, D.A., Cohen, M.J., 2014. A significant nexus: Geographically isolated wetlands influence landscape hydrology, *Water Resour. Res.*, 50, 7153–7166.

- McLaughlin, K., Howard, M.D.A., Robertson, G., Beck, C.D.A., Ho, M., Kessouri, F., Nezhlin, N.P., Sutula, M., Weisberg, S.B., 2021. Influence of anthropogenic nutrient inputs on rates of coastal ocean nitrogen and carbon cycling in the Southern California Bight, United States. *Elementa* 9, 1–24.
- McManus, M.A., Woodson, C.B., 2012. Plankton distribution and ocean dispersal. *J. Exp. Biol.* 215, 1008–1016.
- Megonigal, J.P., Neubauer, S.C., 2009. Biogeochemistry of tidal freshwater wetlands. In : Perillo, G. M. E., Wolanski, E., Cahoon, D. R., Brinson, M. M., editors, *Coastal Wetlands: An Integrated Ecosystem Approach*. Elsevier, 2009, p. 535.
- Megonigal, J.P., Hines, M.E., Visscher, P.T., 2004. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic metabolism. In: Schlesinger, W.H. (Ed.), *Biogeochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 317–424.
- Megonigal, J.P., Schlesinger, W.H., 2002. Methane-limited methanotrophy in tidal freshwater swamps. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 1062.
- Melton, E.D., Schmidt, C., Kappler, A., 2012. Microbial iron(II) oxidation in littoral freshwater lake sediment: The potential for competition between phototrophic vs. nitrate-reducing iron(II)-oxidizers. *Front. Microbiol.* 3, 1–12.
- Mercado J.M., Ramirez T., Cortés T., Sebastian T., Vargas-Yaez M., 2005. Seasonal and inter-annual variability of the phytoplankton communities in an upwelling area of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *Scientia Marina* 69, 451-465.
- Mercuri, G., Tatián, M., Momo, F., Fuentes, V.L., Sahade R., 2008. Massive input of terrigenous sediment into potter cove during austral summer and the effects on the bivalve *Laternula elliptica*: a laboratory experiment. *Ber Polar Meeresforsch* 571, 111–117.
- Merrill, J.Z., 1999. Tidal Freshwater Marshes as Nutrient Sinks: particulate Nutrient Burial and Denitrification. Ph.D. Dissertation, University of Maryland, College Park, MD, 342 pp.
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Jézéquel, D., 2007. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 406–419.
- Metzger, E., Thibault De Chanvalon, A., Cesbron, F., Barbe, A., Launeau, P., Jézéquel, D., Mouret, A., 2016. Simultaneous nitrite/nitrate imagery at millimeter scale through the water-sediment interface. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8188–8195.
- Metzler, P.M., Glibert, P.M., Gaeta, S.A., Ludlam J.M., 1997. New and regenerated production in the South Atlantic off Brazil. *Deep Sea Res. Part I* 44, 363-384.
- Meyer, J.L., Likens, G.E., 1979. Transport and transformation of phosphorus in a forest stream ecosystem. *Ecology*, 60, 1255-1269.
- Meysman, F.J., Boudreau, B.P., Middelburg, J.J., 2010. When and why does bioturbation lead to diffusive mixing? *J. Mar. Res.* 68, 881–920.
- Michaels AF, Silver MW (1988) Primary production, sinking fluxes and the microbial food web. *Deep Sea Res. Part I. Oceanogr. Res. Pap.* 35, 473- 490.

- Middelburg, J.J., Soetaert, K., Herman, P.M.J., Heip, C.H.R., 1996. Denitrification in marine sediments: a model study. *Global Biogeochem. Cycles* 10, 661–673.
- Millero, F.J., Sotolongo, S., Izaguirre, M., 1987. Oxidation kinetics of Fe (II) in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 793–801.
- Millhollon, E.P., Rodrigue, P.B., Rabb, J.L., Martin, D.F., Anderson, R.A., Dans, D.R., 2009. Designing a Constructed Wetland for the Detention of Agricultural Runoff for Water Quality Improvement. *J. Environ. Qual.* 38, 2458–2467.
- Minaudo, C., Meybeck, M., Moatar, F., Gassama, N., Curie, F., 2015. Eutrophication mitigation in rivers: 30 Years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980-2012). *Biogeosciences* 12, 2549–2563.
- Mitsch, W. J. & J. G. Gosselink, 2015. *Tidal Marshes. Wetlands*, 5th ed. Wiley, Hoboken, 259–310.
- Mitsch, W.J., Gossilink, J.G., 2000. The value of wetlands: Importance of scale and landscape setting. *Ecol. Econ.* 35, 25–33.
- Moncelon, R., Gouazé, M., Pineau, P., Bénéteau, E., Bréret, M., Philippine, O., Robin, F. X., Dupuy, C., Metzger, E., 2021. Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): evidence of temporal pattern. *Water Res.* 189, 116567.
- Moncelon, R., Metzger, E., Pineau, P., Emery, C., Bénéteau, E., de Lignières, C., Philippine, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2022. Drivers for primary producers' dynamics: New insights on annual benthos pelagos monitoring in anthropized freshwater marshes (Charente-Maritime, France). *Water Res.* 221, 118718.
- Monnoyer-Smith, L., 2019. La séquestration de carbone par les écosystèmes en France. Commissariat général du développement durable.
- Morais, P., Chicharo, M.A., Barbosa, A., 2003. Phytoplankton dynamics in a coastal saline lake (SE-Portugal). *Acta Oecologica* 24, 87–96.
- Morel, F. M. M. 1983. *Principles of aquatic chemistry*. Wiley Interscience, New York, 446 p.
- Morelle, J., Roose-Amsaleg, C., Laverman, A.M., 2022. Microphytobenthos as a source of labile organic matter for denitrifying microbes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 275, 108006.
- Mortazavi, B., Riggs, A.A., Caffrey, J.M., Genet, H., Phipps, S.W., 2012. The Contribution of Benthic Nutrient Regeneration to Primary Production in a Shallow Eutrophic Estuary, Weeks Bay, Alabama. *Estuaries and Coasts* 35, 862–877.
- Mostajir, B., Roques, C., Bouvier, C., Bouvier, T., Fouilland, É., Got, P., Floc'H, E. Le, Nougier, J., Mas, S., Sempéré, R., Sime-Ngando, T., Troussellier, M., Vidussi, F., 2015. Microbial food web structural and functional responses to oyster and fish as top predators. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 535, 11–27.
- Mostofa, K.M.G., Yoshioka, T., Mottaleb, A., Vione, D., 2012. *Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- Mostofa, K.M.G., Liu, C., Sakugawa, H., Vione, D., Minakata, D., Wu, F., 2013. Photoinduced and microbial generation of hydrogen peroxide and organic peroxides in natural waters. *Photobiogeochemistry of Organic Matter*, Environ. Sci. Eng. Springer, Berlin Heidelberg.
- Mucci, A., Sundby, B., Gehlen, M., Arakaki, T., Zhong, S., Silverberg, N., 2000. The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: A case study. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 47, 733–760.
- Mulderij, G., Van Nes, E.H., Van Donk, E., 2007. Macrophyte-phytoplankton interactions: The relative importance of allelopathy versus other factors. *Ecol. Modell.* 204, 85–92.
- Mulholland, P. J. 1981. *Organic Carbon Flow in a Swamp-Stream Ecosystem*. Ecol. Monogr. 51, 307-322.
- National Research Council. 2000. *Nutrient requirements of beef cattle*. 7th rev. ed. Update 2000. National Academy Press, Washington, DC.
- NDione, M., 2022. *Dynamique et identification des sources de contamination fécale dans un espace littoral connaissant des pratiques de tourisme et de loisirs : l'exemple de la baie d'Aytré*. Thèse de Doctorat, La Rochelle Université.
- Nedwell, D.B., Jickells, T.D., Trimmer, M., Sanders, R., 1999. Nutrients in estuaries. *Adv. Ecol. Res.* 29, 43–92.
- Neubauer, S.C., Anderson, I.C., Neikirk, B.B., 2005a. Nitrogen cycling and ecosystem exchanges in a Virginia tidal freshwater marsh. *Estuaries* 28, 909–922
- Neubauer, S.C., Emerson, D., Megonigal, J.P., 2008. Microbial oxidation and reduction of iron in the root zone and influences on metal mobility. In Violante, A., Huang, P.M., Gadd, G.M. (Eds.), *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, pp. 339–371.
- Neubauer, S.C., Givler, K., Valentine, S., Megonigal, J.P., 2005b. Seasonal patterns and plant-mediated controls of subsurface wetland biogeochemistry. *Ecology* 86, 3334–3344.
- Neubauer, S.C., Toledo-Duraín, G.E., Emerson, D., Megonigal, J.P., 2007. Returning to their roots: iron-oxidizing bacteria enhance short-term plaque formation in the wetland-plant rhizosphere. *Geomicrobiol. J.* 24, 65–73.
- Neupane, G., Donahoe, R.J., Arai, Y., 2014. Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite-water interface. *Chem. Geol.* 368, 31–38.
- Neustupa, J., Vesela, J., St'astný, J., 2013. Differential cell size structure of desmids and diatoms in the phytobenthos of peatlands. *Hydrobiologia* 709, 159–171.
- Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2000. Potential for nonenzymatic reduction of Fe(III) via electron shuttling in subsurface sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2472–2478.
- Ni, Z., Wang, S., Cai, J., Li, H., Jenkins, A., Maberly, S.C., May, L., 2019. The potential role of sediment organic phosphorus in algal growth in a low nutrient lake. *Environ. Pollut.* 255, 113235.
- Nielsen, E.S., 1951. The use of radio-active carbon (c14) for measuring organic production in the sea. *ICES J. Mar. Sci.* 18, 117–140.

- Nislow, K.H., Armstrong, J.D., McKelvey, S., 2004. Phosphorus flux due to Atlantic salmon (*Salmo salar*) in an oligotrophic upland stream: Effects of management and demography. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 61, 2401–2410.
- Nixon S.W., 1982. Nutrients dynamics, primary production and fisheries yields of lagoons. *Proc. Int. Symp. On coastal lagoons. SCOR/IABO/UNESCO, Bordeaux, France. Oceanologica Acta (n°SP)*, 357-371.
- Nixon, S. W. and Lee, V., 1986. *Wetlands and Water Quality*, Wetlands Research Program, Tech. Rep. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.
- Nixon, S.W., Oviatt, C.A., Garber, J., Lee, V., 1976. Diel Metabolism and Nutrient Dynamics in a Salt Marsh Embayment. *Ecology* 57, 740–750.
- Noges, P., van de Bund, W., Cardoso, A.C., Solimini, A.G., Heiskanen, A.S., 2009. Assessment of the ecological status of European surface waters: a work in progress. *Hydrobiologia* 633, 197–211.
- Nordi, K.Á., Thamdrup, B., Schubert, C.J., 2013. Anaerobic oxidation of methane in an iron-rich Danish freshwater lake sediment. *Limnol. Oceanogr.* 58, 546–554.
- Norrman, B., Zwiefel, U.L., Hopkinson, C.S., Brian, F., 1995. Production and utilization of dissolved organic carbon during an experimental diatom bloom. *Limnol. Oceanogr.* 40, 898–907.
- Nürnberg, G.K., Tarvainen, M., Ventelä, A.M., Sarvala, J., 2012. Internal phosphorus load estimation during biomanipulation in a large polymictic and mesotrophic lake. *Inl. Waters* 2, 147–162.
- Ockenden, M.C., Deasy, C., Quinton, J.N., Surridge, B., Stoate, C., 2014. Keeping agricultural soil out of rivers: Evidence of sediment and nutrient accumulation within field wetlands in the UK. *J. Environ. Manage.* 135, 54–62.
- Odum, E.P., 1968. A research challenge: evaluating the productivity of coastal and estuarine water. *Proceedings of the Second Sea Grant Conference, University of Rhode Island*, pp. 63–64.
- Odum, E.P., 1980. The status of three ecosystem-level hypothesis regarding salt marsh estuaries: tidal subsidy, outwelling, and detritus-based food chains. V.S. Kennedy (Ed.), *Estuarine Perspectives*, Academic Press, pp. 485-495.
- Odum, W.E., 1988. Comparative ecology of tidal freshwater and salt marshes. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 19, 147–176.
- Olde Venterink, H., Pieterse, N.M., Belgers, J.D.M., Wassen, M.J., De Ruiter, P.C., 2002. N, P, and K budgets along nutrient availability and productivity gradients in wetlands. *Ecol. Appl.* 12, 1010–1026.
- Olson, J.R., 2019. Predicting combined effects of land use and climate change on river and stream salinity. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 374.
- Orvain, F., De Crignis, M., Guizien, Katell, Lefebvre, S., Mallet, C., Takahashi, E., Dupuy, C., 2014. Tidal and seasonal effects on the short-term temporal patterns of bacteria,

- microphytobenthos and exopolymers in natural intertidal biofilms (Brouage, France). *J. Sea Res.* 92, 6–18.
- Orvain, F., Lefebvre, S., Montepini, J., S´ebire, M., Gangnery, A., Sylvand, B., 2012. Spatial and temporal interaction between sediment and microphytobenthos in a temperate estuarine macro-intertidal bay. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 458, 53–68.
- Oshiki, M., Ishii, S., Yoshida, K., Fujii, N., Ishiguro, M., Satoh, H., Okabe, S., 2013. Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 79, 4087–4093.
- Otero, E., Culp, R., Noakes, J.E., Hodson, R.E., 2000. Allocation of particulate organic carbon from different sources in two contrasting estuaries of southeastern U.S.A. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1753–1763.
- Padisák, J., 1993. The influence of different disturbance frequencies on the species richness, diversity and equitability of phytoplankton in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 249, 135–156.
- Padisák, J. 2004. Phytoplankton. In : O’Sullivan, P.E., Reynolds, C.S. *The Lakes Handbook*. (eds). Blackwell Publishing, Oxford. pp. 251-308.
- Padisák, J., Borics, G., Grigorszky, I., Soróczki-Pinter, E., 2006. Use of phytoplankton assemblages for monitoring ecological status of lakes within the Water Framework Directive : the assemblage index. *Hydrobiologia* 553, 1-14.
- Padisák, J., Reynolds, C.S., Sommer, U., 1993. Intermediate disturbance hypothesis in phytoplankton ecology. Springer Dordrecht, 199 pp.
- Padisák, J., Tóth, L. G., Rajczy, M., 1988. The role of storms in the summer succession of the phytoplankton community in a shallow lake (Lake Balaton, Hungary). *J. Plankton Res.* 10, 249–265.
- Paerl H.W., 2000. Marine Plankton. In : *The Ecology of Cyanobacteria*. Whitton B.A. and Potts M. (eds). Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 121-148.
- Paerl, H., W., Valdes, L. M., Joyner, A., R., Piehler, M. F. 2004. Solving Problems Resulting from Solutions: Evolution of a Dual Nutrient Management Strategy for the Eutrophying Neuse River Estuary, North Carolina. *Environ. Sci. Technol*, 38, 3068-3073.
- Pagès, A., Teasdale, P.R., Robertson, D., Bennett, W.W., Schäfer, J., Welsh, D.T., 2011. Representative measurement of two-dimensional reactive phosphate distributions and co-distributed iron(II) and sulfide in seagrass sediment porewaters. *Chemosphere* 85, 1256–1261.
- Palmer-Felgate, E.J., Mortimer, R.J.G., Krom, M.D., Jarvie, H.P., Williams, R.J., Spraggs, R.E., Stratford, C.J., 2011. Internal loading of phosphorus in a sedimentation pond of a treatment wetland: effect of a phytoplankton crash. *Sci. Total Environ.* 409, 2222–2232.
- Pan, F., Guo, Z., Cai, Y., Fu, Y., Wu, J., Wang, B., Liu, H., Gao, A., 2020. Cyclical patterns and (im)mobilization mechanisms of phosphorus in sediments from a small creek estuary: evidence from in situ monthly sampling and indoor experiments. *Water Res.* 171, 115479.

- Pan, F., Liu, H., Guo, Z., Li, Z., Wang, B., Cai, Y., Gao, A., 2019. Effects of tide and season changes on the iron-sulfur-phosphorus biogeochemistry in sediment porewater of a mangrove coast. *J. Hydrol. (Amst.)* 568, 686–702.
- Papy, L. (1938) L'Aunis et la Saintonge. *Annales de géographie*, 270, 627-629.
- Pastor, L., Rabouille, C., Metzger, E., Thibault de Chanvalon, A., Viollier, E., Deflandre, B., 2018. Transient early diagenetic processes in Rhône prodelta sediments revealed in contrasting flood events. *Cont. Shelf. Res.* 166, 65–76.
- Patrick, R., 1969. Some effects of temperature on freshwater algae. In D.A. Krenkel, F.L. Parker (Eds.), *Biological aspects of thermal pollution*. Nashville, TN: Vanderbilt University Press pp. 161–271.
- Pauer, J.J., Auer, M.T., 2000. Nitrification in the water column and sediment of a hypereutrophic lake and adjoining river system. *Water Res.* 34, 1247–1254.
- Peng, J., Huang, Y., Liu, T., Jiang, L., Xu, Z., Xing, W., Feng, X., De Maeyer, P., 2019. Atmospheric nitrogen pollution in urban agglomeration and its impact on alpine lake-case study of Tianchi Lake. *Sci. Total Environ.* 688, 312–323.
- Perkins, R.G., Underwood, G.J.C., 2001. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Water Res.* 35, 1399–1406.
- Peterjohn W.T., Correll D.L., 1984. Nutrient Dynamics in an Agricultural Watershed : Observations on the Role of A Riparian Forest. *Ecol. Soc. Am.* 65, 1466–1475.
- Pettersson, K., 2001. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken. *Sci. Total Environ.* 266, 79–86.
- Petzoldt, T., Uhlmann, D., 2006. Nitrogen emissions into freshwater ecosystems: is there a need for nitrate elimination in all wastewater treatment plants? *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 34, 305–324.
- Phillips, G., Willby, N., Moss, B., 2016. Submerged macrophyte decline in shallow lakes: What have we learnt in the last forty years? *Aquat. Bot.* 135, 37–45.
- Pineau, P., Agogué, H., Aubert, F., Bréret, M., Yves, B., Emery, C., Guillou, G., Lachaussée, N., Lebreton, B., Sauriau, P. G. 2021. Suivi à long terme dans le Pertuis d'Antioche : 10 ans de SOMLIT à La Rochelle. Colloque ILICO/EVOLECO, La Rochelle, France.
- Pischedda, L., Cuny, P., Esteves, J.L., Poggiale, J.C., Gilbert, F., 2012. Spatial oxygen heterogeneity in a *Hediste diversicolor* irrigated burrow. *Hydrobiol.* 680,109-124.
- Polsenaere P., Lannuzel R., Chabirand J M, Geairon P., Guesdon S., Le Moine O., Soletchnik P., 2018. Projet Aiguillon : Résultats du suivi 2017. Conseil Scientifique des Réserves Sud-Vendée. 17 décembre 2018, Saint-Denis-Du-Payré, France.
- Post, D.M., 2002. The long and short of food chain length. *Trends Ecol. Evol.* 17, 269–277.
- Postma, D., 1982. Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.* 282, 1151-1183.

- Prahl, F. G., Ertel, J. R., Goñi, M. A., Sparrow, M. A., et Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 58, 3035-3048.
- Prairie, J.C., Sutherland, K.R., Nickols, K.J., Kaltenberg, A.M., 2012. Biophysical interactions in the plankton: A cross-scale review. *Limnol. Oceanogr. Fluids Environ.* 2, 121–145.
- Pulliam, H.R., 2000. On the relationship between niche and distribution. *Ecol. Lett.* 3, 349–361.
- Qu, Y., Wu, N., Guse, B., Makareviciute, K., Sun, X., Fohrer, N., 2019. Riverine phytoplankton functional groups response to multiple stressors variously depending on hydrological periods. *Ecol. Indic.* 101, 41–49.
- Quintana, X.D., Antón-Pardo, M., Bas-Silvestre, M., Boix, D., Casamitjana, X., Compte, J., Cunillera-Montcusí, D., Gascón, S., Menció, A., Obrador, B., Tornero, I., Sala, J., 2021. Identifying critical transitions in seasonal shifts of zooplankton composition in a confined coastal salt marsh. *Aquat. Sci.* 83, 1–17.
- Raisin, G.W., Mitchell, D.S., Croome, R.L., 1997. The effectiveness of a small constructed wetland in ameliorating diffuse nutrient loadings from an Australian rural catchment. *Ecol. Eng.* 9, 19–35.
- Rapin A., Fontanel F., Chambaud F., 2021. Fonctions hydrologiques, biogéochimiques et biologiques des zones humides. *Eléments de connaissance. Collection « eau & connaissances ».* Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse. 198 pp.
- Rasheed, M., Badran, M.I., Huettel, M., 2003a. Influence of sediment permeability and mineral composition on organic matter degradation in three sediments from the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Estuar. Coast. Shl. Sci.* 57, 369–384.
- Rasmussen, H., Jorgensen, B.B., 1992. Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 81, 289–303.
- Rassmann, J., 2016. Le système des carbonates influencé par la diagenèse précoce dans les sédiments côtiers méditerranéens en lien avec l'acidification des océans. *Sciences de la Terre.* Université Paris Saclay.
- Ratmaya, W., Laverman, A.M., Rabouille, C., Akbarzadeh, Z., Andrieux-Loyer, F., Barillé, L., Barillé, A.L., Le Merrer, Y., Souchu, P., 2022. Temporal and spatial variations in benthic nitrogen cycling in a temperate macro-tidal coastal ecosystem: Observation and modeling. *Cont. Shelf Res.* 235, 104649.
- Rebreanu, L., Vanderborcht, J.P., Chou, L., 2008. The diffusion coefficient of dissolved silica revisited. *Mar. Chem.* 112, 230–233.
- Redfield, A.C., 1934. On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. *James Johnston memorial*, 176-192. Liverpool.
- Redfield, A.C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.* 46, 205–221.

- Redzuan, N.S., Underwood, G.J.C., 2020. Movement of Microphytobenthos and Sediment Between Mudflats and Salt Marsh During Spring Tides. *Front. Mar. Sci.* 7, 1–15.
- Reid, P.C., Lancelot, C., Gieskes, W.W.C., Hagmeier, E., Weichart, G., 1990. Phytoplankton of the North sea and its dynamics: a review. *Netherlands J. Sea Res.* 26, 295–331.
- Reid, W. et al., 2005. Millennium Ecosystem Assessment, World Resources Institute.
- Reimers, C.E., 1987. An in situ microprofiling instrument for measuring interfacial pore water gradients: methods and oxygen profiles from the North Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 34, 2019–2035.
- Renaud, P.E., Morata, N., Carroll, M.L., Denisenko, S.G., Reigstad, M., 2008. Pelagic-benthic coupling in the western Barents Sea: Processes and time scales. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 55, 2372–2380.
- Reuss, N., Conley, D.J., Bianchi, T.S., 2005. Preservation conditions and the use of sediment pigments as a tool for recent ecological reconstruction in four Northern European estuaries. *Mar. Chem.* 95, 283–302.
- Revsbech, N.P., Sorensen, J., Blackburn, T.H., Lomholt, J.P., 1980. Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes 1. *Limnol. Oceanogr.* 25, 403–411.
- Revsbech, N.P., 1989. An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnol. Oceanogr.* 34, 474–478.
- Reynolds, C.S. 1984. *The Ecology of Freshwater Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Reynolds, C.S., 1988a. The concept of ecological succession applied to seasonal periodicity of freshwater phytoplankton. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 23, 683–691.
- Reynolds, C.S., 1988b. Functional morphology and the adaptive strategies of freshwater phytoplankton. In: Sandgren, C.D. Ed. *Growth and Reproductive Strategies of Freshwater Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge. pp. 388-433.
- Reynolds, C.S., 2002. Towards a functional classification of the freshwater phytoplankton. *J. Plankton Res.* 24, 417-428.
- Reynolds, C.S., 2006. *Ecology of Phytoplankton*, Cambridge. ed. Cambridge University Press.
- Reynolds, C.S., Huszar, V., Kruk, C., Naselli-flores, L. et Melo, S., 2002. Towards a functional classification of the freshwater phytoplankton. *J. Plankton Res.* 24, 417-428.
- Reynolds, C.S., Padisák, J., Sommer, U., 1993. Intermediate disturbance in the ecology of phytoplankton and the maintenance of species diversity: A synthesis. *Hydrobiologia* 249, 183–188.
- Ribera d'Alcalà M., Conversano F., Corato F., Licandro P., Mangoni O., Marina D., Mazzocchi M.G., Modigh M., Montresor M., Nardella M., Saggiomo V., Sarno D., Zingone A., 2004. Seasonal patterns in plankton communities in a pluriannual time series at a coastal Mediterranean site (Gulf of Naples): an attempt to discern recurrences and trends. *Scientia Marina* 68, 65-83.

- Richmond, K.E., Sussman, M., 2003. Got silicon? The non-essential beneficial plant nutrient. *Curr. Opin. Plant Biol.* 6, 268–272.
- Riegman, R., Nooderloos, A.A.M., Cadée, G.C., 1992. Phaeocystis blooms and eutrophication of the continental coastal zones of the North Sea. *Mar. Biol.* 112, 479–484.
- Rincé, Y., 1993. Les diatomées marines de la région de Basse-Loire: Inventaire, distribution spatio-temporelle et devenir expérimental des peuplements naturels d'écosystèmes ostréicoles. Université de Nantes.
- Risser, P.G., 1995. The Status of the Science Examining Ecotones. *BioScience* 45, 318–325.
- Rittenberg, S.C., Emery, K.O., Orr, W.L., 1955. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins. *Deep Sea Res.* 8, 28–45.
- Robertson, L.A., Kuenen, J.G., 1984. Aerobic denitrification: a controversy revived. *Arch. Microbiol.* 139, 351–354.
- Rocha, J. C. 2009. Introduction to environmental chemistry (second ed.), Bookman, Porto Alegre.
- Rockström, J., Karlberg, L., 2010. The quadruple squeeze: Defining the safe operating space for freshwater use to achieve a triply green revolution in the anthropocene. *Ambio* 39, 257–265.
- Rockström, J., W. Steffen, K. Noone, A. Persson, F.S. Chapin III, E.F. Lambin, T.M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H.J. Schellnhuber, B. Nykvist, C.A. de Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Soërlin, P.K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R.W. Corell, V.J. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J.A. Foley. 2009b. A safe operating space for humanity. *Nature*, 461, 472–475.
- Roden, E.E., Edmonds, J.W., 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe (III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Arch. Hydrobiol.* 139, 347–378.
- Roden, E.E., Wetzel, R.G., 1996. Organic carbon oxidation and suppression of methane production by microbial Fe(III) oxide reduction in vegetated and unvegetated freshwater wetland sediments. *Limnol. Oceanogr.* 41, 1733–1748.
- Rojo, C., Rodrigo, M.A., Salazar, G., Álvarez-Cobelas, M., 2008. Nitrate uptake rates in freshwater plankton: The effect of food web structure. *Mar. Freshw. Res.* 59, 717–725.
- Rolland, A., 2009. Dynamique et diversité du phytoplancton dans le réservoir Marne (Bassin versant de la Seine). Biodiversité et Ecologie. Université de Savoie.
- Romero, E., Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Le Gendre, R., Riou, P., Cugier, P., 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: Seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113, 481–505.
- Rozan, T.F., Taillefert, M., Trouwborst, R.E., Glazer, B.T., Ma, S., Herszage, J., Valdes, L.M., Price, K.S., Luther, 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.
- Rudek, J., Paerl, H.W., Mallin, M.A., Bates, P.W., 1991. Seasonal and hydrological control of phytoplankton nutrient limitation in the lower Neuse River Estuary, North Carolina. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 75, 133–142.
- Rust, B. R. 1982. Sedimentation in fluvial and lacustrine environments. *Hydrobiologia* 91, 59.
- Ruttenberg, K.C., 2014. The Global Phosphorus Cycle. In: Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Book 10. Elsevier, Oxford.
- Ruttenberg, K.C., Berner, R.A., 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 991-1007.
- Rysgaard, S., Risgaard-Petersen, N., Nielsen, L.P., Revsbech, N.P., 1993. Nitrification and denitrification in lake and estuarine sediments measured by the ^{15}N dilution technique and isotope pairing. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 2093–2098.
- Ryther, J. H., Dunstan, W. M. 1971. Nitrogen, Phosphorus, and Eutrophication in the Coastal Marine Environment. *Science* 171, 1008-1013.
- Saint-Béat, B., Dupuy, C., Agogué, H., Carpentier, A., Chalumeau, J., Como, S., David, V., De Crignis, M., Duchêne, J.C., Fontaine, C., Feunteun, E., Guizien, K., Hartmann, H., Lavaud, J., Lefebvre, S., Lefrançois, C., Mallet, C., Montanié, H., Mouget, J.L., Orvain, F., Ory, P., Pascal, P.Y., Radenac, G., Richard, P., Vézina, A.F., Niquil, N., 2014. How does the resuspension of the biofilm alter the functioning of the benthos-pelagos coupled food web of a bare mudflat in Marennes-Oléron Bay (NE Atlantic)? *J. Sea Res.* 92, 144–157.
- Salsamo, N., Morabito, G., Buzzi, F., Garibaldi, L., Simona, M. et Mosello, R., 2006. Phytoplankton as an indicator of the water quality of the deep lakes south of the Alps. *Hydrobiologia.* 563, 167-187.
- Sand-Jensen, K., Borum, J., 1991. Interactions among phytoplankton, periphyton, and macrophytes in temperate freshwaters and estuaries. *Aquat. Bot.* 41, 137–175.
- Santner, J., Larsen, M., Kreuzeder, A., Glud, R.N., 2015. Two decades of chemical imaging of solutes in sediments and soils - a review. *Anal. Chim. Acta* 878, 9–42.
- Sarazin, G., Michard, G., Prevot, F., 1999. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *Water Res.* 33, 290–294.
- Sautour, B., Artigas, L.F., Delmas, D., Herbland, A., Laborde, P., 2000. Grazing impact of micro- and mesozooplankton during a spring situation in coastal waters off the Gironde estuary. *J. Plankton Res.* 22, 531–552.
- Savelli, R., Dupuy, C., Barillé, L., Lerouxel, A., Guizien, K., Philippe, A., Bocher, P., Polsenaere, P., Le Fouest, V., 2018. On biotic and abiotic drivers of the microphytobenthos seasonal cycle in a temperate intertidal mudflat: a modelling study. *Biogeosciences* 15, 7243–7271.
- Schauser, I., Chorus, I., Lewandowski, J., 2006. Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes. *Acta Hydroch. Hydrob.* 34, 325–332.

- Scheffer, M., 1998. Ecology of shallow lakes. Chapman and Hall, New York, 357 pp.
- Scheffer, M., Hosper, S. H., Meijer, M. L., Moss, B., Jeppesen, E., 1993. Alternative equilibria in shallow lakes. *Trends Ecol. Evo.* 8, 275-279.
- Scheffer, M., Rinaldi, S., Huisman, J., Weissing, F. J. 2003. Why plankton communities have no equilibrium: solutions to the paradox. *Hydrobiologia* 491,9-18.
- Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux de la Sevre Niortaise et du marais Poitevin, Plan d'aménagement et de gestion durable, I.I.B.S.N., 2011.
- Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux du bassin versant de la Charente, Rapport environnemental, EPTB Charente, 2019.
- Schenau, S.J. and de Lange, G.J., 2001. Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Mar. Chem.* 75, 201-217.
- Schindler, D.W., 2006. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnol. Oceanogr.* 51, 356– 363.
- Schindler, D.W., 1974. Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management. *Science* 184, 897–899.
- Schindler, D.W., 1977. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science*, 195, 260–262.
- Schindler, D.W., Carpenter, S.R., Chapra, S.C., Hecky, R.E., Orihel, D.M., 2016. Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8923–8929.
- 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. U. S. A.* 105, 11254–11258.
- Schlesinger, W.H., Bernhardt, E.S., 2020. Wetland Ecosystems, In : Schlesinger, W.H., Bernhardt, E.S., Biogeochemistry, 4th Edition. pp. 762.
- Schlüter, M., Rickert, D., 1998. Effect of pH on the measurement of biogenic silica. *Mar. Chem.* 63, 81-92.
- Schmidt, K., Atkinson, A., Steigenberger, S., Fielding, S., Lindsay, M.C.M., Pond, D.W., Tarling, G.A., Klevjer, T.A., Allen, C.S., Nicol, S., Achterberg, E.P., 2011. Seabed foraging by antarctic krill: Implications for stock assessment, benthic-pelagic coupling, and the vertical transfer of iron. *Limnol. Oceanogr.* 56, 1411–1428.
- Schnack-Schiel, S.B., Isla, E., 2005. The role of zooplankton in the pelagic-benthic coupling of the Southern Ocean. *Sci Mar.* 69, 39–55.
- Schuchard, K., Sicking, U., Donaldson, S., 2017. Modeling Nitrate Uptake in Freshwater Phytoplankton. Proceedings of The National Conference On Undergraduate Research (NCUR) 2017 University of Memphis, 584–593.
- Schulz, H. D. 2006. Quantification of Early Diagenesis: Dissolved Constituents in Marine Pore Water. In : Schultz, H. D., Zabel, M., editors, Marine Geochemistry 2nd revised, updated and extended edition, Springer, Germany.

- Sedwick, P., DiTullio, G.R., Mackey, D.J., 2000. Iron and manganese in the Ross Sea, Antarctica: seasonal iron limitation in Antarctic shelf waters. *J Geophys Res.* 105, 11321–11336
- Segarra, K.E.A., Comerford, C., Slaughter, J., Joye, S.B., 2013. Impact of electron acceptor availability on the anaerobic oxidation of methane in coastal freshwater and brackish wetland sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 115, 15–30.
- Segarra, K.E.A., Schubotz, F., Samarkin, V., Yoshinaga, M.Y., Hinrichs, K.U., Joye, S.B., 2015. High rates of anaerobic methane oxidation in freshwater wetlands reduce potential atmospheric methane emissions. *Nat. Commun.* 6, 2–9.
- Seitzinger, S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.* 33, 702–724.
- Seitzinger, S.P., Harrison, J.A., Böhlke, 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.
- Shadrin, N., Balycheva, D., Anufrieva, E., 2021. Spatial and temporal variability of microphytobenthos in a marine hypersaline lake (Crimea): Are there some general patterns? *J. Sea Res.* 177, 102121.
- Shanafi, M., Rigosi, A., Liu, Y., Brookes, J., 2020. The interaction of flow regimes and nutrient fluxes on the water quality and ecosystem health of a clear, freshwater wetland. *Ecol. Soc.* 25, 1–15.
- Shields, A., 1936. Anwendung der Aehnlichkeitsmechanik und der Turbulenzforschung auf die Geschiebebewegung. Mitteilung der Preussischen Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau, Heft 26, Berlin. Berlin.
- Sholkovitz, E., 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2043–2073.
- Sieburth, J.M.N., Smetacek, V., Lenz, J., 1978. Pelagic ecosystem structure: Heterotrophic compartments of the plankton and their relationship to plankton size fractions. *Limnol. Oceanogr.* 23, 1256–1263.
- Sierszen, M.E., Peterson, G.S., Scharold, J.V., 2006. Depth-specific patterns in benthic planktonic food web relationships in Lake Superior. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 63, 1496–1503.
- Scharold, J.V., 2006. Depth-specific patterns in benthic-planktonic food web relationships in Lake Superior. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 63, 1496–1503.
- Sigareva, L.E., Timofeeva, N.A., Zubishina, A.A., Babanazarova, O. V., 2005. Evaluation of microphytobenthos productivity in Lake Pleshchevo based on plant pigment stock. *Water Resour.* 32, 678–687.
- Silva, C., Raillard, M., Bodoy, A., 2001. Bilan azote des flux tidaux d'un marais sale à végétation halophyte. In : Colloque de l'Union des Océanographes de France « Ecosystèmes côtiers : Flux et dynamique, Villeneuve d'Ascq.

- Simon, N.S., Kennedy, M.M., 1987. The distribution of nitrogen species and adsorption of ammonium in sediments from the tidal Potomac River and estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 25, 11–26.
- Sinha, E., Michalak, M., Alaji, V., 2017. Eutrophication will increase over the 21 st century due to precipitation changes. *Science* 357, 405–408.
- Siokou-Frangou I., Christaki U., Mazzocchi M.G., Montresor M., Ribera d’Alcala M., Vaqué D., Zingone A., 2010. Plankton in the open Mediterranean Sea : a review. *Biogeosciences* 7, 1543-1586.
- Slomp, C.P., 2011. Phosphorus Cycling in the Estuarine and Coastal Zones: Sources, Sinks, and Transformations. In: Wolanski E, McLusky D (eds) *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Academic Press, Waltham.
- Slomp, C.P., Epping, E.H.G., Helder, W. and van Raaphorst, W., 1996. A key role for iron bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *J. Mar. Res.* 75, 1179-1205.
- Smayda T. J., Boleyn B. J. 1965. Experimental observations on the flotation of marine diatoms. I. *Thalassiosira Cf. Nana, Thalassiosira Rotula and Nitzschia Seriata*. *Limnol Oceanogr.* 4, 499-509.
- Smayda, T.J., 2000. Ecological features of harmful algal blooms in coastal upwelling ecosystems, *S. Afr. J. mar. Sci.* 22, 219–253.
- Smith, R.D., Ammann, A., Bartoldus, C., Brinson, M.M., 1995. *An Approach for Assessing Wetland Functions Using Hydrogeomorphic Classification, Reference Wetlands, and Functional Indices*. U.S. Army Corps of Engineers Washington, DC.
- Smith, C.R., Mincks, S., DeMaster, D.J., 2006. A synthesis of benthic-pelagic coupling on the Antarctic shelf: Food banks, ecosystem inertia and global climate change. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 53, 875–894.
- Smith, D., Hughes, R.G., Cox, E.J., 1996. Predation of epipelagic diatoms by the amphipod *Corophium volutator* and the polychaete *Nereis diversicolor*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 145, 53–61.
- Smith, V.H., 1983. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science* 221, 669–671.
- Smith, V.H., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10, 126–139.
- Smolders, E., Baetens, E., Verbeeck, M., Nawara, S., Diels, J., Verdrievael, M., Peeters, B., De Cooman, W., Baken, S., 2017. Internal loading and redox cycling of sediment iron explain reactive phosphorus concentrations in lowland rivers. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2584–2592.
- Soballe, D.M., Kimmel, B.L., 1987. A large-scale comparison of factors influencing phytoplankton abundance in rivers, lakes, and impoundments. *Ecology* 68, 1943–1954.
- Sobieski, W., Matyka, M., Gołembiewski, J., Lipiński, S., 2018. The Path Tracking Method as an alternative for tortuosity determination in granular beds. *Granul. Matter* 20, 72.

- Soletchnik, P., Le Moine, O., Polsenaere, P., 2017. Evolution de l'environnement hydroclimatique du bassin de Marennes-Oléron dans le contexte du changement global. RST/ ODE / LER / LERPC.
- Solheim, A.L., 2005. Reference Conditions of European Lakes. Indicators and methods for the Water Framework Directive Assessment of Reference conditions. Version 5. REBECCA Working Group. 105 pp.
- Sommer, M., Kaczorek, D., Kuzyakov, Y., Breuer, J., 2006. Silicon pools and fluxes in soils and landscapes : a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169, 310–329.
- Sommer, U., 1981. The role of r- and K-selection in the succession on phytoplankton in Lake Constance. *Acta oecol. Oecol. Gen.* 2, 327-342.
- Sommer, U., 1988. Some size-relationships in phytoplankton motility. *Hydrobiologia*, 161, 125-131.
- Sommer, U., Peter, K.H., Genitsaris, S., Moustaka-Gouni, M., 2017. Do marine phytoplankton follow Bergmann's rule sensu lato? *Biol. Rev.* 92, 1011–1026.
- Søndergaard, M., Jeppesen, E., Jensen, J.P., 2000. Hypolimnetic nitrate treatment to reduce internal phosphorus loading in a stratified lake. *Lake Reserv. Manag.* 16, 195–204.
- Søndergaard, M., Kristensen, P., Jeppesen, E., 1992. Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed Lake Arresø, Denmark. *Hydrobiologia* 228, 91–99.
- Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Johansson, L.S., Jeppesen, E. 2017. Nitrogen or phosphorus limitation in lakes and its impact on phytoplankton biomass and submerged macrophyte cover. *Hydrobiologia* 795, 35–48.
- Sousa, A.I., Lillebø, A.I., Pardal, M.A., Caçador, I., 2010. Productivity and nutrient cycling in salt marshes: contribution to ecosystem health. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 87, 640–646.
- Spatharis S., Tsirtsis G., Danielidis D.B., Do Chi T., Mouillot D., 2007. Effects of pulsed nutrient inputs on phytoplankton assemblage structure and blooms in an enclosed coastal area. *Estuarine, Coast. Shelf Sci.* 73, 807-815.
- Spetter, C.V., Popovich, C.A., Arias, A., Asteasuain, R.O., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E., 2015. Role of nutrients in phytoplankton development during a winter diatom bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *J. Coast. Res.* 31, 76–87.
- Stéphan, P., 2011. Colmatage sédimentaire des marais maritimes et variations relatives du niveau marin au cours des 6 000 dernières années en rade de Brest (Finistère), *Noroi*, 220.
- Sterner, R.W., Andersen, T., Elser, J.J., Hessen, D. O., Hood, J.M., McCauley, E., Urabe, J., 2008. Scale-dependent carbon:nitrogen:phosphorus seston stoichiometry in marine and freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* 53, 1169–1180.
- Sterner, R.W., Chrzanowski, T.H., Elser, J.J., George, N.B., 1995. Sources of nitrogen and phosphorus supporting the growth of bacteria and phytoplankton in an oligotrophic Canadian shield lake. *Limnol. Oceanogr.* 40, 242–249.

- Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry - genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons Publ., New York, 443 pp.
- Stevenson, F.J., Cole, M.A., 1986. Cycles of soil: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. John Wiley and Sons, New York.
- Steyaert, P., Barzman, M., Billaud, J.P., Brives, H., Hubert, B., Ollivier, G., Roche, B., 2007. The role of knowledge and research in facilitating social learning among stakeholders in natural resources management in the French Atlantic coastal wetlands. *Environ. Sci. Policy* 10, 537–550.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. 2nd Edition, John Wiley and Sons Ltd., New York.
- Sun, L., Liang, X., Jin, M., Zhang, X., 2022. Sources and fate of excessive ammonium in the Quaternary sediments on the Dongting Plain, China. *Sci. Total Environ.* 806, 150479.
- Sun, X., Humborg, C., Mörth, C.M., Brüchert, V., 2021. The Importance of Benthic Nutrient Fluxes in Supporting Primary Production in the Laptev and East Siberian Shelf Seas. *Global Biogeochem. Cycles*, 35, e2020GB00684.
- Sundareshwar, P. V., Morris, J.T., 1999. Phosphorus sorption characteristics of intertidal marsh sediments along an estuarine salinity gradient. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1693–1701.
- Sundbäck, K., Granéli, W., 1988. Influence of microphytobenthos on the nutrient flux between sediment and water- a laboratory study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 43, 63–69.
- Sutcliffe Jr., W.H., 1972. Some Relations of Land Drainage, Nutrients, Particulate Material, and Fish Catch in Two Eastern Canadian Bays. *J. Fish. Res. Board Canada* 29, 357–362.
- Taguchi, K., Nakata, K., 2009. Evaluation of biological water purification functions of inland lakes using an aquatic ecosystem model. *Ecol. Modell.* 220, 2255–2271.
- Talling, J.F., 1971. The underwater light climate as a controlling factor in the production ecology of freshwater phytoplankton. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie: Mitteilungen*, 19, 214–243.
- Talling, J.F., Parker, J.E., 2002. Seasonal dynamics of phytoplankton and phytobenthos, and associated chemical interactions, in a shallow upland lake (Malham Tarn, northern England). *Hydrobiologia*, 487, 167–181.
- Tatián, M., Mercuri, G., Fuentes, V.L., Antacli, J.C., Stellfeldt, A., Sahade, R., 2008. Role of benthic filter feeders in pelagic-benthic coupling: assimilation, biodeposition and particle flux. *Ber Polar Meeresforsch.* 571, 118–127.
- Teal, J.M., Howes, B.L., 2002. Salt Marsh Values: Retrospection from the end of the Century. In: Weinstein, M.P., Kreeger, D.A. (eds) *Concepts and Controversies in Tidal Marsh Ecology*. Springer, Dordrecht.
- Thamdrup, B., Dalsgaard, T., 2002. Production of N₂ through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments. *Appl Environ Microbiol.* 68, 1312–1318.
- Thamdrup, B., Canfield, D.E., 2000. Benthic Respiration in Aquatic Sediments. *Methods Ecosyst. Sci.* 86–103.

- Thamdrup, B.O., Finster, K.M., Hansen, J.W., Bak, F., 1993. Bacterial Disproportionation of Elemental Sulfur Coupled to Chemical Reduction of Iron or Manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 101–108.
- Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K., 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacterial Rev.* 41, 100-180.
- They, N.H., Amado, A.M., Cotner, J.B., 2017. Redfield ratios in inland waters: higher biological control of C:N:P ratios in tropical semi-arid high water residence time lakes. *Front. Microbiol.* 8, 1505.
- Thibault de Chanvalon, A., Metzger, E., Mouret, A., Knoery, J., Geslin, E., Meysman, F.J.R., 2017. Two dimensional mapping of iron release in marine sediments at submillimetre scale. *Mar. Chem.* 191, 34–49.
- Thibault de Chanvalon, A., Mouret, A., Knoery, J., Geslin, E., Péron, O., Metzger, E., 2016. Manganese, iron and phosphorus cycling in an estuarine mudflat, Loire, France. *J. Sea Res.* 118, 92–102.
- Thomas, W.H., 1970. On nitrogen deficiency in tropical pacific oceanic phytoplankton: photosynthetic parameters in poor and rich water. *Limnol. Oceanogr.* 15, 380-385.
- Thomaz, S.M., Cunha, E.R. da, 2010. The role of macrophytes in habitat structuring in aquatic ecosystems: methods of measurement, causes and consequences on animal assemblages' composition and biodiversity. *Acta Limnol. Bras.* 22, 218–236.
- Thyssen, M., Mathieu, D., Garcia, N., Denis, M., 2008. Short-term variation of phytoplankton assemblages in Mediterranean coastal waters recorded with an automated submerged flow cytometer. *J. Plankton Res.* 30, 1027–1040.
- Tirok, K., Gaedke, U., 2010. Internally driven alternation of functional traits in a multispecies predator-prey system. *Ecology*, 91, 1748–1762.
- Tong, Y., Liang, T., Wang, L., Li, K., 2017. Simulation on phosphorus release characteristics of Poyang Lake sediments under variable water levels and velocities. *J. Geogr. Sci.* 27, 697–710.
- Toompuu, A., Carstensen, J., Müller-Karulis, B., 2003. Seasonal variation of average phytoplankton concentration in the Kattegat - a periodical point model. *J. Sea Res.* 49, 323–335.
- Tortajada, S., 2011. De l'étude du fonctionnement des réseaux trophiques planctoniques des marais de Charente Maritime vers la recherche d'indicateurs. *Sciences agricoles. Université de La Rochelle.*
- Tortajada, S., David, V., Brahmia, A., Dupuy, C., Laniesse, T., Parinet, B., Pouget, F., Rousseau, F., Simon-Bouhet, B., Robin, F.X., 2011. Variability of fresh- and salt-water marshes characteristics on the west coast of France: a spatio-temporal assessment. *Water Res.* 45, 4152–4168.
- Traut, B.H., 2005. The role of coastal ecotones: A case study of the salt marsh/upland transition zone in California. *J. Ecol.* 93, 279–290.

- Trimmer, M., Nicholls, J.C., Deflandre, B., 2003. Anaerobic ammonium oxidation measured in sediments along the Thames estuary, United Kingdom. *Appl Environ Microbiol.* 69, 6447-6454.
- Trimmer, M., Nedwell, D.B., Sivyer, D.B., Malcolm, S.J., 1998. Nitrogen fluxes through the lower estuary of the river Great Ouse, England: The role of the bottom sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 163, 109–124.
- Trombetta, T., Vidussi, F., Mas, S., Parin, D., Simier, M., Mostajir, B., 2019. Water temperature drives phytoplankton blooms in coastal waters. *PLoS One* 14, e0214933.
- Ubertini, M., Lefebvre, S., Gangnery, A., Grangere, K., Le Gendre, R., Orvain, F., 2012. Spatial variability of benthic-pelagic coupling in an estuary ecosystem: consequences for microphytobenthos resuspension phenomenon. *PLoS One*, 7, e44155.
- Uitz, J., Claustre, H., Gentili, B., Stramski, D., 2010. Phytoplankton class-specific primary production in the world's oceans: Seasonal and interannual variability from satellite observations. *Global Biogeochem. Cycles*, 24, 1–19.
- Ulén, B., Bechmann, M., Fölster, J., Jarvie, H.P., Tunney, H., 2007. Agriculture as a phosphorus source for eutrophication in the north-west European countries, Norway, Sweden, United Kingdom and Ireland: A review. *Soil Use Manag.* 23, 5–15.
- Underwood, A.J., 1997. *Experiments in ecology: their logical design and interpretation using analysis of variance.* Cambridge University Press, Cambridge.
- Underwood, G. J. C. 1997. Microalgal colonization in a salt marsh restoration scheme. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 44, 471–481.
- Underwood, G.J.C., Paterson, D.M., 1993a. Recovery of intertidal benthic diatoms after biocide treatment and associated sediment dynamics. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 73, 25–45.
- Underwood, G.J.C., Paterson, D.M., 1993b. Seasonal changes in diatom biomass, sediment stability and biogenic stabilization in the severn estuary. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 73, 871–887.
- Valiela, I., Cole, M.L., 2002. Comparative evidence that salt marshes and mangroves may protect seagrass meadows from land-derived nitrogen loads. *Ecosystems* 5, 92–102.
- Van Beusekom, J.E.E., De Jonge, V.N., 2002. Long-term changes in Wadden Sea nutrient cycles: Importance of organic matter import from the North Sea. *Hydrobiologia*, 475–476, 185–194.
- Van Cappellen, P., 2003. Biomineralization and Global Biogeochemical Cycles. *Rev. Mineral. Geochemistry* 54, 357–381.
- van Dael, T., De Cooman, T., Verbeeck, M., Smolders, E., 2020. Sediment respiration contributes to phosphate release in lowland surface waters. *Water Res.* 168, 115168.
- van der Nat, F.J.W.A., Middelburg, J.J., 1998a. Effects of two common macrophytes on methane dynamics in freshwater sediments. *Biogeochemistry*, 43, 79–104.

- Vanni, M.J., 2002. Nutrient cycling by animals in freshwater ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 33, 341–370.
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Gushing, C.E., 1980. The river continuum concept. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37, 130–137.
- Vennin, A., 2018. Etude de l'interface eau-sédiment dans les géosystèmes estuariens : approche couplée biogéochimie et modélisation par l'évaluation des flux de nutriments (C, N, P). Sciences de la Terre. Normandie Université.
- Verdonschot, R.C.M., Keizer-vlek, H.E., Verdonschot, P.F.M., 2011. Biodiversity value of agricultural drainage ditches: A comparative analysis of the aquatic invertebrate fauna of ditches and small lakes. *Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst.* 21, 715–727.
- Verhagen, J.H.G., 1994. Modeling phytoplankton patchiness under the influence of wind-driven currents in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1551–1565.
- Vidal M., Duarte C.M., 2000. Nutrient accumulation at different supply rates in experimental Mediterranean planktonic communities. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 207, 1-11.
- Vidussi F., Claustre H., Manca B.B., Luchetta A., Marty J.C., 2001. Phytoplankton pigment distribution in relation to upper thermocline circulation in the eastern Mediterranean Sea during winter. *J. Geophys. Res.* 106, 19939-19956.
- Vile, M.A., Bridgman, S.D., Wieder, R.K., 2003. Response of Anaerobic Carbon Mineralization Rates to Sulfate Amendments in a Boreal Peatland. *Ecol. Appl.* 13, 720-734.
- Vilicic D., Bosak S., Buric Z., Caput-Mihalic K., 2007. Phytoplankton seasonality and composition along the coastal NE Adriatic Sea during the extremely low Po River discharge in 2006. *Acta Bot. Croat.* 66, 101-115.
- Violle, C., Navas, M.L., Vile, D., Kazakou, E., Fortunel, C., Hummel, I., Garnier, E., 2007. Let the concept of trait be functional! *Oikos*, 116, 882–892.
- Viollier, E., Rabouille, C., Apitz, S.E., Breuer, E., Chaillou, G., Dedieu, K., Furukawa, Y., Grenz, C., Hall, P., Janssen, F., Morford, J.L., Poggiale, J.C., Roberts, S., Shimmield, T., Taillefert, M., Tengberg, A., Wenzhöfer, F., Witte, U., 2003. Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 285-286, 5–31.
- Vymazal, J., 2011. Enhancing ecosystem services on the landscape with created, constructed and restored wetlands. *Ecol. Eng.* 37, 1–5.
- Walling, D.E., Collins, A.L., Stroud, R.W., 2008. Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments. *J. Hydrol.* 350, 274–289.
- Walsby, A.E. et Reynolds, C.S., 1980. Sinking and floating. Dans Morris, I. (ed). *The Physiological Ecology of Phytoplankton*. Blackwell Scientific Publishers, Oxford, 371- 412.
- Watanabe, K., Kuwae, T. 2015. How organic carbon derived from multiple sources contributes to carbon sequestration processes in a shallow coastal system ? *Glob. Chang. Biol.* 21, 2612-2623.

- Wauer, G., Gonsiorczyk, T., Casper, P., Koschel, R., 2005. P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron. *Limnologica*, 35, 102–108.
- Weiss, J.V., Emerson, D., Megonigal, J.P., 2004. Geochemical control of microbial Fe(III) reduction potential in wetlands: comparison of the rhizosphere to non-rhizosphere soil. *FEMS Microbiol. Ecol.* 48, 89–100.
- Weiss, J.V., Emerson, D., Megonigal, J.P., 2005. Rhizosphere iron(III) deposition and reduction in a *Juncus effusus* L.-dominated wetland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1861–1870.
- Welch, E.B., Cooke, G.D., 2005. Internal phosphorus loading in shallow lakes: importance and control. *Lake Reserv. Manag.* 21, 209–217.
- Weston, N.B., Dixon, R.E., Joye, S.B., 2006. Ramifications of increased salinity in tidal freshwater sediments: geochemistry and microbial pathways of organic mineralization. *J. Geophys. Res.* 111, G01009.
- White, D.S., Howes, B.L., 1994. Nitrogen incorporation into decomposing litter of *Spartina alterniflora*. *Limnol. Oceanogr.* 39, 133–140.
- Whiteley, H.R., Irwin, R.W., 1986. The hydrological response of wetlands in Southern Ontario. *Can. Water Resour. J.* 11, 100–110.
- Wiltshire, K.H., Blackburn, J., Paterson, D.M., 1997. The Cryolander; a new method for fine-scale in situ sampling of intertidal surface sediments. *J. Sed Res.* 67, 977–981.
- Withers, P.J.A., Jarvie, H.P., 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review. *Sci. Total Environ.* 400, 379–395.
- Whitmire, S.L., Hamilton, S.K., 2005. Rapid removal of nitrate and sulfate in freshwater wetland sediments. *J. Environ. Qual.* 34, 2062–2071.
- Whittaker, R.H., 1975. *Communities and Ecosystems*. 2nd Revised Edition, MacMillan Publishing Co., New York.
- Wielgat-Rychert, M., Jarosiewicz, A., Ficek, D., Pawlik, M., Rychert, K., 2015. Nutrient fluxes and their impact on the phytoplankton in a shallow coastal lake. *Pol. J. Environ. Stud.* 24, 751–759.
- Williams, M.R., Filoso, S., Longstaff, B.J., Dennison, W.C., 2010. Long-Term Trends of Water Quality and Biotic Metrics in Chesapeake Bay: 1986 to 2008. *Estuaries Coasts*, 33, 1279–1299.
- Williams, P., Whitfield, M., Biggs, J., Bray, S., Fox, G., Nicolet, P., Sear, D., 2004. Comparative biodiversity of rivers, streams, ditches and ponds in an agricultural landscape in Southern England. *Biol. Conserv.* 115, 329–341.
- Wirtz, K., Smith, S.L., 2020. Vertical migration by bulk phytoplankton sustains biodiversity and nutrient input to the surface ocean. *Sci. Rep.* 10, 1142.
- Wood, F.L., Heathwaite, A.L., Haygarth, P.M., 2005. Evaluating diffuse and point phosphorus contributions to river transfers at different scales in the Taw catchment, Devon, UK. *J. Hydrol.* 304, 118–138.

- Worm, B., Barbier, E.B., Beaumont, N., Duffy, E., Folke, C., Halpern, B.S., Jackson, J.B.C., Lotze, H.K., Micheli, F., Palumbi, S.R., Sala, E., Selkoe, K.A., Stachowicz, J.J., Watson, R., 2006. Impacts of biodiversity loss on ocean ecosystem services. *Science*, 314, 787–790.
- Wu J.T., 1984. Phytoplankton as bioindicator for water quality in Taipei. *Bot. Bull. Acad.* 25, 205-214.
- Wu, S., Zhao, Y., Chen, Y., Dong, X., Wang, M., Wang, G., 2019. Sulfur cycling in freshwater sediments: a cryptic driving force of iron deposition and phosphorus mobilization. *Sci. Total Environ.* 657, 1294–1303.
- Wu, Z., Liu, Y., Liang, Z., Wu, S., Guo, H., 2017. Internal cycling, not external loading, decides the nutrient limitation in eutrophic lake: a dynamic model with temporal Bayesian hierarchical inference. *Water Res.* 116, 231–240.
- Xiao, Y., Cheng, H., Zhu, X., Tang, H., 2015. Experimental study on adsorption of phosphorus on sediment components with different particle sizes. *Environ. Eng. Manage. J.* 14, 2493–2500.
- Yentsch, C.S., 1962. Measurement of visible light absorption particulate matter in the ocean. *Limnol. Oceanogr.* 7, 207–217.
- Yentsch, C.S., Menzel, D.W., 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep-Sea Res.* 10, 221-231.
- Yin, K., Qian, P.Y., Wu, M.C.S., Chen, J.C., Huang, L., Song, X., Jian, W., 2001. Shift from P to N limitation of phytoplankton growth across the Pearl River estuarine plume during summer. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 221, 17–28.
- Yin, K., Zetsche, E.M., Harrison, P.J., 2016. Effects of sandy vs muddy sediments on the vertical distribution of microphytobenthos in intertidal flats of the Fraser river Estuary, Canada. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 14196–14209.
- Zhang, J.Z., Huang, X.L., 2011. Effect of temperature and salinity on phosphate sorption on marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6831–6837.
- Zhang, S., Xu, H., Zhang, Y., Li, Y., Wei, J., Pei, H., 2020. Variation of phytoplankton communities and their driving factors along a disturbed temperate river-to-sea ecosystem. *Ecol. Indic.* 118, 106776.
- Zhu, B., Friedrich, S., Wang, Z., Táncsics, A., Lueders, T., 2020. Availability of Nitrite and Nitrate as Electron Acceptors Modulates Anaerobic Toluene-Degrading Communities in Aquifer Sediments. *Front. Microbiol.* 11, 1867.
- Zingone A., Casotti R., Rivera d'Alcala M., Scardi M., Marino D., 1995. St Martin's summer: the case of an autumn phytoplankton bloom in the Gulf of Naples (Mediterranean Sea). *J. Plankton Res.* 17, 575-593.
- Zubkov, M.V., Tarran, G.A., 2008. High bacterivory by the smallest phytoplankton in the North Atlantic Ocean. *Nature*, 455, 224-226.

Annexe 1

Tableau 2.S 1. Fréquence d'échantillonnage des compartiments eau et sédiment sur les sites de Marans, Genouillé et L'Houmeau entre janvier 2019 et avril 2021.

Site	Année x	Année x												Année x+1			
		Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre	Janvier	Février	Mars	Avril
Marans	2019	échantillonnage eau		échantillonnage eau	échantillonnage eau	échantillonnage eau											
Marans	2020	échantillonnage eau	échantillonnage eau		échantillonnage eau	échantillonnage eau		gels 2D DET	échantillonnage eau		gels 2D DET	échantillonnage eau		échantillonnage eau			échantillonnage eau
Genouillé	2020		échantillonnage eau		échantillonnage eau	échantillonnage eau		gels 2D DET	échantillonnage eau		gels 2D DET	échantillonnage eau		échantillonnage eau			échantillonnage eau
L'Houmeau	2021		échantillonnage eau		échantillonnage eau	échantillonnage eau		gels 2D DET	échantillonnage eau		gels 2D DET	échantillonnage eau					

échantillonnage eau
 échantillonnage sédiment
 suivi hebdomadaire eau
 gels 2D DET

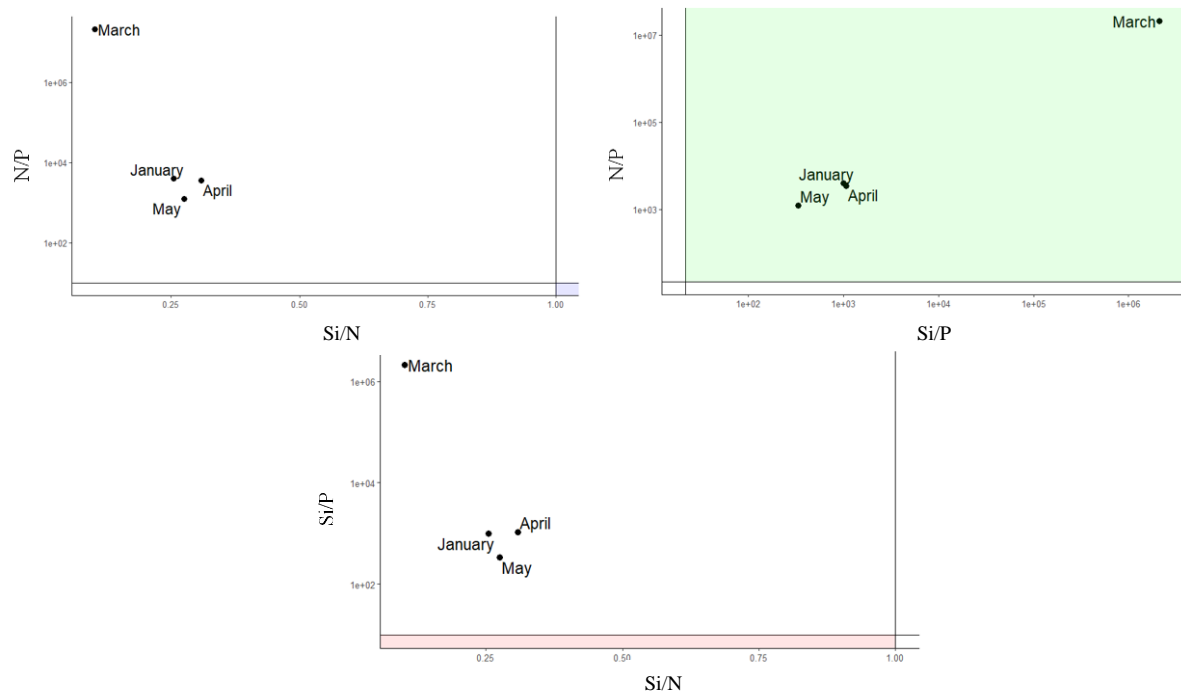


Figure 3.S 1. Potential nutrient limitation following the Redfield ratios for Marans in January, March, April and May 2019. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink).

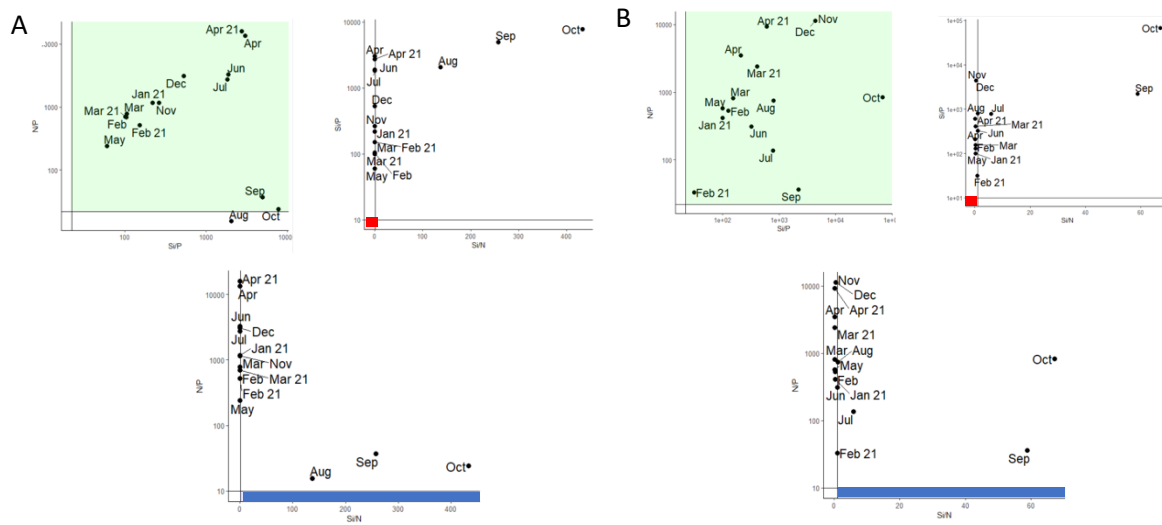


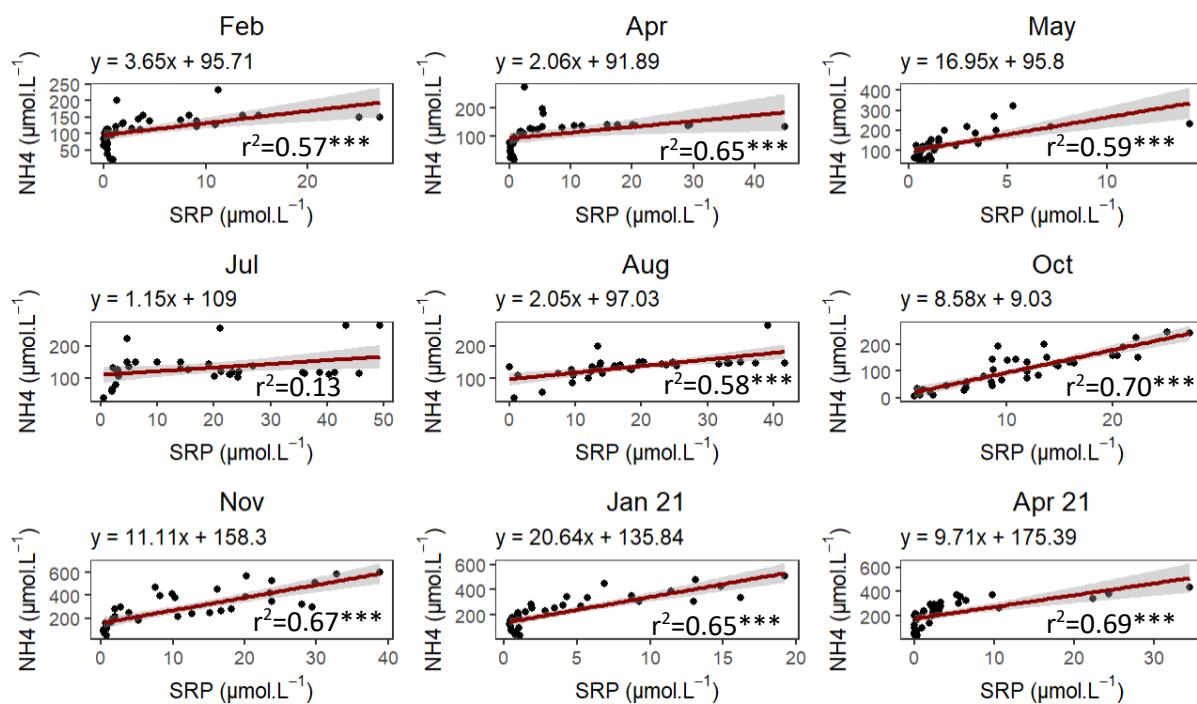
Figure 4.S 1. Potential nutrient limitation following the Redfield ratios for Marans (A) and Genouillé (B) from February 2020 to April 2021. The black lines represent the limitation thresholds of ratio pairs. A station is N-limited if $N/P < 10$ and $Si/N > 1$ (blue area) (N corresponding to $\Sigma ([NO_3^-] + [NO_2^-] + [\Sigma NH_3])$), P-limited if $Si/P > 22$ and $N/P > 22$ (green area) and Si-limited if $Si/P < 10$ and $Si/N < 1$ (pink area) (Justic et al., 1995). The stations in the colored zones are N-limited (blue), P-limited (green) and Si-limited (pink).

Tableau 4.S.1. Correlation table between biotic parameters of primary production (Chla, Prod, Vitality, PB, Pheo) and abiotic parameters of the water column (NO₃⁻, NO₂⁻, ΣNH₃, SRP, Si, PIM and POM concentration) and the SWI (NO₃⁻, NO₂⁻, ΣNH₃, SRP, and Si fluxes).

Measures	[NO ₃ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[ΣNH ₃]	[SRP]	[Si]	Chla _{sw}	Chla _m	Chla _b	Chla _p	Prod _{sw}	Prod _m	Prod _b	Prod _p	Vitality Chla _{sw}	Vitality Chla _m	Vitality Chla _b	Vitality Chla _p	Vitality PB _{sw}	PB _{sw}	POM	Pheo PB _{sw}		
[NO ₃ ⁻]	0.429***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
[ΣNH ₃]	0.396***	0.246*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
[SRP]	0.446***	NS	0.496***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
[Si]	0.261*	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Chla _{sw}	0.631***	NS	0.281**	NS	0.501***	0.305**	-	-	-	-	-	-	-	0.87****	-	-	-	-	-	-	-	0.87****	
Chla _m	0.581***	0.201*	NS	0.261*	0.346***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Chla _b	0.601***	0.231*	0.291**	0.491***	0.296**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Chla _p	0.591***	NS	0.281**	0.421***	0.396***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Prod _{sw}	0.561***	0.241*	0.411***	0.491***	0.305**	0.648***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Prod _m	0.551***	0.261*	0.251**	0.331***	0.326**	-	0.718***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Prod _b	0.631***	0.241*	0.421***	0.461***	0.346**	-	-	0.679***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Prod _p	0.381***	NS	0.421***	0.421***	0.346**	-	-	0.459***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PB _{sw}	NS	NS	NS	0.281*	NS	0.461**	NS	0.572**	0.461**	0.531***	0.381**	0.461**	0.491***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NO ₃ ⁻ fluxes	0.696***	-	-	-	-	0.501***	0.511**	0.491**	0.521**	0.341**	0.461**	0.351**	0.271**	0.291**	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	0.646**	
NO ₂ ⁻ fluxes	-	0.306*	-	-	-	NS	0.371**	NS	0.311*	0.341**	0.461**	0.351**	0.271**	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	0.306*	
ΣNH ₃ fluxes	-	-	NS	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	
SRP fluxes	-	-	-	NS	-	NS	0.341**	NS	0.341**	NS	0.271**	0.301*	0.331**	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	0.579**	
Si fluxes	-	-	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	
PIM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.396***	
Pheo Chla _{sw}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.596**	
Genouille	[NO ₃ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[NO ₂ ⁻]	[ΣNH ₃]	[SRP]	[Si]	Chla _{sw}	Chla _m	Chla _b	Chla _p	Prod _{sw}	Prod _m	Prod _b	Prod _p	Vitality Chla _{sw}	Vitality Chla _m	Vitality Chla _b	Vitality Chla _p	Vitality PB _{sw}	PB _{sw}	POM	Pheo PB _{sw}	
[NO ₃ ⁻]	0.636***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[ΣNH ₃]	0.286**	0.256*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[SRP]	0.306**	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Si]	NS	NS	NS	NS	0.266*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chla _{sw}	0.421***	NS	NS	0.261**	0.501***	0.261**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.87****
Chla _m	0.431***	NS	NS	NS	0.411***	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chla _b	0.411***	NS	NS	NS	NS	0.301**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chla _p	0.341***	NS	NS	0.231**	0.271**	0.241***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prod _{sw}	0.241*	NS	NS	0.201**	0.471***	0.471***	0.706***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prod _m	0.331***	NS	NS	NS	0.501***	0.381**	0.479***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prod _b	0.231*	NS	NS	NS	0.301**	0.441***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prod _p	NS	0.561***	NS	NS	0.561***	0.419***	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PB _{sw}	NS	0.396**	NS	NS	NS	NS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻ fluxes	0.666***	-	-	-	-	-	NS	NS	NS	NS	0.236*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₂ ⁻ fluxes	-	0.346*	-	-	-	-	0.611**	NS	NS	NS	0.511**	0.481**	0.431**	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-
ΣNH ₃ fluxes	-	-	NS	-	-	-	0.431**	0.341**	NS	NS	0.431**	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-
SRP fluxes	-	-	-	NS	-	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-
Si fluxes	-	-	-	-	NS	-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	-
PIM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pheo Chla _{sw}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NS

* p < 0.05; ** p < 0.01; *** p < 0.001; NS p > 0.05; § linear regression (positive correlation); ¶ linear regression (negative correlation); / linear regression on log transform data (positive correlation).

A



B

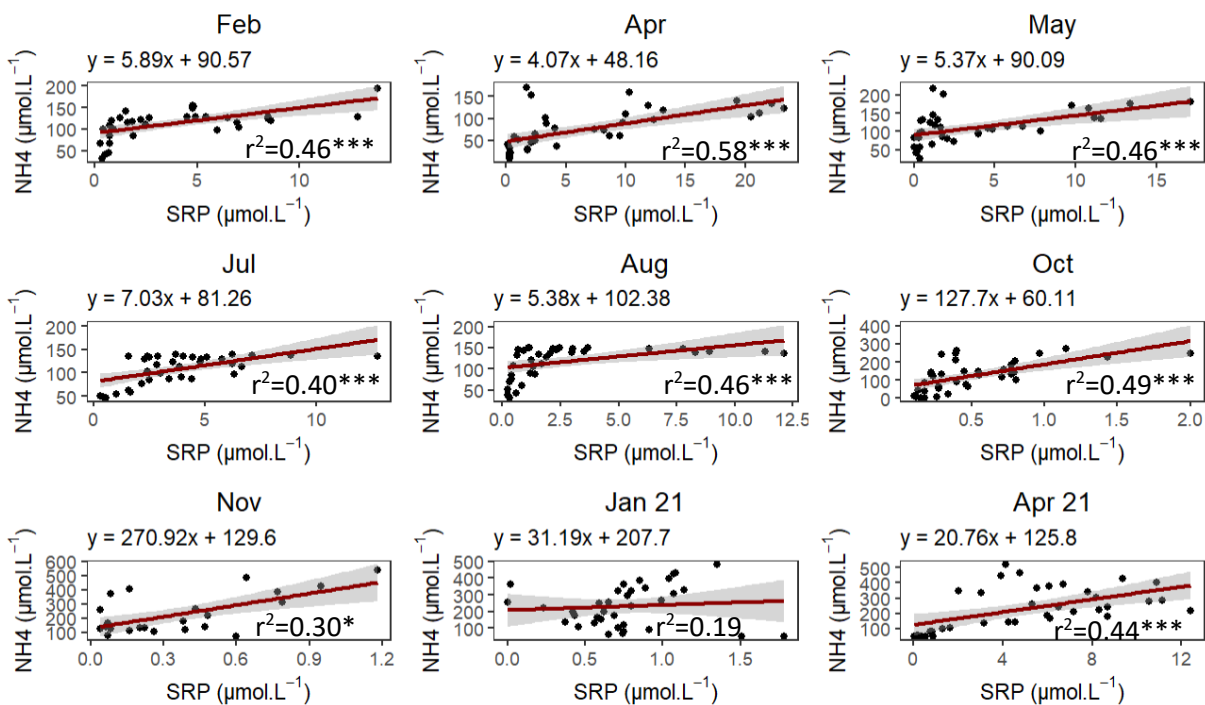


Figure 5.S 1. Monthly relation and regression coefficient between NH_3 and SRP in pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test.

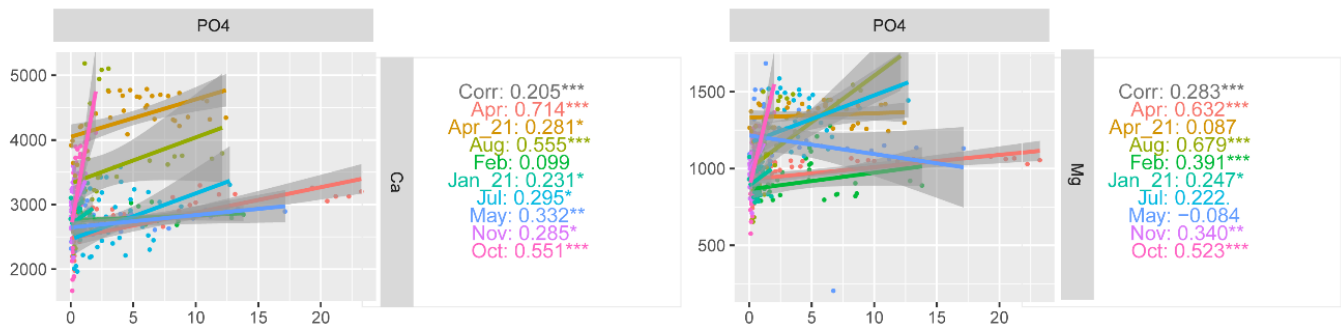


Figure 5.S 2. Monthly correlations between PO₄, Ca_d and Mg_d in the pore water at Genouillé.
 * p < 0.05; ** p < 0.01; *** p < 0.001. Kendall test.

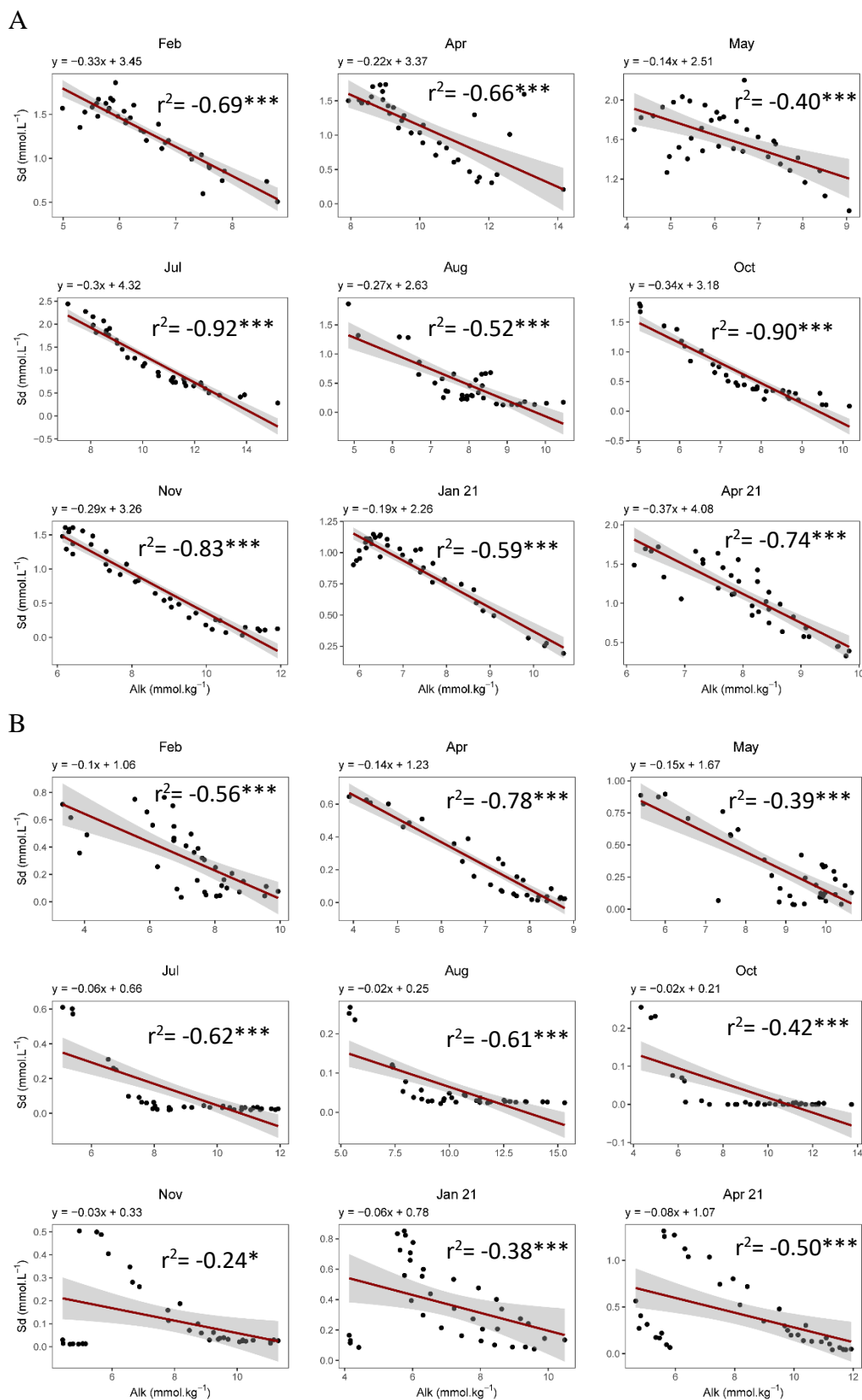


Figure 5.S 3. Monthly relation and regression coefficient between sulphates (Sd) and alkalinity (Alk) in pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test.

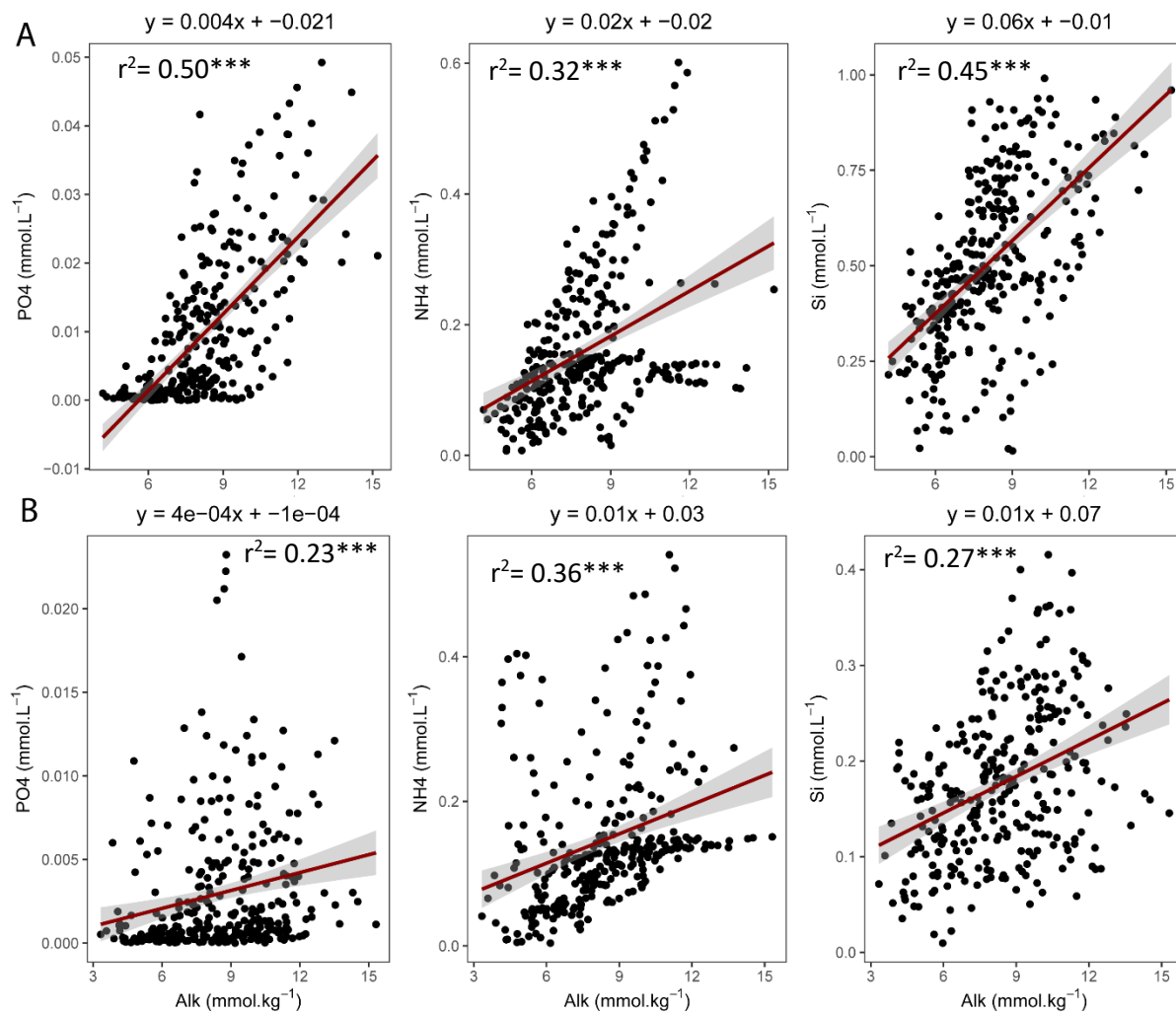


Figure 5.S 4. Relation and regression coefficient between PO4, NH4, Si and alkalinity (Alk) in pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$; *** $p < 0.001$. Kendall test.

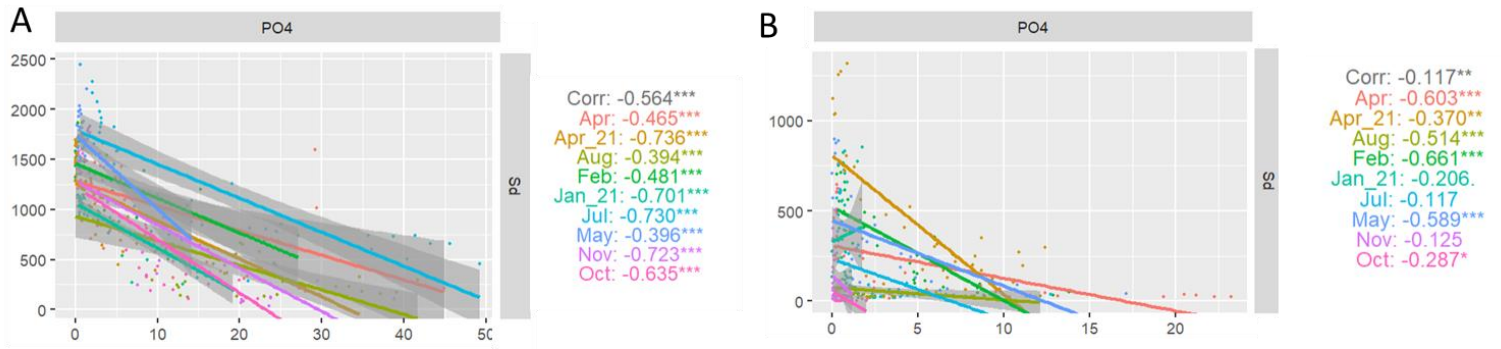


Figure 5.S 5. Monthly correlations between PO₄ and S_d in the pore water at Marans (A) and Genouillé (B). * p < 0.05; ** p < 0.01; *** p < 0.001. Kendall test.

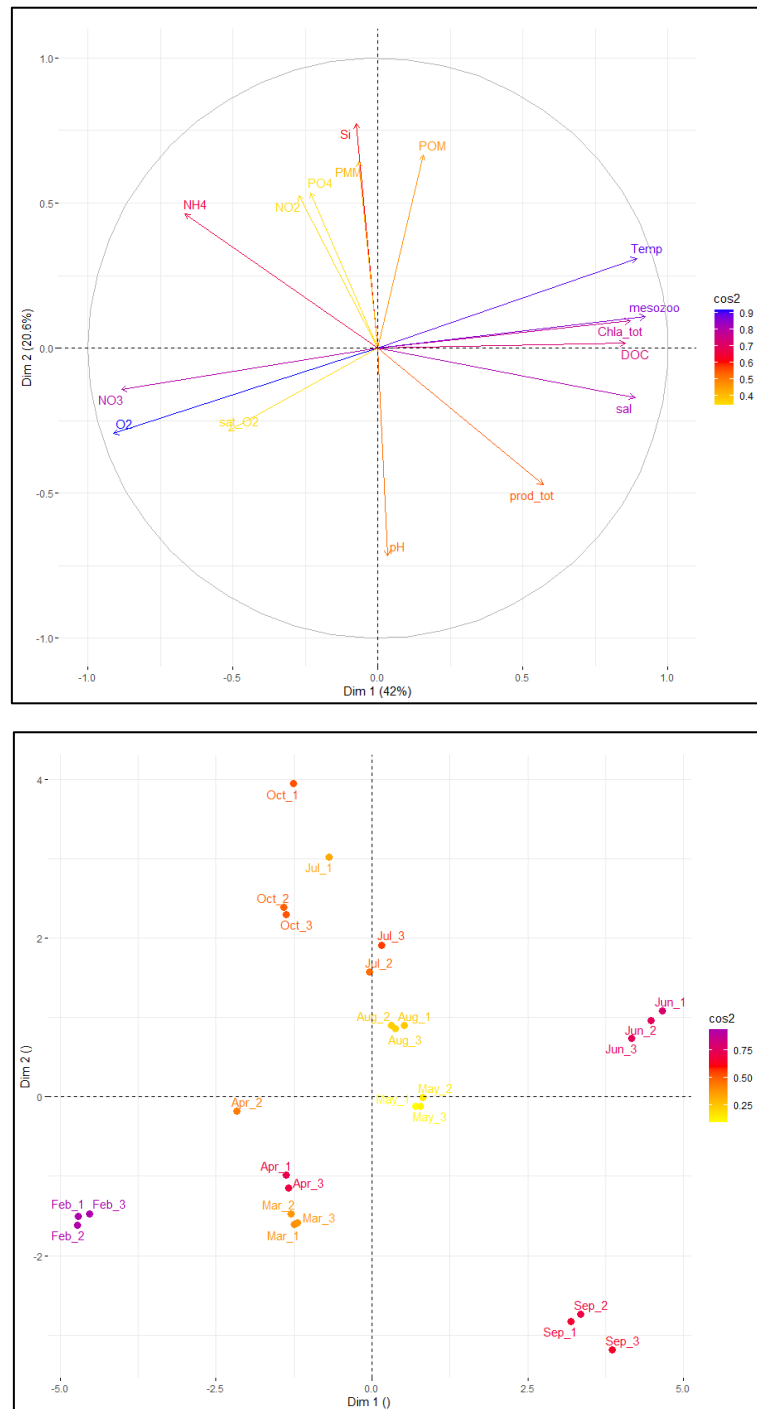


Figure 6.S 1. Distribution of mensural parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O₂ and sat_O₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO₃), nitrites (NO₂), ammonia (NH₄), phosphates (PO₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-2 between February and October 2021 at L’Houmeau. « Month_x » corresponds to replicates.

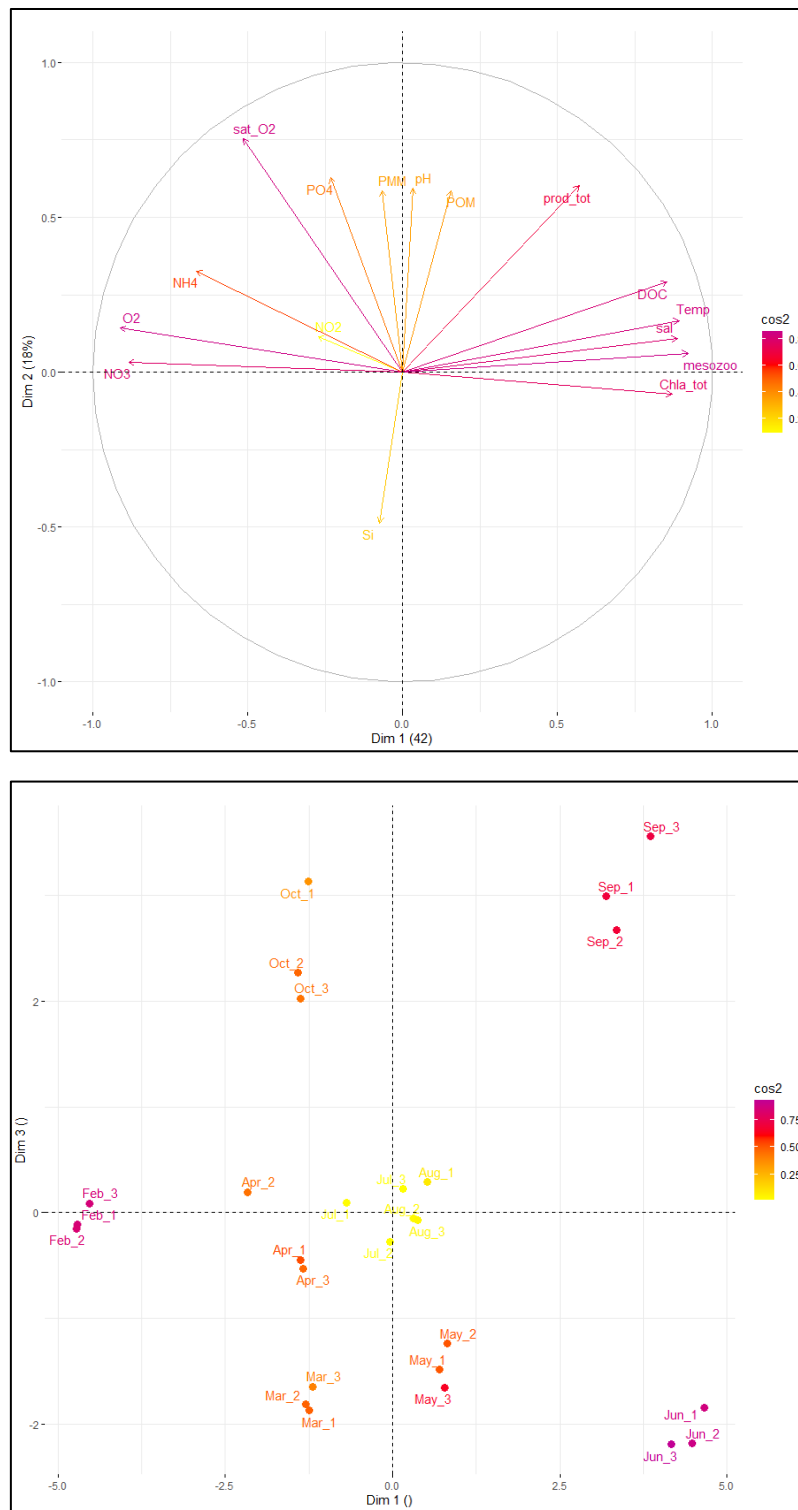


Figure 6.S 2. Distribution of mensural parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O_2 and sat_{O_2} respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO_3), nitrites (NO_2), ammonia (NH_4), phosphates (PO_4) and silicates (Si)) on PCA axe 1-3 between February and October 2021 at L' Houmeau. « Month_x » corresponds to replicates.

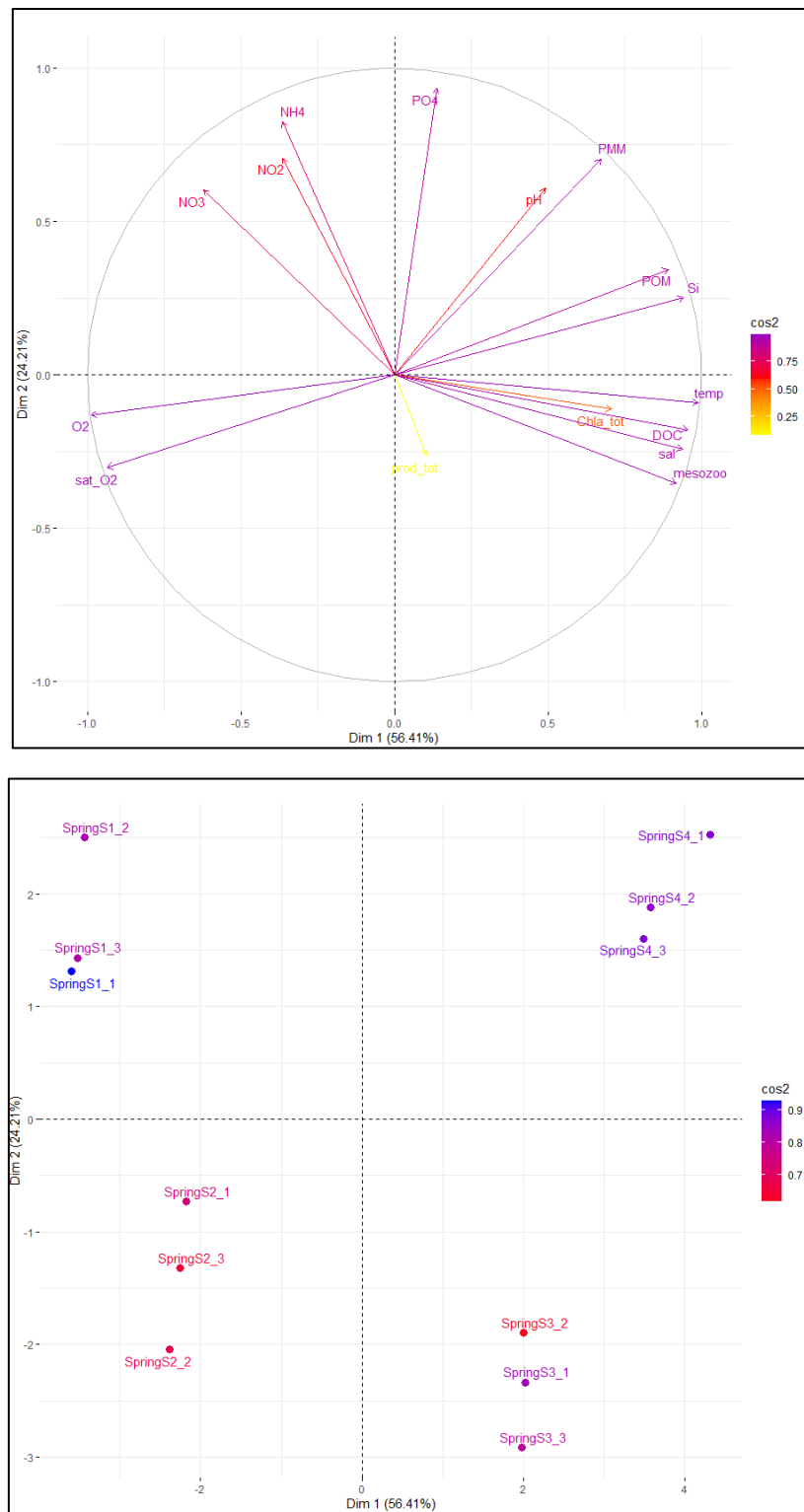


Figure 6.S 3. Distribution of spring weekly parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O₂ and sat_O₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO₃), nitrites (NO₂), ammonia (NH₄), phosphates (PO₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-2 at L’Houmeau. « Spring_x » corresponds to replicates.

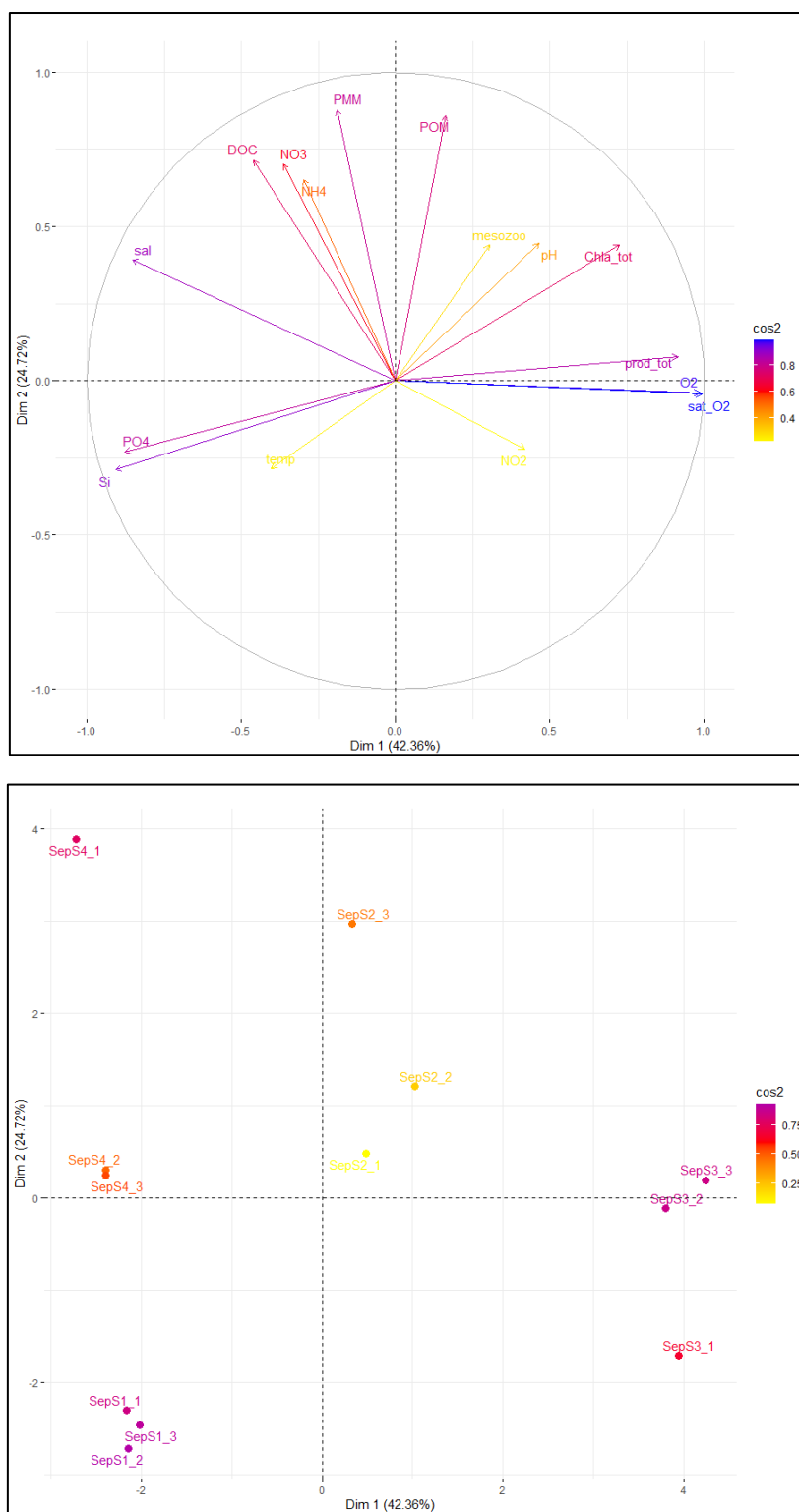


Figure 6.S 4. Distribution of September weekly parameters (Temperature (Temp), salinity (sal), pH, oxygen concentration and saturation (O₂ and sat_O₂ respectively), dissolved organic carbon (DOC), total chlorophyll a biomass (Chla_tot), total primary production (Prod_tot), mesozooplankton (mesozoo), particulate organic and inorganic matter (POM and PIM respectively), nitrates (NO₃), nitrites (NO₂), ammonia (NH₄), phosphates (PO₄) and silicates (Si)) on PCA axe 1-2 at L' Houmeau. « Sep_x » corresponds to replicates.

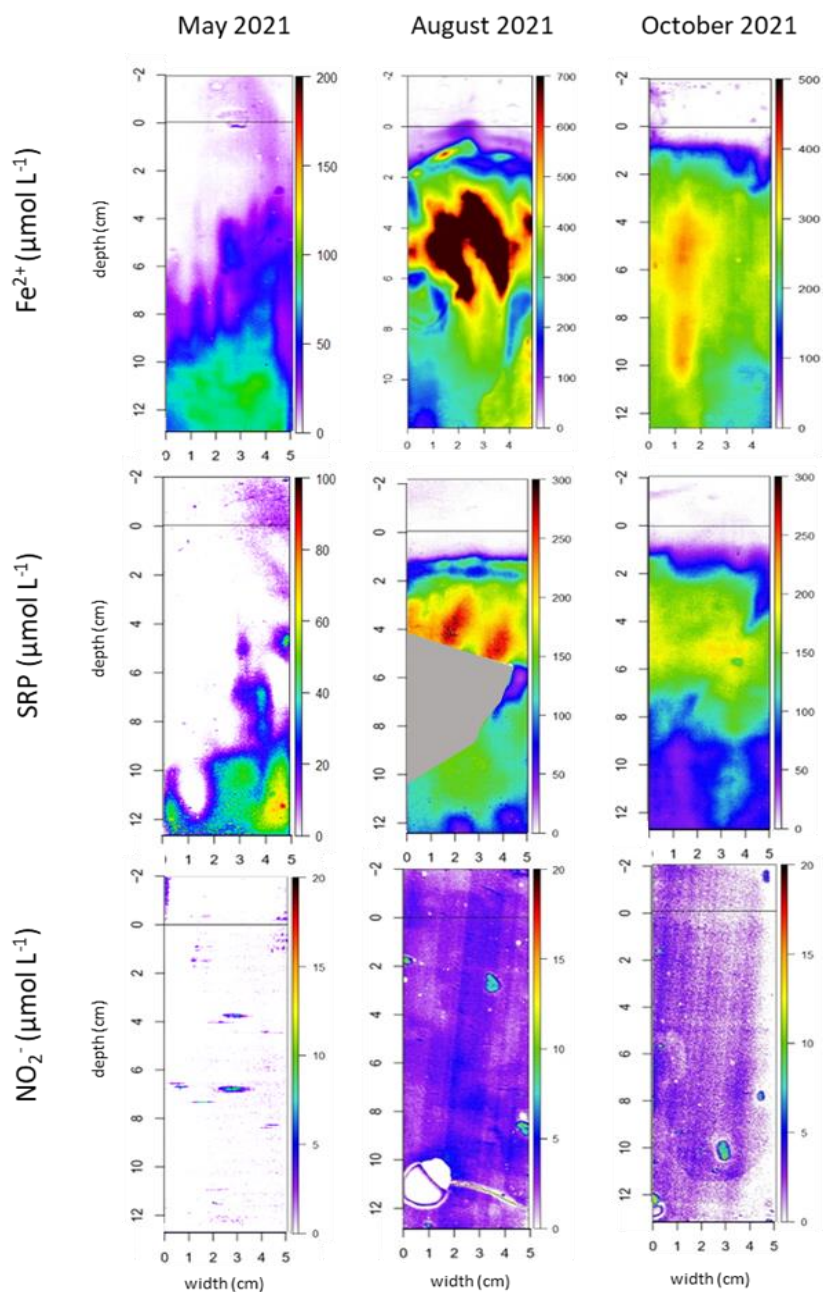
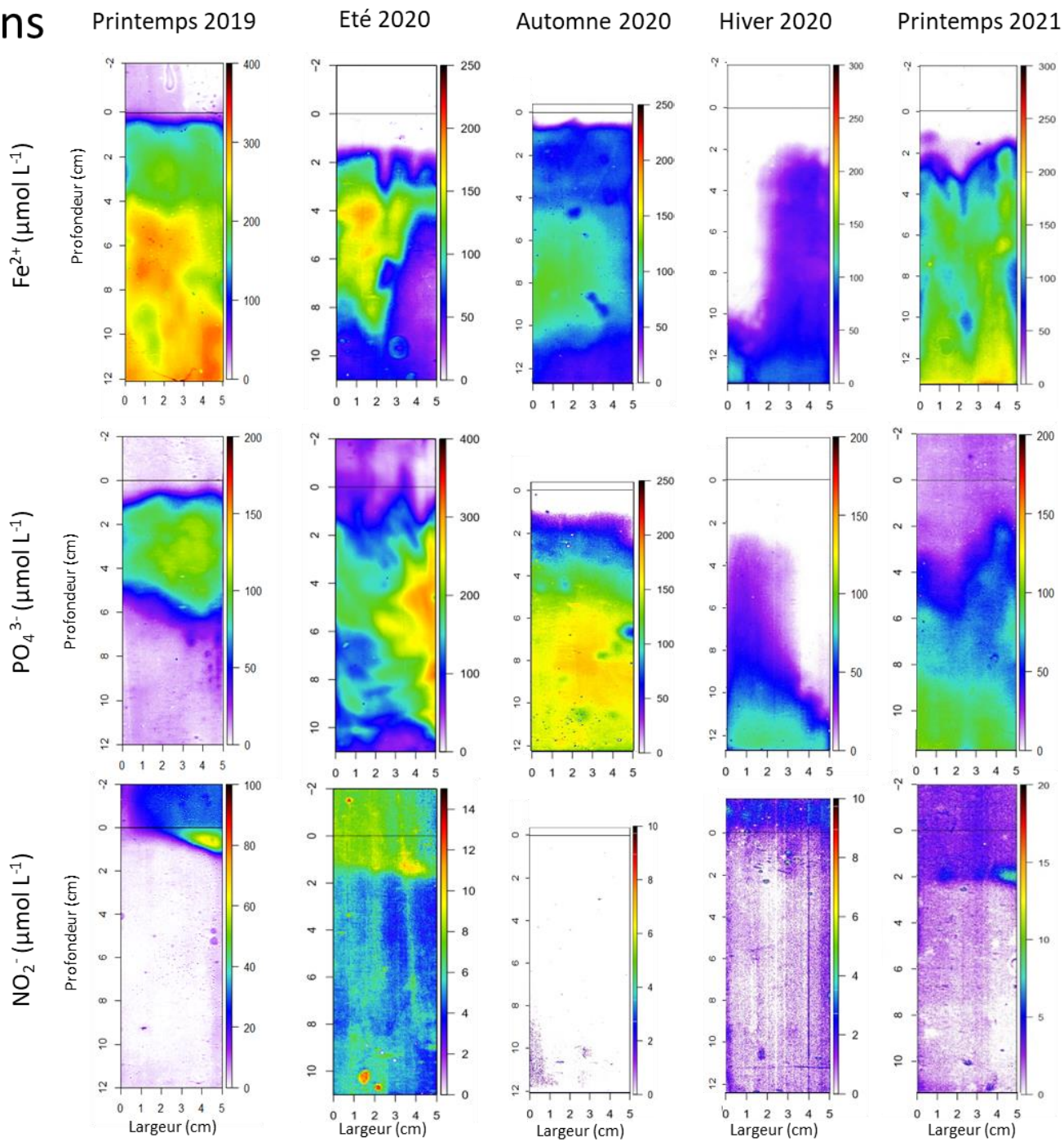


Figure 6.S 5. 2D pore water distribution of iron (Fe_d), nitrite (NO_2^-) and soluble reactive phosphorus (SRP) concentrations of cores at L'Houmeau in May, August and October. The horizontal black line represented the SWI. The color scale on the right of each image represented the concentrations in $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Annexe 2

Marans



Genouillé

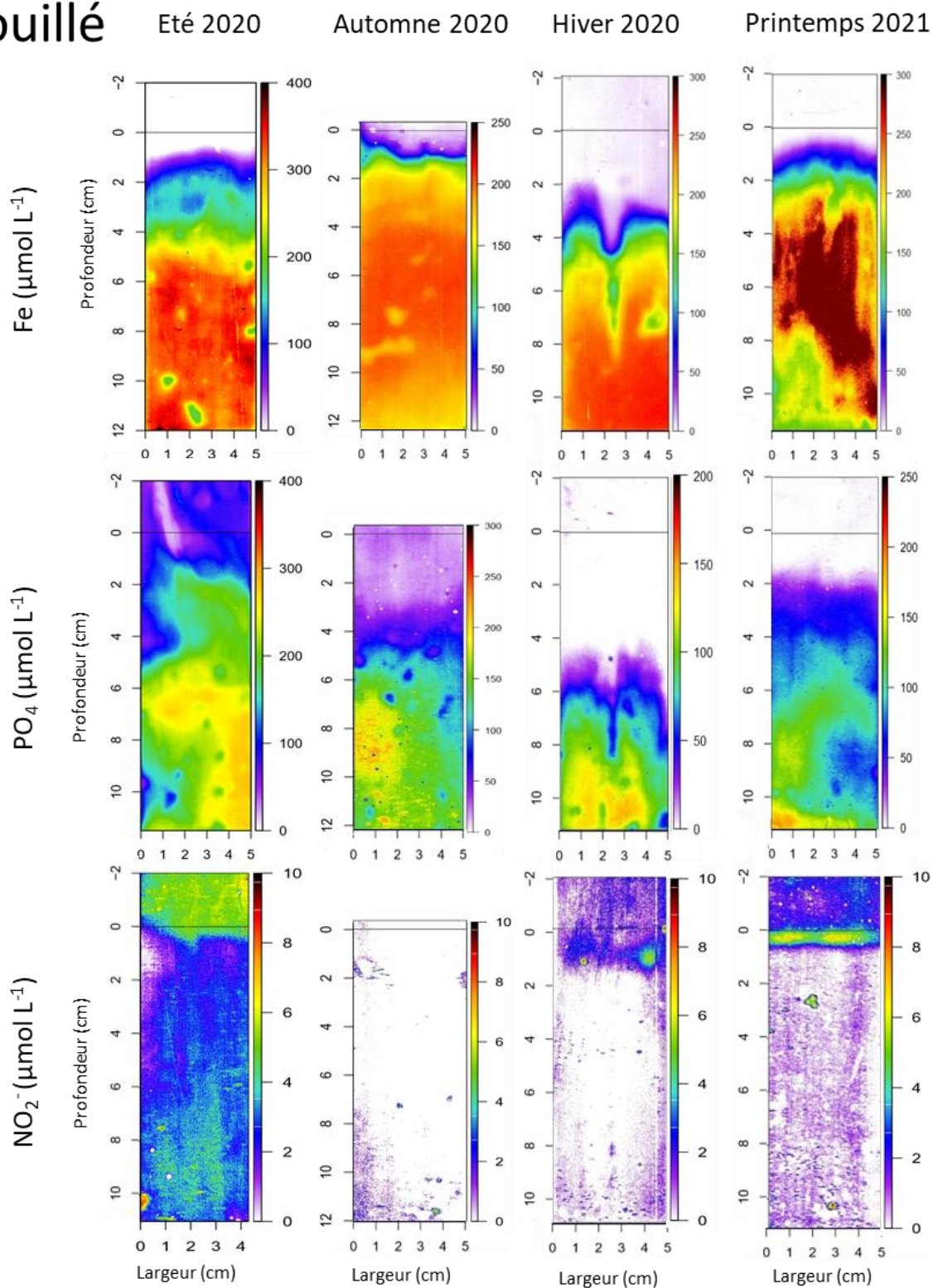


Figure 5.S 6. Représentation en 2D (deployment de gels 2D DET) des concentrations en fer (Fe), phosphate (PO_4) et nitrite (NO_2^-) dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires à Marans et Genouillé sur la campagne 2020-2021. La planche de Marans inclus également les gels réalisés au printemps 2019.

Annexe 3



Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): Evidence of temporal pattern

Raphaël Moncelon^{a,*}, Marie Gouazé^a, Philippe Pineau^a, Eric Bénéteau^b, Martine Bréret^a, Olivier Philippine^c, François-Xavier Robin^c, Christine Dupuy^a, Edouard Metzger^b

^a Laboratoire LIENSs, UMR 6250, La Rochelle Université, Bâtiment ILE, 2 Rue Olympe de Gouges, La Rochelle, France

^b LPG-BIAF, Bio-Indicateurs Actuels et Fossiles, UMR CNRS 6112, Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

^c UNIMA, 28 rue Jacques de Vaucanson, ZI de Périgny, 17180 Périgny, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 June 2020

Revised 26 September 2020

Accepted 24 October 2020

Available online 25 October 2020

Keywords:

Freshwater marsh

Phytoplankton

Early diagenesis

Nutrient fluxes

Nitrogen

Iron

Phosphorus

ABSTRACT

In freshwater systems, sediment can be an important source for the internal loading of PO_4 . The limiting character of this element in such system leads to consider this phenomenon in terms of eutrophication risks and water quality stakes. A four-months follow-up (January, March, April and May 2019) was carried out in a strong phosphate (PO_4) limited secondary channel from an artificial irrigation system of Charente Maritime (France) to link the mobilization of remineralization products in the upper 6 cm layer of sediment (conventional core slicing/centrifugation and DET probes) and the phytoplankton biomass dynamics in the water column. Results showed congruent patterns between the temporal succession of the organic matter mineralization processes in the sediment and the primary biomass dynamics in the water column. In January and March (considered in winter), PO_4 proved to be retained by adsorption onto iron oxides in anoxic sediment since pore water nitrate inhibited for about a month the respiration of metal oxides in the first cm of sediment, thus limiting PO_4 availability and the phytoplankton growth. In April and May (early spring), after exhaustion of pore water nitrate, the dissolutive reduction of iron oxides released PO_4 into pore water generated a significant diffusive outgoing flux from the sediment to the water column with a maximum in April ($-1.10\text{E}-04 \pm 2.81\text{E}-05 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). This release coincided with the nanophytoplankton bloom ($5.50 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) and a potential increase of PO_4 concentration in the water column. This work provides some insight on the importance of benthic-pelagic coupling in anthropogenic systems. This conceptual model has to be deployed on other sites of interest where internal loading of P takes precedence over external inputs and nitrate mitigation drives its benthic recycling and ultimately its bioavailability. This is to be essential to characterize the aquatic environment quality in order to limit eutrophication risks.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The importance of wetland ecosystems has been widely recognized for services such as carbon catchment control (Chmura et al., 2003; Sousa et al., 2010) or water purification led by primary producers (Smith, 2003). Phytoplankton structure and dynamics has been well studied in both marine environments (Legendre and Rassoulzadegan, 1995; Hlaili et al., 2014) and freshwater ecosystems (Tortajada et al., 2011; Masclaux et al., 2014; David et al., 2020a,b). Its development can depend on bottom-up factors such

as water temperature, light penetration or nutrient availability (Reid et al., 1990) and/or top-down factors such as grazing or parasitism (Reid et al., 1990; Lynn, 2003), or macrophyte competition (Barrow et al., 2019). The variations of the physical-chemical parameters in the water column and their consequences on phytoplankton dynamics are well documented in marine coastal zones (Justić et al., 1995; Dupuy et al., 2011) and continental freshwater environments (Soballe and Kimmel, 1987; Søndergaard et al., 2017). Temporarily, two blooms are generally mentioned in saline environments, in early spring and late summer (Morais et al., 2003; Toompuu et al., 2003). However, little is known about marsh ecosystems. Research focusing on the variation of water column settings on these dynamics shows a close relation to physical and chemical parameters of the environment both in freshwater

* Corresponding author.

E-mail address: raphael.moncelon1@univ-lr.fr (R. Moncelon).

or brackish environments. While the phytoplankton dynamics seems to depend less on the season in brackish environments but more on the renewal of water (Tortajada et al., 2011), significant temporal succession has been highlighted in freshwater marshes (Masclaux et al., 2014).

By their position in the watershed, marshes receive huge amounts of nutrients coming from the continent by soil leaching, such as nitrogen (N) and phosphorus (P), essential for primary producers' growth (Redfield, 1958; Søndergaard et al., 2017). Among these elements, P is widely recognized as the principal factor of phytoplankton growth, especially in freshwater systems (Schindler, 1974; Søndergaard et al., 2000; Kraal et al., 2015). Human activities can alter the growth-limiting nutrients, especially through wastewater or various surfaces runoff (Withers and Jarvie, 2008) and can cause eutrophication (Schindler, 1974; Smith, 2003). The reduction of external growth-limiting nutrients as P from shift in management framework would lead to an increase in the importance of sediment as an internal source (Perkins and Underwood, 2001). In some lowland river systems, P released from organic matter (OM) remineralization in the sediment may even be the main source of P in the water column (van Dael et al., 2020) and thus for the phytoplankton productivity. This loading from sediment could also determinate the P limitation in freshwater ecosystems such as lakes (Wu et al., 2017).

Many techniques exist for calculating diffusive fluxes at the sediment-water interface (SWI), such as the *in situ* use of benthic chambers, or *ex situ* measures through the use of Fick's law (Grenz et al., 1991; Viollier et al., 2003). The latter allow an evaluation of redox processes in the sediment through the modeling of sediment profiles (Grüneberg et al., 2015). More recent techniques such as the use of 2D gel probes provide results (flux and profile modeling) with better vertical and horizontal resolution (Jézéquel et al., 2007; Santner et al., 2015; Thibault de Chanvalon et al., 2017). They make it possible to document the intense gradients that can be expected during P remobilization.

Benthic phosphorus dynamics is well documented, in both marine and freshwater systems (Boström et al., 1988; Caraco et al., 1990; Anschutz et al., 1998; Ekholm and Lehtoranta, 2012), and depends on the evolution of the oxide stocks in the sediment. The iron cycle is of particular interest in understanding the phosphate (PO_4) remobilization, having the capacity of forming relatively stable $\text{Fe}(\text{OOH})\text{-P}$ complexes preventing its dissolution (Herzprung et al., 2010). The dynamics of elements interacting with the iron cycle in sediment and influencing its mobilization, such as oxygen, nitrates, manganese, and sulfur, is therefore a major issue in understanding the mechanisms governing the release of PO_4 into the water column (Borggaard et al., 1990; Caraco et al., 1990; Herzprung et al., 2010; Xiao et al., 2015). Vertical oxidant successions in the first stages of biotic OM mineralization in sediment, called early diagenesis, are well known in marine environments (Froelich et al., 1979; Aller, 2004). However, temporal succession of these processes is poorly documented (Thibault de Chanvalon et al., 2016). Moreover, retrospective reports on the response of pelagic nutrient and biota are quite frequent (Jeppesen et al., 2005; Welch and Cooke, 2005), but rarely combined with the *in situ* sediment analysis (Grüneberg et al., 2015; Liu et al., 2016).

The high productivity of the Marans' site already observed despite the strong P limitation (Masclaux et al., 2014) testifies to the importance of internal P recycling in this system. The objective of this study is to propose for the first time an interdisciplinary seasonal benthos-pelagos *in situ* monitoring in a strong P-limited coastal freshwater marsh. It is of interest to target such P limited site as environmental policies focuses on limiting P release into natural aquatic systems which consequence is the increase of water bodies characterized by high N/P ratios. The main

hypothesis of this work lies on the importance of temporal variation of benthic mineralization processes for the phytoplankton development through generated nutrient fluxes at the SWI. Benthos-pelagos coupling was assessed through a combined ecological and biogeochemical approach, with temporal phytoplankton biomass measurements and nutrient and metal oxides profiling. Diffusive fluxes were obtained from porewater chemical gradients from core slicing (0.5 cm resolution) and 2D-DET gel deployment (submillimeter resolution).

2. Material and methods

2.1. Study site

The Charente Maritime marshes (French Atlantic west coast) present a high diversity of freshwater marsh types, differing by their locality, their role and the way they are managed. A eutrophic freshwater marsh, based on Tortajada classification (2011), used for anthropogenic activities (e.g. field irrigation) was chosen to carry out this work. Among the artificial hydrographic networks, the study site took place in a secondary channel of the Sèvre Nioraise River marshes (46.282°, 0.969°) located closed to the commune of Marans (Fig. S1 as supplementary material). The station is surrounded by crops and cattle lands, and the management (*i.e.* replenishment, drainage and dredging) is provided by a trade union association.

2.2. Sampling strategy and parameters studied

The sediment and the water column compartments were sampled simultaneously and monthly from winter to early spring 2019. The sampling campaigns were realized in January (the 30th), March (the 5th), April (the 2nd) and May (the 1st).

2.2.1. Water column

2.2.1.1. Abiotic parameters. At each campaign, *in situ* temperature, salinity and oxygen concentration in the water column were measured with multiparametric sensors (VWR). In addition, these three parameters were monitored continuously (one measurement per 15 min) between January (the 30th) and May (the 1st) with HOBO U-26 sensor.

2.2.1.2. Phytoplankton compartment. A volume of 15 L of surface water was collected for the phytoplankton sampling in the middle of the channel. The Chlorophyll *a* biomass (Chl_a) was evaluated for three-size classes of phytoplankton: micro-: >20 μm, nano-: 3 to 20 μm and picophytoplankton: <3 μm. Filters, made in triplicate (20 μm, 3 μm and 0.7 μm), were used to separate the 3 different size fractions by fractional filtration. The biomass of Chl_a of each size class was determined by fluorimetry according to the Yentsch and Menzel method (1963).

2.2.2. Sediment compartment

2.2.2.1. Core sampling and processing. Four cylindrical cores were collected using PVC tubes (8.2 cm diameter, 20 cm long) with taking care to keep a water thickness of at least 5 cm above the sediment to preserve the sediment-water interface and for bottom water chemistry. Three cores were sliced every 5 mm to a depth of 6 cm (*i.e.* 12 layers) under nitrogen atmosphere. Porewater was extracted from each sediment layer by centrifugation (20 min at 2 700 g and at *in situ* temperature) then filtered through 0.2 μm filters. Overlying and pore waters were conserved at -20 °C for nutrients analyses, an aliquot was conserved at 5 °C for silica analysis in both bottom and pore waters. Aliquots were immediately used for alkalinity measurement and HNO_3 acidification (0.01 mol L⁻¹; Suprapur Merck) for metal analysis. Nutrients *i.e.*

nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), soluble reactive phosphorus (SRP), ammonium (ΣNH_3) and silica (Si) concentrations were determined by a colorimetric autoanalyser Scalar Seal (with a detection limit of $0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$). The acidified aliquot was analyzed by ICP-AES (Thermo Scientific iCAP 6300 Radial) to measure dissolved iron (Fe_d), manganese (Mn_d) and sulfur (S_d). Alkalinity was determined according to the colorimetric Sarazin et al. (1999) method. Absorbance measurements were carried out with a spectrophotometer (SPECTROstar Nano, BMG LABTECH).

The remaining sediment (from centrifugation) was then frozen at -20°C . Samples were freeze-dried and manually grounded for solid phase analyses. Once the samples have been reweighed, the porosity (\emptyset) was determined for use in fluxes modeling (see next section).

An aliquot ($\sim 100 \text{ mg}$) was used for the ascorbate extraction of reactive manganese (Mn^{3+} and Mn^{4+}), iron (amorphous Fe^{3+}) and P according to the method used in Kostka and Luther (1994) and Anschutz et al. (1998).

2.2.2.2. High resolution methods. Microprofiling. A core was placed in an aquarium thermoregulated at the *in situ* temperature and air was injected at the overlying water to maintain O_2 saturation and keep a thin benthic boundary layer. Oxygen was analysed with Clark-type electrodes ($50 \mu\text{m}$ tip diameter, Revsbech, 1989) connected to a Unisense multimeter and a motorized vertical micromanipulator. A two-point calibration was made from saturated overlying water and anoxic sediment.

2D-DET probes. In April, two supplementary cores were collected for a 2D-DET probes deployment. This method uses a Diffusive Equilibrium in Thin films (DET) probe (Davison et al., 1991), coupled with a colorimetric technique to visualize in two-dimensions the repartition of dissolved nitrite iron and P concentrations along the core (Jézéquel et al., 2007; Pagès et al., 2011; Metzger et al., 2016). Firstly, a DET gel probe which samples the dissolved chemical species from the pore water at high resolution fixed to a Plexiglas plate was introduced into the sediment core.

This probe was made of a $185 \text{ mm} \times 125 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ polyacrylamide thin film (Krom et al., 1994) laid on an acrylic support and a PVDF porous ($0.2 \mu\text{m}$) membrane that maintained and protected the gel in order to minimize lateral heterogeneity. For a single support, 2 gels were placed back to back to make a double-faced probe. The first probe had a gel dedicated to nitrite and another to iron, the second had a probe dedicated to P, the other to iron. After 5-hours equilibrium time, gel probes were quickly processed to minimize lateral diffusion within the sampling gel and subsequent loss of 2D resolution. It consisted in superimposing each gel into a specific reagent gel previously equilibrated with NO_2 , PO_4 and Fe colorimetric reagents (Griess, molybdate, ferrozine reagents, see references cited above). Twenty minutes after contact, a picture was taken with a standard scanner. Images were analyzed by densitometry of different RGB spectral bandwidths using ImageJ software. The iron was treated in the blue channel. This channel was chosen despite its lower sensibility compared to the green one in order to avoid saturation (range between 0 and $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ for the blue channel, between 0 and $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ for the green one). Phosphates and nitrites were analyzed in the red and green channel respectively.

2.2.2.3. Diffusive fluxes modeling. NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 , SRP, Si, Fe_d and oxygen (O_2) diffusive fluxes at the SWI were determined using the Profile software (Berg et al., 1998). Based on a transport-reaction model, this software allowed to describe the sedimentary column as a succession of layers with a specific reaction rate for a dissolved chemical species and the fluxes above and below that sediment column (modeling vertical domain). This work focused on the vertical diffusion and the transport was assumed to

be dominated by molecular diffusion (without bioturbation), as described in Lewandowski et al. (2002), since the sediment is impermeable (silt-clay). The flux (F) was calculated at the SWI thanks the Fick Law as:

$$F = -\emptyset Ds(dC/dz) \quad (1)$$

with \emptyset the sediment porosity, Ds the diffusion coefficient, C the element concentration and z the depth of calculation. In Profile, Ds was calculated using Rasmussen and Jorgensen (1992), as below:

$$Ds = D/(1 + 3(1 - \emptyset)) \quad (2)$$

Diffusion coefficient D was determined with previous studies varying with temperature. O_2 fluxes modeling were made using data from microprofiling, D was taken from the Unisense gas table. The NO_3^- , NO_2^- , ΣNH_3 and SRP coefficient diffusion were taken from Li and Gregory (1974), and the Si one from Rebreau et al. (2008). Modeling was based on data from the core slicing and 2D-DET profiles. In case of too few points with quantified concentrations a linear model was used to calculate the flux "manually" (Boudreau, 1997) using the formula (1) and Ds as :

$$Ds = D/(1 - \ln(\Phi^2)) \quad (3)$$

In this work, the negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment. O_2 , NO_3^- , ΣNH_3 and Si fluxes were calculated through profiles obtained with the core slicing method. NO_2^- , SRP and Fe fluxes were calculated through both core slicing method profiles and 2D-DET probes. The fluxes calculated from the 2D-DET probes represented the width-integrated average fluxes of the gel at three interfaces positioning: 0 (SWI), SWI+1 mm and SWI-1 mm. The flux was modeled from the mean concentrations per gel line. The overlying water was not used for the calculation of the gradients at the interface, because of the very strong chemical gradients near the diffusive boundary layer (DBL) and not reflecting its chemical properties.

2.3. Statistical tests

All statistical tests were made with the software R studio (1.2.1335). Analyses of Variance (ANOVA) and Tuckey post hoc tests (threshold $\alpha = 0.05$) were made to determine significant differences between replicates. To respect the validity of this statistical test, data could be log transformed. If residuals did not followed normality, Kruskal Wallis and Wilcoxon post-hoc tests were made.

3. Results

3.1. Physical-chemical parameters of the water column

Temperature increased regularly between the end of January and May, rising from 8°C to 15°C on average in the channel (Fig. 1). Discrete sampling points indicated (measured with WTW sensor) 7.5 , 10 , 14 and 14°C for January, March, April and May respectively. Conductivity was relatively stable around $850 \mu\text{S cm}^{-1}$, which represents a salinity around 0.5. Dissolved oxygen increased between late January and late February (approximately 5 to 17 mg L^{-1}). From April to May, it decreased on average from about 17 to 10 mg L^{-1} . Discrete sampling indicated subsequently 9 , 11 , 14.5 and 11.3 mg L^{-1} for January, March, April and May respectively.

Nitrogen was mainly represented by NO_3^- with the highest concentration ($668 \mu\text{mol L}^{-1}$) observed in March (Tuckey test, $F(3) = 7.58$, $p < 0.05$) (Table 1). NO_2^- concentration was the highest in April ($20.43 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Tuckey test, $F(3) = 14.06$, $p < 0.05$). ΣNH_3 concentration was higher in April ($79 \mu\text{mol L}^{-1}$) than those of January and March (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 8.66$, $p < 0.05$).

Table 1Average nutrient concentrations (mean \pm sd) in core bottom water in January, March, April and May 2019 at Marans.

Concentrations ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NO_3^-	NO_2^-	ΣNH_3	SRP	Si
January	368.61	7.84	17.46	0.10	100.57
March	667.89 \pm 66.44	4.93 \pm 1.19	21.50 \pm 2.49	BQL	70.29 \pm 10.90
April	401.97 \pm 6.60	20.43 \pm 0.77	78.63 \pm 0.40	0.14 \pm 0.14	154.26 \pm 17.89
May	370.78 \pm 81.03	11.74 \pm 3.30	70.14 \pm 28.95	0.37 \pm 0.02	124.33 \pm 34.50

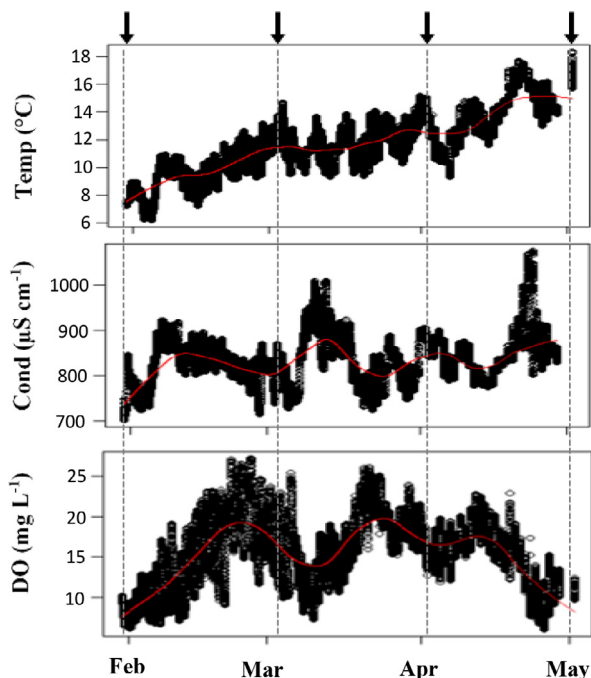


Fig. 1. Water column temperature (Temp), conductivity (Cond) and dissolved oxygen (DO) of Marans monitored continuously from January to May. Black arrows corresponded to the field campaigns. The red lines represented the LOWESS smoother of the data (Cleveland, 1981).

SRP increased over time, from 0.00 to 0.37 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in March and May respectively. However, no significant differences were noted despite the increase (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 5.64$, $p < 0.05$). Finally, Si concentration in April (154 $\mu\text{mol L}^{-1}$) was higher than for March (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 3.17$, $p = 0.05$). According to Redfield ratio calculations (Fig. S2 as supplementary material), the study site was only phosphate-limited for planktonic primary producers, all along the survey.

3.2. Phytoplankton dynamics

From January to March, the phytoplankton biomass was between 1 and 3.4 $\mu\text{g Chla L}^{-1}$ depending on the size class, and dominated by the microphytoplankton (Fig. 2). However, no significant difference was observed between the three size classes neither in January (ANOVA, $F(2) = 1.21$, $p > 0.05$) nor in March (ANOVA, $F(2) = 3.55$, $p > 0.05$). In April, a significant nanophytoplankton development was observed with 5.5 $\mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey *post Hoc* test, $p < 0.001$). A similar pattern was observed in May, with a dominant nanophytoplankton biomass, four times higher than that of the other two size classes (4 and 1 $\mu\text{g Chla L}^{-1}$ respectively) (Tukey *post Hoc* test, $p < 0.001$).

Within each size class, the April nanophytoplankton and picophytoplankton biomasses (5 and 3 $\mu\text{g Chla L}^{-1}$ respectively) were higher than in January, March and May (Tukey *post Hoc* test, $p < 0.03$ and $p < 0.001$ respectively).

3.3. Sediment geochemistry

In late January, NO_3^- mean concentration was around 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ with high spatial variability between 0 and 2 cm depth and decreased sharply to reach about 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 3.5 cm depth (Fig. 3). Same pattern was observed for NO_2^- with a maximum mean concentration in the top layer (43 $\mu\text{mol L}^{-1}$) which decreased rapidly to reach the detection limit at 3.5 cm depth. Early in March, only the first sediment layer showed detectable nitrate and nitrite with 37 and 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. Then, no sample showed detectable concentrations.

Mn_{asc} showed a maximum concentration in late January in the first layer of sediment (3.2 mmol kg^{-1}) and remained constant downwards at 1.5 mmol kg^{-1} . For March, April and May, values ranged between 1.0 to 1.5 mmol kg^{-1} . Mn_d presented a linear increase along the core in January, April and May between 1 and 60 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. A peak was observed in March between 0 and 3 cm, with a maximum of 35 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

Fe_{asc} was higher in January and May around 25 mmol kg^{-1} and lower in March and April around 20 mmol kg^{-1} , until 4 cm depth. In late January, Fe_d was near the detection limit from 0 to 5 cm, and in March a first peak was observed at 1.5 cm (47 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) at the same depth as the manganese one. In April, a strong mobilization was detected between the surface and 4 cm deep with a peak of 152 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. It then increased to 238 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ in the deepest layers. In May, at the same depth dissolved iron peaked at 70 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, to then reach 232 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ at 6 cm depth. In April and May, Fe_d increased from 4 to 3 cm depth respectively to reach more than 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at the core bottom.

P_{asc} ranged between 4 and 5 mmol kg^{-1} in January, March and May, without any real trend with depth. It was higher in April to reach between 5 and 6 mmol kg^{-1} . SRP was under detection limit in January. A first peak of 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ appeared at 1.5 cm depth in March (concomitant with manganese and the first iron peak) to increase in April, with a strong mobilization in the first 2 cm with a maximum of 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$. In May, a weaker and deeper peak was observed (3 cm depth, 22 $\mu\text{mol L}^{-1}$). These two peaks seemed to coincide with the globally increase of dissolved iron mobilization in the first 4 cm of sediment, especially in April.

Sulfate profiles showed generally increasing concentrations with depth, with the highest concentrations observed in January (2 to 8 mmol kg^{-1} at surface and depth respectively). In March, April and May, concentrations ranged from about 0.5 mmol kg^{-1} at the surface to 3 mmol kg^{-1} at depth. Concentrations in April were the lowest and showed the smallest gradient (between 0.5 and 1.5 mmol kg^{-1}) along the sediment.

For both January and March, ΣNH_3 concentrations ranged from nearly 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to 130 $\mu\text{mol L}^{-1}$ between top layer and 6 cm deep respectively, with a slight increase in the last centimeter. ΣNH_3 concentrations in April and May were about 4 times higher than those obtained in winter in the surface layer (193 and 175 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectively), and presented a maximum peak in May at 3 cm depth to reach 439 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Si had the same vertical trend for every month with a slightly increasing concentration along both the core column and time. Maxima observed were at around 5 cm depth, with 411, 496, 583 and 682 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for January, March, April and May respectively.

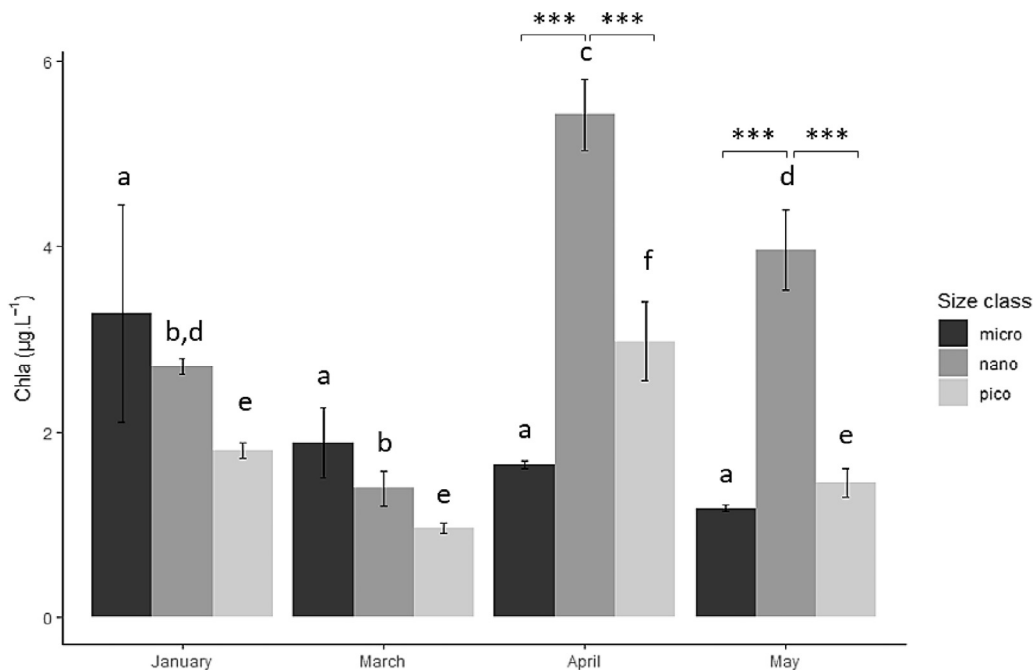


Fig. 2. Barplot showing the average chlorophyll *a* (Chla) biomasses (mean ± sd) by size class (micro: microphytoplankton (> 20 µm), nano: nanophytoplankton (3–20 µm), pico: picophytoplankton (< 3 µm)) at Marans in January, March, April and May 2019. The letters highlighted the significant differences between the dates at fixed size class. The stars highlighted the significant differences between the size classes at fixed date (ANOVA and Tukey *post Hoc* tests, $\alpha < 0.05$, $p < 0.001$: ***).

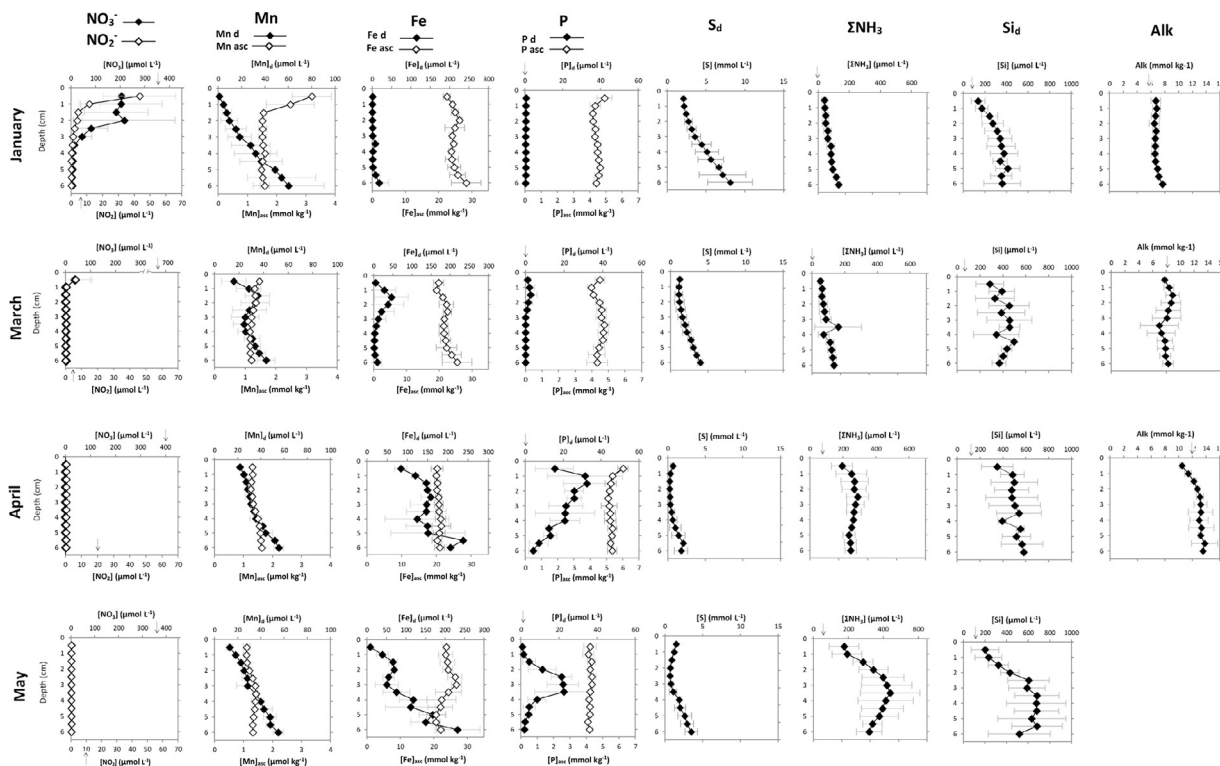


Fig. 3. Dissolved NO_3^- , NO_2^- , Mn_d – Mn_{asc} , Fe_d – Fe_{asc} , SRP (P_d)– P_{asc} , SO_4 (S_d), ΣNH_3 , Si_d , and alkalinity (Alk) profiles (mean ± sd) along the sediment column from 0 to 6 cm depth at Marans in January, March, April and May 2019. No data for alkalinity in May. The representation of standard deviation ($n = 3$) indicates the spatial variability in the sediment. The arrows represented the concentration of the element under consideration in the water column.

The alkalinity increased over months and was positively correlated with ΣNH_3 concentration in porewater ($p < 0.001$, $r^2 = 0.76$). In January, it ranged between 6.5 and 7.7 mmol kg^{-1} at the surface and core bottom layer respectively, with a slight increase in the last centimeter. It then increased from March (between 7.0 and 8.9 mmol kg^{-1}) to April (between 10.5 and 13.5 mmol kg^{-1}).

The 2D representation of dissolved iron, nitrite and SRP in the sediment pore water was made in April (Fig. 4). Both iron gels (probe 1 and 2) showed an increasing concentration with depth (Fig. 4), with mobilization starting at nearly 0.5 cm below the SWI and increased sharply from 15 to 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 1.5 cm depth for probe 1 and from 30 to 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at 2.5 cm depth for probe

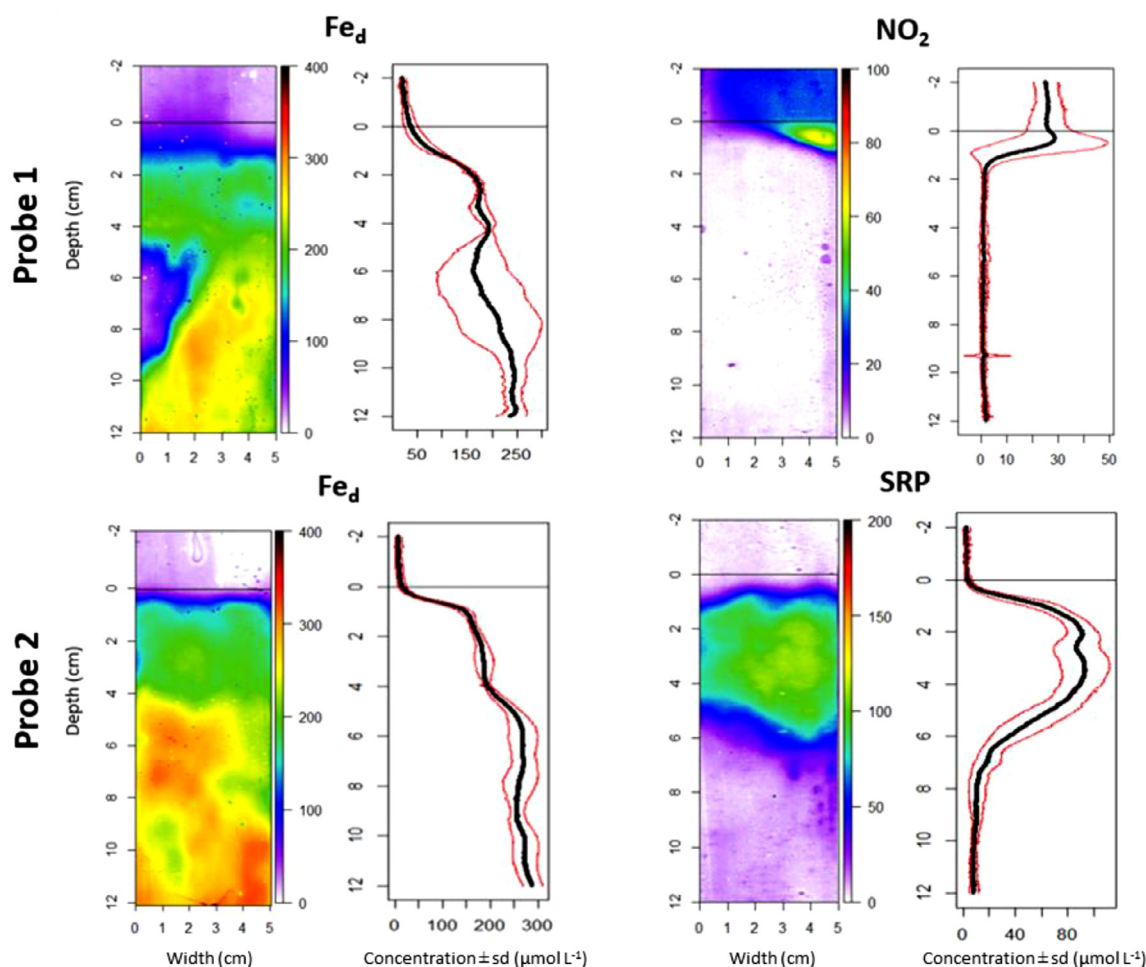


Fig. 4. 2D pore water distribution of iron (Fe_d) (probe 1 and 2), nitrite (NO_2^-) (probe 1) and soluble reactive phosphorus (SRP) (probe 2) concentrations of cores at Marans in April, and their associated 1D profile (black bold line represented the mean concentration, red lines, standard deviation). The horizontal black line represented the SWI. The color scale on the right of each image represented the concentrations in $\mu\text{mol L}^{-1}$. The probes came from two different cores.

2. The concentrations then increased slightly to reach a maximum of $290 \mu\text{mol L}^{-1}$ and $240 \mu\text{mol L}^{-1}$ at 12 cm deep for probe 1 and probe 2 respectively. On probe 1, nitrite was only present in a thin layer between the SWI and 1 cm depth (maximum concentrations of about $65 \mu\text{mol L}^{-1}$). The average SRP (probe 2) presented a strong mobilization between 1 and 6 cm with a maximum concentration about $90 \mu\text{mol L}^{-1}$. The lateral heterogeneity was more pronounced on probe 1 (e.g. Fe_d -depleted and NO_2^- -rich zones between 5–9 cm and 0–2 cm depth respectively, on a 2 cm width).

The $\text{Fe}_{\text{asc}}/\text{P}_{\text{asc}}$ ratio is an interesting indicator to understand the effects of the adsorption site saturation on the remobilization of P in the porewater (Anschutz et al., 1998; Thibault de Chanvalon et al., 2016). Between 1 and 5 cm deep, in January and May $\text{Fe}_{\text{asc}}/\text{P}_{\text{asc}}$ ratio was quite similar around 6. (Fig. 5). In March and April, this ratio was lower around 5 and 4 respectively.

3.4. Benthic fluxes and high spatial resolution consideration

Incoming oxygen fluxes were observed (around $10^{-2} \text{nmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), with maximum fluxes in May significantly higher than those of March (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 12.19$, $p = 0.03$). The nitrogen nutrient fluxes were most heterogeneous, recording incoming and outgoing fluxes depending on the element studied. Incoming NO_3^- and NO_2^- fluxes were observed for each date with a significantly higher flux in January ($4.53\text{E}^{-03} \text{nmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; Tuckey test, $F(3) = 6.48$, $p < 0.05$ and $5.06\text{E}^{-04} \text{nmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;

Tuckey test, $F(3) = 5.87$, $p < 0.05$ for NO_3^- and NO_2^- respectively). Lastly, ΣNH_3 fluxes tended to be outgoing for each date. No significant differences were noted between dates (Kruskal-Wallis test, $\chi^2(3) = 4.59$, $p = 0.20$). A slight SRP influx in January and efflux between March and May was observed. The outgoing flux in April ($-1.10\text{E}^{-04} \text{nmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) was significantly higher and 10 times greater compared to ones in March (Tuckey test, $F(3) = 12.51$, $p < 0.005$). The Si fluxes showed an outgoing flux for each date. No significant differences were noted (Tuckey test, $F(3) = 2.06$, $p = 0.18$). Finally, the iron flowed out regardless of the date. The February flux ($-2.10\text{E}^{-06} \text{nmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) was significantly lower than those of March, April and May (Tuckey test, $F(3) = 10.38$, $p < 0.05$).

The fluxes calculations via the modeling of 2D gel concentrations showed the impact of the core scale heterogeneity on the fluxes and the importance of interface positioning (Table 3). At the 0 interface, NO_2^- and SRP presented an incoming flux of the order of 10^{-5} and $10^{-6} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ respectively. A Fe_d efflux was observed around $-2\text{E}^{-04} \text{nmol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

The change in the interface positioning generated variability in flux directions. For NO_2^- , a $\pm 1 \text{mm}$ positioning generated a mean outgoing ($10^{-5} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) and incoming ($10^{-4} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) flux respectively. For SRP, these two positions produced an outgoing flux of the same magnitude order ($10^{-5} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Only the averaged iron fluxes were always outgoing whatever the interface considered, which showed a better homogeneity in the upper part of the gel.

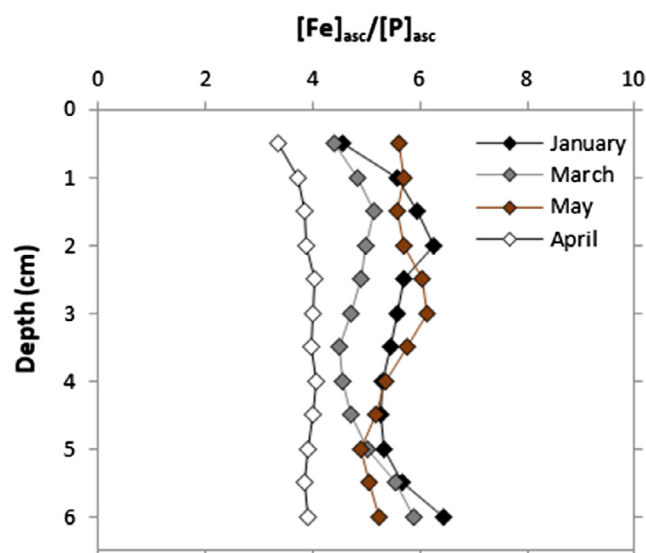


Fig. 5. $[Fe]_{asc}/[P]_{asc}$ ratio along the sediment column from 0 to 6 cm at Marans in January, March, April and May 2019.

4. Discussion

4.1. Phytoplankton dynamics and nutrients availability

The phytoplanktonic dynamics observed at Marans can be qualified as relatively classic for a freshwater system (Tortajada et al., 2011). A poor development in winter regardless of the size classes was explained by the unfavorable physical conditions (low temperature and probably luminosity) despite huge nitrates values in March (Table 1) probably coming from near agricultural soil leaching (Tortajada et al., 2011). The nanophytoplankton bloom observed in April could be attributed to much more favorable physical conditions (increase in temperature and probably luminosity), but also in nutrient charging of the system, and especially in dissolved phosphorus (see below for link benthos/pelagos coupling) as strong limiting factor (Kraal et al., 2015; Horppila, 2019). These very weak concentrations of SRP, not exceeding $0.4 \mu\text{mol L}^{-1}$, were of the same magnitude order as those measured in the work of David et al. (2020a) in a comparable environment. Such weak concentration could suggest a constant upstream to downstream flow of water preventing its accumulation or a rapid withdrawal by autotrophic organisms (Masclaux et al., 2014).

The P limitation at Marans could induce competition between different phytoplanktonic communities. The high surface area/volume ratio and the active metabolism of nanophytoplankton and picophytoplankton make them more efficient to uptake nutrients than larger cells (microphytoplankton) (Legendre et Rasoulzadegan 1995; Masclaux et al., 2014) which could explain the dominance of nanophytoplankton at early spring in this study.

However, these dynamics over time was not entirely consistent to those observed in comparable systems. If a slight spring development of nano-microphytoplankton was observed in David et al. (2020a), the real difference appeared to occur in March, when a strong microphytoplankton development has been observed in other works, in addition to the piconnanophytoplankton (Masclaux et al., 2014). The absence of such a development in this work would suggest that a possible bloom took place between sampling dates, in line with the potential fast phytoplankton response to environmental changes (Thyssen et al., 2008). Indeed, the decrease of nitrate in the water column from March to May (668 to $371 \mu\text{mol L}^{-1}$) as well as the increase of the dissolved O_2 concentration (Fig 1) could indicate a nutrient uptake

by primary producers as observed in April that would have started before (Masclaux et al., 2014). Moreover, P limitation in Marans did not allow a strong development with regard to the Redfield ratio (Justić et al., 1995), but shift in such limitation could be possible, attributed to the endogenous recycling of P (Wu et al., 2017) through diagenetic processes.

4.2. Temporal succession of dominant diagenetic processes

4.2.1. Initial condition: winter situation

The high NO_3^- concentration in the water column and the high NO_3^- - NO_2^- concentration in January between the interface and 3 cm depth suggested water column as the main nitrate source for the sediment, rather than nitrification in the sediment of low-nitrate environments (Middelburg et al., 1996). The strong NO_3^- - NO_2^- gradient in these sediment layers (Fig. 3) led to consider denitrification as the main process for nitrogen removal since the only slight reduction to ammonia (DNRA) occur in the sediment (Binnerup et al., 1992; Rysgaard et al., 1993)

Here, denitrification appeared to indirectly inhibit the SRP remobilization, by inhibiting the reduction of iron oxides (Wauer et al., 2005; Petzoldt and Uhlmann, 2006; Schauser et al., 2006; Grüneberg et al., 2015) whereas Mn and Fe cycles quickly dominated early diagenetic processes in coastal marine sediment (Pastor et al., 2018). Indeed, the only trace-state presence of SRP congruent with the non-detection of Fe_d and the relatively large stock of iron oxide along the profile (Fig. 3) suggested a low iron oxide reactivity. The high NO_3^- concentration in the surficial sediment in winter, plus the probable thin oxic layer, could promote iron oxidation and explain the maximum Fe_{asc} values and the Mn_{asc} peak at the sediment surface (Fig. 3) (Hansen et al., 2003; Burgin et al., 2011). These high oxides concentrations allow a great amount of adsorption sites for PO_4 , which would be immediately uptaken during OM mineralization. The deeper Fe_{asc} values could be explained by a ferrous fraction Fe^{2+} associated with iron monosulphide (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1999). The constant increasing gradient of Mn_d could be generated by dissolutive manganese reduction during OM mineralization following the appearance of favourable redox conditions. Another possible source of dissolved manganese could be the reduction of manganese oxides by reduced iron diffusion from a deeper source. Moreover, the concomitant low P_{asc} (Fig. 3) and low SRP values in January could suggest that mineralization was still low at this time of the year. Moreover, in considering ΣNH_3 and alkalinity in porewater as a tracer of anaerobic mineralization processes, their slight increase in the last cm seemed to indicate the occurrence of such processes under the sampling area (Fig. 3).

4.2.2. Spring time evolution

In March, the slight presence of nitrate and nitrite in sediment surface indicated that the denitrification became shallower. Overlying waters were more concentrated (Table 1) probably due to inputs from watershed, suggesting that denitrification was relatively fast, limiting diffusion of nitrate and nitrite downwards. Moreover, the non-accumulation of ΣNH_3 between January and March (Fig. 3) would be consistent with annamox reaction for the nitrogen removal, possible as long as NO_3^- was not totally depleted (Canfield et al., 1993). However weak gradients of ΣNH_3 in the surficial sediment made this hypothesis unlikely. The peak of Mn_d also suggested a consumption of manganese oxides for mineralization of OM in the first 3 cm (Fig. 3) as evidenced by the decrease in Mn_{asc} at the surface between January and March, which could lead to the first remobilization of phosphorus explained by the slight peak of SRP at 1.5 cm depth. The presence of a first Fe dissolved peak concurrent to the dissolved Mn one also suggested

the beginning of the consumption of Fe³⁺ hydroxides as a terminal electron acceptor for the degradation of OM. This seemed to be consistent with the decrease of Fe_{asc} in the sediment at that time. This decrease could also be attributed to the non-efficient Fe²⁺ re-oxidation due to the absence of NO₃⁻ and the thin oxic layer. The quantities of oxides were certainly still too high to permit a significant diffusive P flux into water column (Table 2) as shown by the high ratio Fe_{asc}/P_{asc} (Fig. 5) and the rather weak mineralization.

The total depletion of nitrate and nitrite in the sediment from April (Fig. 3) and the increase in temperature (Fig. 1) were favourable factors for triggering the chemical and microbial reduction of iron hydroxides (Jensen et al., 1995) as OM mineralization pathway. The sharp increase in Fe_d in the porewaters within the first 4 cm in April and the second peak in the first 3 cm in May was an evidence of the iron oxides consumption (Fig. 3). As a result, the phosphate sorbed onto iron hydroxides was released into interstitial waters and seemed to be the main route for SRP mobilization, rather than the dissimilatory sulfate reduction observed in estuarine systems (Pan et al., 2020). The phosphate mobilization attributed to the 4 first cm in spring was the highest and most superficial in April, according to P_{asc} diminution in the first cm (Fig. 3). A significant SRP efflux was observed at that time (Table 2). 2D gels realization in April allowed to validate and strengthen the link between iron and P cycle observed via core slicing profile within the upper part of the sediment in Marans (Fig. 4) (Pan et al., 2019). Moreover, the overall trend of Fe_d to increase in depth, as for Mn_d, suggested more favourable redox conditions for the OM mineralization via the iron reduction route.

The OM mineralization could also be identified via the sharp increase in alkalinity (Sholkovitz, 1973) and mineralization products in sediment porewaters (ΣNH₃, Si) until May (Fig. 3). The maximum concentrations of P_{asc} in April (Fig. 3) could be explained by SRP sorption on the hydroxides during their diffusion throughout the sediment. The minimum Fe_{asc}/P_{asc} ratio (Fig. 5), following the consumption of metal oxides, could indicate a kind of saturation of the Fe adsorption sites with respect to P (Anschutz et al., 1998). The excess in mobilization of SRP in the upper part of the sediment could explain the diffusive flux into the water column in April and May (Table 2).

However, an Fe_{asc}/P_{asc} ratio < 2 showed the non-sufficiency of FeOOH to prevent the diffusion of P into the water column in lake systems (Gächter and Müller, 2003). The constant Fe_{asc}/P_{asc} > 3 in this work could suggest the existence of another phase that precipitates with Fe³⁺ such as FeS_x, which could be consistent with the potential sulfate reduction supposed by the decrease of soluble sulfur compounds over time (Fig 3). The increasing of Fe_d in depth in April and May (Figs 3, 4) could be coming from the Fe²⁺ resolubilisation following abiotic reduction between S²⁻ and a Fe³⁺ source or FeS_x dissolution (Johnston et al., 2014) below the iron hydroxide respiration zone.

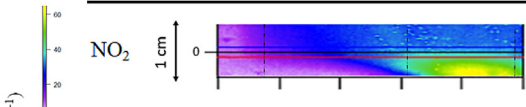
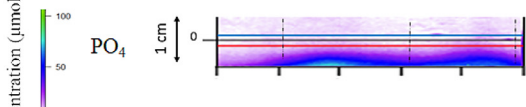
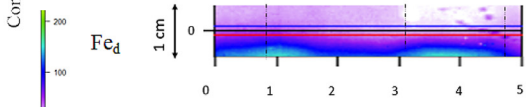
The increase of Fe_{asc} concentrations in May in the first 3 cm may also suggest a highly crystallised ferric form that would not react with P and thus explain the non-correlation between Fe_{asc} and P_{asc} in this sediment layer. On this assumption, the probable non-saturation of the surface sites of iron oxides by phosphate ions, (high Fe_{asc}/P_{asc} ratio) could allow Fe³⁺ to recrystallize (Anschutz et al., 1998) and explained the slight SRP efflux observed in May (Table 2). Moreover, the more important residence time of dissolved P compared to Fe_d in sediment could explain this Fe_{asc}-P_{asc} phase shifting in May (Millero et al., 1987; Neupane et al., 2014; Giles et al., 2016; Smolders et al., 2017; Ding et al., 2018) and favor P mobilization (Thibault de Chanvalon et al., 2016).

The chemical species distribution presented vertical and horizontal heterogeneity at centimeter scale and could make difficult

Table 2 O₂, average nutrient and iron (Fe²⁺) sediment-water interface fluxes (mean ± sd) at Marans in January, March, April and May 2019. For O₂, values corresponded to averages of 10 fluxes estimated on one core per date. For nutrients and Fe²⁺, values correspond to averages of 3 fluxes estimated on each individual core. BQL corresponded to values below quantification limit.

Flux (nmol cm ⁻² s ⁻¹)	O ₂	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	ΣNH ₃	SRP	Si	Fe ²⁺
January	1.67E-02 ± 1.45E-03	4.53E-03 ± 1.47E-03	5.06E-04 ± 1.71E-04	-1.30E-05 ± 6.11E-05	1.31E-06 ± 8.23E-07	-2.00E-04 ± 1.17E-04	-2.10E-06 ± 3.68E-06
March	1.46E-02 ± 1.28E-03	7.59E-04 ± 7.71E-04	1.01E-04 ± 1.01E-04	-1.16E-04 ± 8.04E-05	-1.00E-05 ± 7.06E-06	-5.65E-04 ± 2.59E-04	-1.85E-04 ± 9.43E-05
April	2.04E-02 ± 2.17E-03	9.19E-05 ± 7.01E-05	BQL	-1.04E-03 ± 9.76E-05	-1.10E-04 ± 2.81E-05	-4.82E-04 ± 2.46E-04	-1.97E-04 ± 5.02E-05
May	3.10E-02 ± 5.76E-03	1.56E-04 ± 1.14E-04	1.23E-06 ± 8.41E-07	-2.94E-04 ± 7.00E-04	-7.00E-06 ± 7.24E-06	-1.01E-03 ± 2.82E-04	-1.34E-04 ± 5.80E-05

Table 3
Integrated average NO_2^- (probe 1), SRP and Fe_d (probe 2) fluxes at the 2D-gel interface as a function of the interface positioning (-1; 0; +1 mm).

Species	Gel interface positioning	width-integrated average fluxes ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)		
		interface (mm)		
		-0.1	0	0.1
NO_2^-		-5.69E-05	3.28E-05	1.12E-04
PO_4		-4.72E-05	3.85E-06	-6.82E-05
Fe_d		-4.23E-04	-2.49E-04	-5.25E-04

the interpretation of their layering in the sediment column. This heterogeneity could be directly observed through 2D-DET probes, especially concerning iron and nitrite gels (Fig. 4). These distributions can be impaired by macroorganisms burrows or root systems in the sediment which can strongly influence its geochemistry by promoting O_2 and nitrate inputs (Christensen et al., 1997; Frederiksen and Glud, 2006; Cesbron et al., 2014; Aller et al., 2019) or impacting the vertical and horizontal distribution of solids (Thibault de Chanvalon et al., 2016). Such heterogeneity is also evidenced at the station scale by the variability between core triplicates.

4.3. Sediment and biochemical parameters retroaction of the water column

The flux directions from profiles out of the core slicing method were relatively consistent with the surface gradients observed via mean nutrient profiles in the sediment, indicating a good fit between actual and modelled data. The high-resolution method tends to decrease fluxes by reducing the chemical gradients at the interface (Table 3). The heterogeneity in chemical species distribution (evidenced on the nitrite gel) (Fig. 4), makes the placement of the interface critical and explains the flux variations on a small scale (Table 3).

The NO_3^- increase in the water column in March in spite of its ingoing flux toward sediment seemed to be largely explained by allochthonous inputs. The influx in April and May could be in part explained by large nitrogen demand for denitrification in the upper layers of the sediment in winter. With regard to the degradation products of OM, the permanent ΣNH_3 outflows coincided with the progressive loading of the water column until April. The reverse of this trend in May despite the strong remobilization of ammonium at depth, and the not significant increase in SRP in the water column despite the SRP efflux in March and April could reflect a vegetation pumping of ammonium and P (explaining the downward shift of the P peak during this period, Fig. 3) or even primary producer bloom (Sand-Jensen and Borum, 1991; Rozan et al., 2002). Moreover, forms of water stratification which can exist in ponds or even marshes (Condie and Webster, 2001; Chimney et al., 2006) could counteract the link between fluxes at the interface and water column response, especially through the phosphate availability (Crockford et al., 2015). However, the shallow depth of the

marshes, the site's windward catch and the variations in water level caused by management of marsh water may favor the mixing and thus allow efficient nutrient accessibility throughout the water column.

However, this work strongly suggested the link between the outflow of SRP and the triggering of the nanophytoplankton development in April by reducing P limitation of this system, in addition to the physical parameters being favorable to such development. It highlighted the link between phytoplankton dynamics and mineralization processes by showing congruence between temporal patterns of benthic SRP regeneration and small phytoplanktonic cells (*i.e.* nano/picophytoplankton) development. Indeed, the evolution of N/P ratios strongly suggests a prevalence of internal recycling of P rather than external input for the development of phytoplankton. Although temporal patterns between benthic regeneration and planktonic production have potentially been shown in coastal environments (Kemp and Boyton, 1984; Cowan and Boyton, 1996), the high nitrate content at Marans influenced the dynamics of this system, both at the sediment compartment and the water column scale, which could decrease benthos-pelagos interactions (Kelly et al., 1985). Indeed, denitrification processes inhibited for about a month the respiration of metal oxides and thus the potential release of SRP into the water column. This phenomenon suggested a completely different behavior of the sediment compartment in lower nitrate systems, and therefore a different response of the chemical and biological parameters of the water column. However, the conceptual model presented in this work could be deployed in other sites of interest in order to propose new tools for observatories to characterize the aquatic environment quality and predict future trends.

5. Conclusions and perspectives

- The strong phosphate limitation and huge nitrogen content in water column suggested a high nitrate control on the temporal patterns of diagenetic processes and phytoplankton development.
- Denitrification processes inhibited phosphates mobilization in winter by preventing iron hydroxide reduction and seemed to be the main route for nitrogen removal in the sediment.
- Depletion in nitrates in the sediment from early spring triggered iron hydroxide respiration and phosphate mobilization on

the upper part of the sediment. A significant phosphate efflux was observed in April, congruent with nanophytoplankton development.

- The multiscale heterogeneity on chemical species distribution highlighted the importance of biotic parameters on the distribution and mobilization of such species in the sediment.
- The complexity in evaluating nutrient flux feedback on the water column leads to the necessity of a better understanding of the nutrient catchment control by autotrophs.
- An annual monitoring in such anthropogenic environment, duplicated on less nitrate-rich systems would provide a broader view of the importance and prediction of sediment-water column coupling in Charente Maritime freshwater marshes and temperate marshes in general.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This study was supported by the « Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche », the water agencies Loire-Bretagne and Adour-Garonne, conseil général de Charente-Maritime, European Union. This research was supported by a PhD grant from CDA Agglomération de La Rochelle. We acknowledge the AutoAnalyzer plat-form for analysis of nutrients at LIENSs laboratory and ICPMS plat-form for metal analysis at Nantes. Thanks, are extended to the UNIMA (Union des Marais de Charente-Maritime), FMA and stakeholders for their expertise on the Charente-Maritime marshes.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.watres.2020.116567](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116567).

References

- Aller, R.C., 2004. Conceptual models of early diagenetic processes: the muddy seafloor as an unsteady, batch reactor. *J. Mar. Res.* 62, 815–835.
- Aller, R.C., Aller, J.Y., Zhu, Q., Heilbrun, C., Klingensmith, I., Kaushik, A., 2019. Worm tubes as conduits for the electrogenic microbial grid in marine sediments. *Sci. Adv.* 5, 1–8.
- 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. *Earth Planet. Sci.* 328, 765–771.
- Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediment. *Limnol. Oceanogr.* 43, 53–64.
- Barrow, J.L., Beisner, B.E., Giles, R., Giani, A., Domaizon, I., Gregory-Eaves, I., 2019. Macrophytes moderate the taxonomic and functional composition of phytoplankton assemblages during a nutrient loading experiment. *Freshw. Biol.* 64, 1369–1381.
- Berg, P., Risgaard-Petersen, N., Rysgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43, 1500–1510.
- 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 ^{15}N and microsensor techniques. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 303–313.
- Borggaard, O.K., Jørgensen, S.S., Moberg, J.P., Raben-Lange, B., 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J. Soil Sci.* 41, 443–449.
- Boström, B., Andersen, J.M., Fleischer, S., Jansson, M., 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170, 229–244.
- Boudreau, B.P., 1997. *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer, Berlin, p. 430.
- Burgin, A.J., Yang, W.H., Hamilton, S.K., Silver, W.L., 2011. Beyond carbon and nitrogen: how the microbial energy economy couples elemental cycles in diverse ecosystems. *Front. Ecol. Environ.* 9, 44–52.
- Canfield, D.E., Jørgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P., Hall, P.O.J., 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Mar. Geol.* 113, 27–40.
- Caraco, N., Cole, J., Likens, G.E., 1990. A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochemistry* 9, 277–290.
- Cesbron, F., Metzger, E., Launeau, P., Deflandre, B., Delgard, M.L., Thibault De Chanvalon, A., Geslin, E., Anschutz, P., Jézéquel, D., 2014. Simultaneous 2D imaging of dissolved iron and reactive phosphorus in sediment porewaters by thin-film and hyperspectral methods. *Environ. Sci. Technol.* 48, 2816–2826.
- Chimney, M.J., Wenkert, L., Pietro, K.C., 2006. Patterns of vertical stratification in a subtropical constructed wetland in south Florida (USA). *Ecol. Eng.* 27, 322–330.
- Chmura, G.L., Anisfeld, S.C., Cahoon, D.R., Lynch, J.C., 2003. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. *Global Biogeochem. Cycles* 17, 1–12.
- Christensen, K.K., Andersen, F.E., Jensen, H.S., 1997. Comparison of iron, manganese, and phosphorus retention in freshwater littoral sediment with growth of *Littorella uniflora* and benthic microalgae. *Biogeochemistry* 38, 149–171.
- Cleveland, W.S., 1981. LOWESS: a program for smoothing scatterplots by robust locally weighted regression. *Am. Stat.* 35, 54.
- Condie, S.A., Webster, I.A., 2001. Estimating stratification in shallow water bodies from mean meteorological conditions. *J. Hydraul. Eng.* 127, 288–292.
- Cowan, J.L.W., Boyton, W.R., 1996. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake bay: seasonal patterns, controlling factors and ecological significance. *Estuaries* 19, 562–580.
- Crockford, L., Jordan, P., Melland, A.R., Taylor, D., 2015. Storm-triggered, increased supply of sediment-derived phosphorus to the epilimnion in a small freshwater lake. *Inland Waters* 5, 15–26.
- David, V., Tortajada, S., Philippine, O., Bréret, M., Barnett, A., Agogue, H., Robin, F.X., Dupuy, C., 2020b. Ecological succession and resilience of plankton recovering from an acute disturbance in freshwater marshes. *Sci. Total Environ.* 709, 135997.
- David, V., Tortajada, S., Savoye, N., Bréret, M., Lachaussée, N., Philippine, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2020a. Impact of human activities on the spatio-seasonal dynamics of plankton diversity in drained marshes and consequences on eutrophication. *Water Res.* 170.
- Davison, W., Grime, G.W., Morgan, J.A.W., Clarke, K., 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* 352, 323–325.
- Ding, S., Chen, M., Gong, M., Fan, X., Qin, B., Xu, H., Gao, S., Jin, Z., Tsang, D.C.W., Zhang, C., 2018. Internal phosphorus loading from sediments causes seasonal nitrogen limitation for harmful algal blooms. *Sci. Total Environ.* 625, 872–884.
- Dupuy, C., Talarmin, A., Hartmann, H.J., Delmas, D., Courties, C., Marquis, E., 2011. Community structure and grazing of the nano-microzooplankton on the continental shelf of the bay of Biscay. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 95, 1–13.
- Ekhholm, P., Lehtoranta, J., 2012. Does control of soil erosion inhibit aquatic eutrophication? *J. Environ. Manage.* 93, 140–146.
- Frederiksen, M.S., Glud, R.N., 2006. Oxygen dynamics in the rhizosphere of *Zostera marina*: a two-dimensional planar optode study. *Limnol. Oceanogr.* 51, 1072–1083.
- 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.
- Gächter, R., Müller, B., 2003. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface. *Limnol. Oceanogr.* 48, 929–933.
- Giles, C.D., Isles, P.D.F., Manley, T., Xu, Y., Druschel, G.K., Schroth, A.W., 2016. 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.
- Grenz, C., Moutin, T., Picot, B., Massé, H., 1991. Comparaison de deux méthodes de mesure de flux de nutriments à l'interface eau-sédiment : méthode des peepers et méthode des chambres benthiques. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Série III* 313, 239–244 Sciences de la vie, Elsevier.
- Grüneberg, B., Dadi, T., Lindim, C., Fischer, H., 2015. Effects of nitrogen and phosphorus load reduction on benthic phosphorus release in a riverine lake. *Biogeochemistry* 123, 185–202.
- Hansen, J., Reitzel, K., Jensen, H.S., Andersen, F., 2003. Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake. *Hydrobiologia* 492, 139–149.
- Herzprung, P., Schultze, M., Hupfer, M., Boehrer, B., Tümpling, W.v., Duffek, A., Duffek, A., Van der Veen, A., Friese, K., 2010. Flood effects on phosphorus immobilisation in a river water filled pit lake-case study lake Goitsche (Germany). *Limnologia* 40, 182–190.
- Hlaili, A.S., Niquil, N., Legendre, L., 2014. Planktonic food webs revisited: reanalysis of results from the linear inverse approach. *Prog. Oceanogr.* 120, 216–229.
- Horppila, J., 2019. Sediment nutrients, ecological status and restoration of lakes. *Water Res.* 160, 206–208.
- 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.
- Jeppesen, E., Søndergaard, M., Jensen, J.P., Havens, K.E., Anneville, O., Carvalho, L., Covenay, M.F., Deneke, R., Dokulil, M.T., Foy, B., Gerdeaux, D., Hampton, S.E., Hilt, S., Kangur, K., Köler, J., Lammens, E.H.H.R., Lauridsen, T.L., Manca, M., Miracle, M.R., Moss, B., Noges, P., Persson, G., Phillips, G., Portielje, R., Romo, S., Schelske, C.L., Stralhe, D., Tatrai, I., Willen, 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.

- Jézéquel, D., Brayner, R., Metzger, E., Viollier, E., Prévot, F., Fiévet, F., 2007. Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-waters by thin-film based imaging. Thau lagoon (France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 420–431.
- Johnston, S.G., Burton, E.D., Aaso, T., Tuckerman, G., 2014. Sulfur, iron and carbon cycling following hydrological restoration of acidic freshwater wetlands. *Chem. Geol.* 371, 9–26.
- Justić, D., Rabalais, N.N., Turner, R.E., Dortch, Q., 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 40, 339–356.
- Kelly, J., Berounsky, V., Nixon, S., Oviatt, C., 1985. Benthic-pelagic coupling and nutrient cycling across an experimental eutrophication gradient. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 26, 207–219.
- Kemp, W.M., Boynton, W.R., 1984. Spatial and temporal coupling of nutrient inputs to estuarine primary production: the role of particulate transport and decomposition. *Bull. Mar. Sci.* 35, 522–535.
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701–1710.
- Kraal, P., Burton, E.D., Rose, A.L., Kocar, B.D., Lockhart, R.S., Grice, K., Bush, R.T., Tan, E., Webb, S.M., 2015. Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary. *Chem. Geol.* 392, 19–31.
- Krom, M., Davison, P., Zhang, H., Davison, W., 1994. High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1967–1972.
- Legendre, L., Rassoulzadegan, F., 1995. Plankton and nutrient dynamics in marine waters. *Ophelia* 41, 153–172.
- Lewandowski, J., Rüter, K., Hupfer, M., 2002. Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: results from a novel dialysis sampler. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2039–2047.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703–714.
- Liu, J., Luo, X., Zhang, N., Wu, Y., 2016. Phosphorus released from sediment of Dianchi lake and its effect on growth of *Microcystis aeruginosa*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 16321–16328.
- Lynn, D.H., 2003. *J. Eukaryotic Microbiol.* 50, 1–2.
- Masclaux, H., Tortajada, S., Philippine, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2014. Planktonic food web structure and dynamic in freshwater marshes after a lock closing in early spring. *Aquat. Sci.* 77, 115–128.
- Metzger, E., Thibault De Chanvalon, A., Cesbron, F., Barbe, A., Launeau, P., Jézéquel, D., Mouret, A., 2016. Simultaneous nitrite/nitrate imagery at millimeter scale through the water-sediment interface. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8188–8195.
- Middelburg, J.J., Soetaert, K., Herman, P.M.J., Heip, C.H.R., 1996. Denitrification in marine sediments: a model study. *Global Biogeochem. Cycles* 10, 661–673.
- Millero, F.J., Sotolongo, S., Izaguirre, M., 1987. Oxidation kinetics of Fe (II) in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 793–801.
- Morais, P., Chicharo, M.A., Barbosa, A., 2003. Phytoplankton dynamics in a coastal saline lake (SE-Portugal). *Acta Oecologica* 24, 87–96.
- Neupane, G., Donahoe, R.J., Arai, Y., 2014. Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite-water interface. *Chem. Geol.* 368, 31–38.
- Pagès, A., Teasdale, P.R., Robertson, D., Bennett, W.W., Schäfer, J., Welsh, D.T., 2011. Representative measurement of two-dimensional reactive phosphate distributions and co-distributed iron(II) and sulfide in seagrass sediment porewaters. *Chemosphere* 85, 1256–1261.
- Pan, F., Guo, Z., Cai, Y., Fu, Y., Wang, B., Liu, H., Gao, A., 2020. Cyclical patterns and (im)mobilization mechanisms of phosphorus in sediments from a small creek estuary: evidence from *in situ* monthly sampling and indoor experiments. *Water Res.* 171, 115479.
- Pan, F., Liu, H., Guo, Z., Li, Z., Wang, B., Cai, Y., Gao, A., 2019. Effects of tide and season changes on the iron-sulfur-phosphorus biogeochemistry in sediment pore-water of a mangrove coast. *J. Hydrol. (Amst.)* 568, 686–702.
- Pastor, L., Rabouille, C., Metzger, E., Thibault de Chanvalon, A., Viollier, E., Deflandre, B., 2018. Transient early diagenetic processes in Rhône prodelta sediments revealed in contrasting flood events. *Cont. Shelf Res.* 166, 65–76.
- Perkins, R.G., Underwood, G.J.C., 2001. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Water Res.* 35, 1399–1406.
- Petzoldt, T., Uhlmann, D., 2006. Nitrogen emissions into freshwater ecosystems: is there a need for nitrate elimination in all wastewater treatment plants? *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 34, 305–324.
- Rasmussen, H., Jørgensen, B.B., 1992. Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 81, 289–303.
- Rebreanu, L., Vanderborght, J.P., Chou, L., 2008. The diffusion coefficient of dissolved silica revisited. *Mar. Chem.* 112, 230–233.
- Redfield, A.C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.* 46, 205–221.
- Reid, P.C., Lancelot, C., Gieskes, W.W.C., Hagmeier, E., Weichert, G., 1990. Phytoplankton of the North sea and its dynamics: a review. *Netherlands J. Sea Res.* 26, 295–331.
- Revsbech, N.P., 1989. An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnol. Oceanogr.* 34, 474–478.
- Rozan, T.F., Taillefert, M., Trouwborst, R.E., Glazer, B.T., Ma, S., Herszage, J., Valdes, L.M., Price, K.S., Luther, 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.
- Rysgaard, S., Risgaard-Petersen, N., Nielsen, L.P., Revsbech, N.P., 1993. Nitrification and denitrification in lake and estuarine sediments measured by the 15N dilution technique and isotope pairing. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 2093–2098.
- Sand-Jensen, K., Borum, J., 1991. Interactions among phytoplankton, periphyton, and macrophytes in temperate freshwaters and estuaries. *Aquat. Bot.* 41, 137–175.
- Santner, J., Larsen, M., Kreuzeder, A., Glud, R.N., 2015. Two decades of chemical imaging of solutes in sediments and soils - a review. *Anal. Chim. Acta* 878, 9–42.
- Sarazin, G., Michard, G., Prevot, F., 1999. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *Water Res.* 33, 290–294.
- Schauser, I., Chorus, I., Lewandowski, J., 2006. Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 34, 325–332.
- Schindler, D.W., 1974. Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management. *Science* 184, 897–899.
- Sholkovitz, E., 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2043–2073.
- Smith, V.H., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10, 126–139.
- Smolders, E., Baetens, E., Verbeeck, M., Nawara, S., Diels, J., Verdieu, M., Peeters, B., De Cooman, W., Baken, S., 2017. Internal loading and redox cycling of sediment iron explain reactive phosphorus concentrations in lowland rivers. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2584–2592.
- Soballe, D.M., Kimmel, B.L., 1987. A large-scale comparison of factors influencing phytoplankton abundance in rivers, lakes, and impoundments. *Ecology* 68, 1943–1954.
- Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Johansson, L.S., Jeppesen, E., 2017. Nitrogen or phosphorus limitation in lakes and its impact on phytoplankton biomass and submerged macrophyte cover. *Hydrobiologia* 795, 35–48.
- Søndergaard, M., Jeppesen, E., Jensen, J.P., 2000. Hypolimnetic nitrate treatment to reduce internal phosphorus loading in a stratified lake. *Lake Reserv. Manag.* 16, 195–204.
- Sousa, A.L., Lillebø, A.I., Pardal, M.A., Caçador, I., 2010. Productivity and nutrient cycling in salt marshes: contribution to ecosystem health. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 87, 640–646.
- Thibault de Chanvalon, A., Metzger, E., Mouret, A., Knoery, J., Geslin, E., Meysman, F.J.R., 2017. Two dimensional mapping of iron release in marine sediments at submillimetre scale. *Mar. Chem.* 191, 34–49.
- Thibault de Chanvalon, A., Mouret, A., Knoery, J., Geslin, E., Péron, O., Metzger, E., 2016. Manganese, iron and phosphorus cycling in an estuarine mudflat, Loire, France. *J. Sea Res.* 118, 92–102.
- Thyssen, M., Mathieu, D., Garcia, N., Denis, M., 2008. Short-term variation of phytoplankton assemblages in Mediterranean coastal waters recorded with an automated submerged flow cytometer. *J. Plankton Res.* 30, 1027–1040.
- Toompuu, A., Carstensen, J., Müller-Karulis, B., 2003. Seasonal variation of average phytoplankton concentration in the Kattegat - a periodical point model. *J. Sea Res.* 49, 323–335.
- Tortajada, S., David, V., Brahmia, A., Dupuy, C., Lanieste, T., Parinet, B., Pouget, F., Rousseau, F., Simon-Bouhet, B., Robin, F.X., 2011. Variability of fresh- and salt-water marshes characteristics on the west coast of France: a spatio-temporal assessment. *Water Res.* 45, 4152–4168.
- Van Dael, T., De Cooman, T., Verbeeck, M., Smolders, E., 2020. Sediment respiration contributes to phosphate release in lowland surface waters. *Water Res.* 168, 115168.
- Viollier, E., Rabouille, C., Apitz, S.E., Breuer, E., Chaillou, G., Dedieu, K., Furukawa, Y., Grenz, C., Hall, P., Janssen, F., Morford, J.L., Poggiale, J.C., Roberts, S., Shimmield, T., Taillefert, M., Tengberg, A., Wenzhöfer, F., Witte, U., 2003. Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of *in situ* survey. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 285–286, 5–31.
- Wauer, G., Gonsiorczyk, T., Casper, P., Koschel, R., 2005. P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron. *Limnologia* 35, 102–108.
- Welch, E.B., Cooke, G.D., 2005. Internal phosphorus loading in shallow lakes: importance and control. *Lake Reserv. Manag.* 21, 209–217.
- Withers, P.J.A., Jarvie, H.P., 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review. *Sci. Total Environ.* 400, 379–395.
- Wu, Z., Liu, Y., Liang, Z., Wu, S., Guo, H., 2017. Internal cycling, not external loading, decides the nutrient limitation in eutrophic lake: a dynamic model with temporal Bayesian hierarchical inference. *Water Res.* 116, 231–240.
- Xiao, Y., Cheng, H., Zhu, X., Tang, H., 2015. Experimental study on adsorption of phosphorus on sediment components with different particle sizes. *Environ. Manage. J.* 14, 2493–2500.
- Yentsch, C.S., Menzel, D.W., 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep-Sea Res.* 10, 221–231.



Drivers for primary producers' dynamics: New insights on annual benthos pelagos monitoring in anthropised freshwater marshes (Charente-Maritime, France)

Raphaël Moncelon^{a,*}, Edouard Metzger^b, Philippe Pineau^a, Claire Emery^a, Eric Bénéteau^b, Charlotte de Lignières^a, Olivier Philippine^c, François-Xavier Robin^c, Christine Dupuy^a

^a Laboratoire LIENSs, UMR 7266, La Rochelle Université, Bâtiment ILE, 2 Rue Olympe de Gouges, La Rochelle, France

^b Laboratoire de Planétologie et Géosciences, CNRS, Université d'Angers, Nantes Université, Le Mans Université, Angers, France

^c UNIMA, 28 rue Jacques de Vaucanson, ZI de Périgny, Périgny 17180, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Freshwater marshes
Phytoplankton
Phytobenthos
Nutrient fluxes
Water purification
Sediment-water interface

ABSTRACT

Wetlands, especially marshes, support many services such as carbon catchment control or water purification led by primary producers such as phytoplankton and microphytobenthos (PB). The impact of the sedimentary compartment, as source and sink of essential nutrients for the water column, is often neglected in the study of their dynamics and water purification capacity of the systems. This work compared monthly (between February 2020 and April 2021) the benthic and pelagic primary producers' dynamics in two anthropised freshwater marshes (Marans and Genouillé), with the simultaneous follow-up of physico-chemical parameters of the water column and nutrient fluxes at the sediment-water (SWI) interface. It was suggested a strong contribution of phytoplankton (pumping) and the benthic compartment (denitrification) to the water purification of these two nitrates (NO₃⁻)-rich marshes. Total phytoplankton production fluctuated between ~5 (winter) and 1500 mg C m⁻³ d⁻¹ (fall) at Marans and between 40 (winter) and ~750 mg C m⁻³ d⁻¹ (spring) at Genouillé. At Marans, soluble reactive phosphorus (SRP) benthic effluxes (-2.10¹ to -6.10² μmol m⁻² d⁻¹ in fall and summer, respectively) coincided with phytoplankton bloom periods. These effluxes were inhibited by NO₃⁻ penetration in the sediment (0 to 5.10⁴ μmol m⁻² d⁻¹), by inhibiting iron respiration. At Genouillé, inhibition of SRP effluxes depended on denitrification rate and on P stocks in the sediment, where slight SRP effluxes (-10¹ μmol m⁻² d⁻¹) could have co-occurred with slight NO₃⁻ influxes (5.10² μmol m⁻² d⁻¹) in spring. The presence of PB (between 10–60 and 40–120 mg g_{sed}⁻¹ at Marans and Genouillé, respectively), suggested a strong contribution of the benthic compartment to the total primary production (benthic and pelagic through resuspension processes) in these environments. This work encourages to consider the benthos and the pelagos as a unicum to provide better sustainable management of such systems and limit eutrophication risks in coastal areas.

1. Introduction

Wetlands support many ecological functions and therefore many services to the human population, notably through their high biodiversity (Cardinale et al., 2012), their recreation function or high economic value (Costanza et al., 1997; de Groot et al., 2012). The importance of wetland ecosystems has also been widely recognized for services such as marine flood attenuation screen, carbon catchment control (Chmura et al., 2003; Sousa et al., 2010) or water purification led by primary producers (Smith, 2003). The understanding of the

dynamics of these systems and especially primary producers such as phytoplankton and microphytobenthos (PB) is essential to carry out actions to manage these systems and prevent eutrophication of coastal areas (Bucak et al., 2018; Nöges et al., 2009).

Their dynamics can depend on bottom-up factors such as water temperature, light penetration or nutrient availability (Reid et al., 1990), top-down factors such as grazing or parasitism (Reid et al., 1990; Lynn, 2003), and/or macrophyte competition (Barrow et al., 2019). In freshwater systems, nutrient levels can be the first control factor of phytoplankton development. These levels are accentuated in industrial

* Corresponding author.

E-mail address: raphael.moncelon1@univ-lr.fr (R. Moncelon).

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118718>

Received 1 March 2022; Received in revised form 3 June 2022; Accepted 4 June 2022

Available online 10 June 2022

0043-1354/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

and agricultural regions, and particularly in wetlands where enclosed water bodies favor their accumulation (Zhang et al., 2020). Phytoplankton is a pertinent indicator for the freshwater ecosystems thanks to its quick and strong response to perturbation (Jiang et al., 2014; Qu et al., 2019). Excessive nitrogen (N) input to these environments, through atmospheric deposition (Peng et al., 2019) or agricultural soil leaching (fertilizer use or livestock manure) (Gao et al., 2014; David et al., 2020a), has led to the construction of wetlands for water treatments (Luo et al., 2017). If these environments have been shown to be effective for removal of suspended solid and organic matter, lower efficiency have been shown for nutrients mitigation (Lee et al., 2009).

High specific nutrient availability (e.g., nitrates; NO_3^-) in such environments induce limitation for some species (e.g., phosphates; PO_4^{3-}) by modifying Redfield ratios. This lead to consider these limiting factors as particularly critical for primary production (Tortajada et al., 2011; Masclaux et al., 2014; David et al., 2020a, 2020b; Moncelon et al., 2021). Although most studies focus on the dynamics of phytoplankton and its control factors in the water column, recent work has attempted to provide answers to the contribution of the benthic compartment to primary production in these environments. The interactions between N and iron (Fe) cycles for the mobilization of soluble reactive phosphorus (SRP) in the pore waters of the sediment have been highlighted (Moncelon et al., 2021). In addition to consider the sediment as a source of essential nutrients for the water column (Borgaard et al., 1990; Caraco et al., 1990; Herzsprung et al., 2010; Xiao et al., 2015; van Dael et al., 2020), geochemical processes can also be driven by the biochemical dynamics of the water column, which makes the sediment a witness of the past (Giguët-Covex et al., 2014) or recent land use (Moncelon et al., 2021). As a result, the study of the benthic compartment brings many assets for the understanding of the functioning of these anthropised systems.

Moreover, sediment acts as a primary production support via the PB. PB is present in a wide variety of freshwater environments such as rivers (Dalu et al., 2014), lakes (Lepori and Robin, 2014) and peatlands (Neustupa et al., 2013). The interest of PB has been accentuated since its introduction in the parameters for freshwater monitoring in European Water Framework Directive (WFD) (Law, 2011; Kelly, 2012). Its development depends on hydraulic (water flow), morphologic (width and depth of pools/channels, substrate nature), and physico-chemical (conductivity, temperature, nutrient availability (notably via land use)) parameters (Leland and Porter, 2000; Dalu et al., 2014). Sediment can also be an indirect support of primary production via sedimentation/reactivation of phytoplankton cells (Gerbersdorf et al., 2000) and/or an indirect source of autotrophic microorganisms for the water column via the resuspension of PB as evidenced in marine ecosystems (Guarini et al., 2004; Ubertini et al., 2012; Orvain et al., 2014; Hernández Fariñas et al., 2017). Consequences for the structure of mesozooplankton (David et al., 2016) and phytoplankton as well are real.

The objective of this study was to provide a new and more integrated approach to the benthos-pelagos coupling in freshwater marshes, based on the mutual influence of sediment and water compartments on their respective biochemical dynamics. This was achieved by integrating, to nutrient fluxes at the SWI, the phytoplankton production data and the contribution of the sediment as a source of direct/indirect primary production via PB biomass. This work also aimed to explore the biological and chemical influence of the water column on the sediment compartment by driving redox condition at the SWI. The relevance of this work bears on the comparative approach of two marshes with different eutrophication status since they come from contrasted watersheds with different sizes, agricultural activities and hydrological characteristics (David et al., 2020a; Tortajada et al., 2011). This work is also a huge sampling effort as the length of the temporal monitoring was covered more than 1 year (February 2020-April 2021). The main hypotheses are: (1) high contribution of sediment for potential primary production (benthic and pelagic) as a source of essential nutrients and

chlorophyll pigments, (2) different biogeochemical patterns controlling OM mineralization in the sediment in both sites due to their intrinsic characteristics (anthropic pressure via fertilizer input, sediment composition), (3) as a consequence, a different response of the water column biochemical dynamics face to sediment geochemistry. Benthos-pelagos coupling was assessed through a combined ecological and biogeochemical approach, with temporal measurements of phytoplankton biomass/production, PB biomass, mesozooplankton abundance and nutrient diffusive fluxes at the SWI. The latter were obtained from porewater chemical gradients from core slicing.

2. Material and methods

2.1. Study sites

Two eutrophic freshwater marshes of Charente Maritime were chosen according to Tortajada et al. (2011) and Moncelon et al. (2021). Study sites took the form of secondary channels belonging to the artificial hydrographic networks of Sèvre Niortaise (Marans site, 46.282°, 0.969°) and Charente Maritime (Genouillé site, 45.998°, -0.794°) River marshes (Fig. S1, Supplementary material). The catchment areas in which the study sites were located have similar population densities, about 60 hab/km² (SAGE Sèvre Niortaise and Charente). Two sites differed 1- in the nature of the activities surrounding them, catchment area of Marans site being dominated by cereal crops (75% of drained marsh), whereas that of Genouillé is surrounded by both cattle lands and crops (study site is surrounded by permanent grasslands) 2- the physical structure of the channel, about 1.60 m depth/6 m width for Marans and 0.80 m depth/4 m width for Genouillé 3- and the way they are managed (replenishment through ground water and rain at Marans, rain and Charente maritime pumping at Genouillé). These areas are heavily impacted by the use of fertilizers and in particular in N which fluctuated between 40 and 90 kg N. ha⁻¹ permanently in the soil (SAGE Sèvre Niortaise and Charente). Although no data was recorded informing about water fluctuation (water discharge through sea locks gates, flow rate, height), channels were always flooded during the sampling periods.

2.2. Sampling strategy and parameters studied

The coupled study of the water column and the sediment compartment was conducted between February 2020 and April 2021 in both sites. The water column was sampled monthly from February 2020 to early April 2021. The sediment compartment was sampled 2 out of 3 months from February 2020 to April 2021, i.e., in February-April-May-July-August-October-November-2020 and in January-April 2021. In all the figures in this paper, the axis labels for the months are shown as "month" for the year 2020 and "month 21" for the year 2021.

Discrete samples whether abiotic or biotic, described below were realized in triplicates. Water column measurements such as, Chlorophyll *a* biomass (Chl_a), nutrient concentrations and suspended particulate matter (SPM) were measured from a 15 L sample of water collected in the middle of the channel.

2.2.1. Abiotic parameters

- Water column

In situ temperature, salinity, turbidity, and dissolved oxygen concentration/saturation in the water column were measured continuously (one measurement per 15 min) between March 2020 and April 2021 with HOB0 U-26 (temperature, conductivity, dissolved oxygen) and STBD (turbidity) sensor.

Nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), soluble reactive phosphorus (SRP), ammonium ($\sum\text{NH}_3$) and silica (Si) concentrations in water column and pore water samples were determined by a colorimetric autoanalyser

Scalar Seal (detection limit of $0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$). Dissolved iron (Fe_d) was measured by ICP-AES (Thermo Scientific iCAP 6300 Radial), in acidified samples (purified HNO_3), after a 10-fold dilution (detection limit about $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ after dilution). SPM was measured by a combined filtration of 50 mL of sampled water on a pre-weighed $0.7 \mu\text{m}$ GFF filter and loss on ignition method to separate organic and mineral materials.

- Sediment column

- Sediment sampling and pore water extraction

Sediment was collected through $10(\varnothing)*30(\text{H})\text{cm}$ PVC cores and conditioned with a 0.5cm resolution slicing method. Sediment slicing was realized under nitrogen to avoid oxidation of solid and dissolved phases (more details in Moncelon et al. 2021). Porewaters were extracted by centrifugation (3000 rpm (2000 g) during 20 min at site temperature) and filtered using a $0.2 \mu\text{m}$ RC25 Sartorius filter. Remaining sediment was freeze-dried, grounded and conserved at ambient temperature in fresh and dry environment in the dark. Porosity was from weight loss.

- Diffusive fluxes modeling

NO_3^- , NO_2^- , SRP, $\sum\text{NH}_3$ and Si diffusive fluxes at the SWI (F) were determined using the Profile software (Berg et al., 1998). They were based on the First Fick's Law calculation as:

$$F = -\phi D_s (dC / dz) \quad (1)$$

with ϕ the sediment porosity, D_s the element diffusion coefficient in sediment, C the element pore water concentration and z the sampling depth. For each species, D_s was calculated as described in Moncelon et al. (2021), using Rasmussen and Jorgensen (1992) formula and diffusion coefficient in water from Li and Gregory (1974) and Rebreau et al. (2008) tables.

In this work, the negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment.

2.2.2. Biotic parameters

- Water column

- Phytoplankton compartment

Chla biomass was evaluated for three-size classes of phytoplankton (micro-: $> 20 \mu\text{m}$, nano-: 3 to $20 \mu\text{m}$ and picophytoplankton: $< 3 \mu\text{m}$). Conditioning was realized according to Moncelon et al. (2021) and the biomass of Chla and pheopigments (Pheo) of each size class was determined by fluorimetry according to the Yentsch and Menzel (1963) method. The algae from each sample were extracted in 90% acetone. The concentration of Chla was determined by measuring the fluorescence emitted at a wavelength $> 665 \text{ nm}$. Samples were then acidified with HCl 1 N ($1 \mu\text{L}/1\text{mL}$ sample) for Pheo measurement (fluorescence at a wavelength $> 665 \text{ nm}$). Metrics were calculated according to Aminot and Kérouel (2004).

The relative proportions of active Chla to the amounts of Chla+Pheo was used to estimate the vitality (%) of phytoplankton cells.

Three volume of 2 L (R_{1-3}) of surface water were collected for primary production (Prod) measurements (^{14}C) by size classes according to Nielsen (1952) method. Samplings were previously filtered on field on $200 \mu\text{m}$ to avoid mesozooplankton grazing pressure. At the laboratory, 200 mL of each replicate (R_i) were completed with $700 \mu\text{L}$ of a ^{14}C solution (0.37 MBq , made with a BaCO_3 salt containing 4.79% of the carbon in the form of ^{14}C , pH 9.4, adapted from Nielsen (1952) in vial T_j . Before incubation of T_j at field temperature and environmental light during daytime, $200 \mu\text{L}$ of T_j were placed in glitter tubes and completed with $100 \mu\text{L}$ of phenylalanine and 4.5 mL of glittering liquid. 200 mL of R_i were then retrieved and completed with $700 \mu\text{L}$ of ^{14}C in T_0 vials to count initial radioactivity in samples. T_0 samples were immediately

filtered with a $20 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ (nylon) and $0.7 \mu\text{m}$ (GFF) filters. Filters were then placed in glitter tubes completed with 5 mL of glittering liquid. The process was repeated for T_j s at the end of incubation. Activity of samples was counted by liquid scintillation (Perkin Elmer).

- Mesozooplankton compartment

The abundance of mesozooplankton is a good indicator of the potential predation pressure (top down factor) that the phytoplanktonic compartment faces. For each campaign, a $200 \mu\text{m}$ mesh size net was deployed over a total length of approximately 25 m. Samples were preserved in ethanol 70% before being identified and counted rapidly under a binocular loupe. The major freshwater groups were counted, i. e. copepods (plus copepodit and nauplii), cladocerans, ostracods, insect larvae, mite, oligochaete larvae and rotifers.

- Sediment column

- Microphytobenthos compartment

Chla biomass was measured on freeze-dried sediment (obtained through core slicing method described above) between 0–0.5 ($\text{Chla}_{0.5}$), 0.5–1 (Chla_1) and 5.5–6 cm (Chla_6) depth. At obscurity, 50 mg of grounded sediment were attacked by 8 ml of acetone 90% in 10 ml glass tubes with teflon caps. After rotary agitation in a cold room (4°C) for 24 h, the tubes were centrifuged (750 g during 10 min at 8°C), and acetone was recovered and passed through a Turner TD-700 fluorimeter. A second measurement was made after adding $80 \mu\text{L}$ of 1N HCl ($K_a = 0.975$) for pheopigments (Pheo) measurements. Chla and Pheo were counted per gram of dry sediment.

2.3. Statistical tests

All statistical tests were made with the software R studio (1.2.1335). Analyses of Variance (ANOVA) and Tuckey post hoc tests (threshold $\alpha = 0.05$) were made to determinate significant differences between replicates. If residuals did not followed normality, Kruskal Wallis and Wilcoxon post-hoc tests were made. Correlation tests between variables were made using Pearson or Kendall method according to the residual normality. To respect the validity of this statistical test, data could be log transformed.

3. Results

3.1. Environmental parameters dynamics

Temperature increased from 5 to 26 and from 5 to 30°C between March and August at Marans and Genouillé, respectively, (Fig. 1). Conductivity fluctuated between 500 and $1800 \mu\text{S cm}^{-1}$ and between 400 and $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ at Marans and Genouillé, respectively. Turbidity peaked regularly above 200 NTU for both sites, testifying of high level of suspended matter in these environments (1 mg L^{-1} of suspended solids corresponding commonly to 3 NTU). At Marans, DO ranged between 0 and 200% saturation, averaged values showed a decrease between March and September 2020 from 125 to 25% saturation. The probe failed for the rest of the monitoring period. At Genouillé oxygen saturation ranged between 0 and 200% as well. Averaged values showed a decrease between March and July 2020 from about 150 to 75%. It seemed to be increase from February to April 2021, with average O_2 saturation above 100%.

Rainfall fluctuated between 0 and 40 mm, with intensification of the frequency of rain events between October 2020 and March 2021. Windspeed fluctuated between 2 and 18 m s^{-1} . Quiet events were observed between June and October 2020 (mean of 5 m s^{-1}) and became more frequent between October 2020 and March 2021.

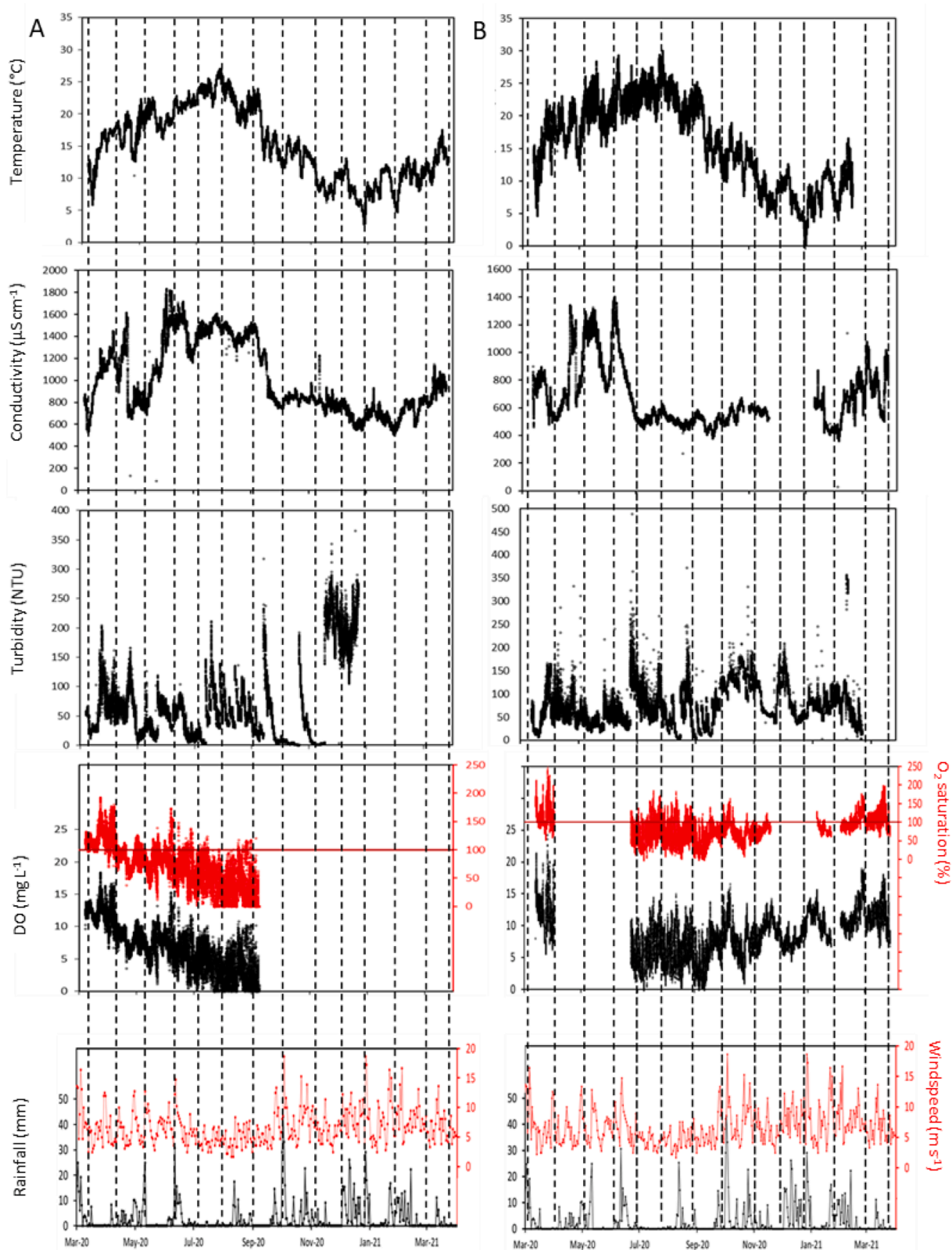


Fig. 1. Water column temperature (Temp), conductivity (Cond), turbidity (Turb), oxygen (DO and saturation), rainfall and windspeed at Marans (A) and Genouillé (B) monitored continuously from March 2020 to April 2021. Dotted vertical lines corresponded to the field campaigns. Gaps in the data series correspond to faulty equipment.

3.2. Suspended particulate matter dynamics

Total suspended particulate matter (SPM) at Marans (Fig. 2 A) fluctuated between 20 (April 2020) and 125 mg L⁻¹ (August 2020) during the sampling period. It was globally higher in late summer and fall (more than 100 mg L⁻¹ between August and October 2020), and minimal in winter and early spring (less than 50 mg L⁻¹ between February and June 2020 and between November 2020 and April 2021). At Genouillé (Fig. 2 B), SPM was also globally higher from spring to fall and minimal in winter. It fluctuated between 12 and 150 mg L⁻¹ (December and June 2020, respectively). At both Marans and Genouillé, SPM was clearly dominated by PIM (over 75%). POM and PIM were well correlated ($r^2 = 0.90$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material).

3.3. Pelagic nutrient dynamics

[NO₃⁻] varied between almost 0 and over 800 μmol L⁻¹ at both site with peaks in February (750 μmol L⁻¹), May (800 μmol L⁻¹) and November (850 μmol L⁻¹) 2020 at Marans and in May 2020 (950 μmol L⁻¹) and January 2021 (550 μmol L⁻¹) at Genouillé (Fig. 3). The peak periods were followed by a relatively linear depletion at Marans, down to detection limit between August and September 2020. At Genouillé, [NO₃⁻] drastically decreased in June 2020 (50 μmol L⁻¹) and remained close to detection limit until October 2020.

At both sites, [NO₃⁻] was positively correlated with [NO₂⁻] ($r^2 > 0.4$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material). Peaks were observed in May and November 2020 at 65 and 12 μmol L⁻¹, respectively, at Marans

and at 32 μmol L⁻¹ and 13 μmol L⁻¹, respectively, at Genouillé.

[ΣNH₃] was positively correlated with [NO₃⁻] and [NO₂⁻] ($r^2 > 0.24$, $p < 0.05$, Table S1, Supplementary material) at both sites. At Marans, it fluctuated between 0 and 5 μmol L⁻¹ between February 2020 and April 2021, with a peak in May and March at about 20 and 9 μmol L⁻¹, respectively. At Genouillé, [ΣNH₃] fluctuated between less than 1 (September and October 2020) and 9 μmol L⁻¹ (April 2021), with regular 4, 5 μmol L⁻¹ peaks in February, August, November 2020 and January 2021.

At Marans, [SRP] peaked in May at about 3.5 μmol L⁻¹ (coinciding with [NO₃⁻], [NO₂⁻] and [ΣNH₃] peaks). Apart from this month, it remained below 1 μmol L⁻¹ (almost total depletion between June and October 2020). [SRP] was positively correlated with [NO₃⁻] and [ΣNH₃] ($r^2 > 0.44$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material). [SRP] at Genouillé peaked a first time in May at 1.7 μmol L⁻¹ and a second time in February 2021 at 4.7 μmol L⁻¹. Aside these months, [SRP] remained below 1 μmol L⁻¹ or almost zero (notably between June and December 2020). [SRP] was positively correlated with [NO₃⁻] ($r^2 = 0.30$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material).

At Marans, the [Si] evolution followed a bell shape. Concentrations increased between February and September/October 2020, from about 100 to 400 μmol L⁻¹, respectively, then decreased until April 2021 (55 μmol L⁻¹) in a non-linear way. At Genouillé, [Si] fluctuation was much more random. It oscillated between 20 and 170 μmol L⁻¹ approximately, with minima in April 2020 and 2021, and maxima in May/November 2020 and February 2021.

According to Redfield ratios (Fig. S2, Supplementary material), the

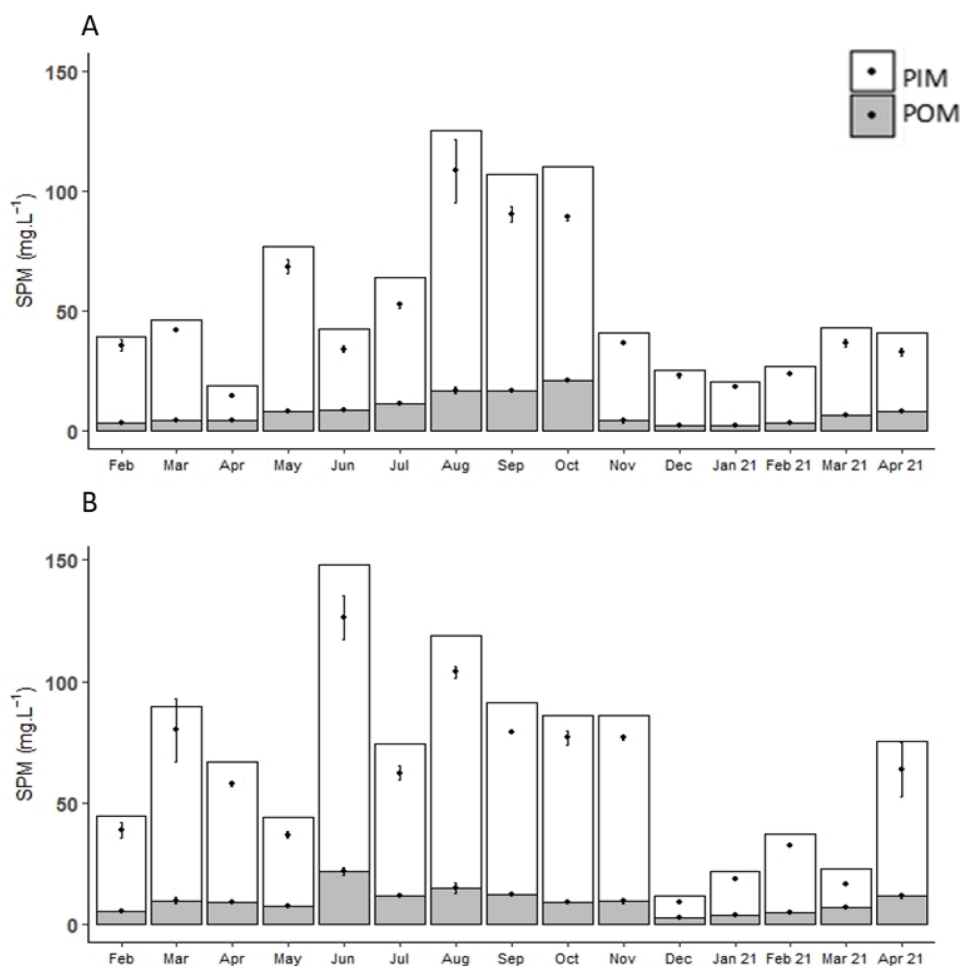


Fig. 2. Particulate inorganic matter (PIM, in white), particulate organic matter (POM, in grey) and suspended particulate matter (SPM, PIM+POM) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. In black is represented average and standard deviation on PIM and POM concentrations.

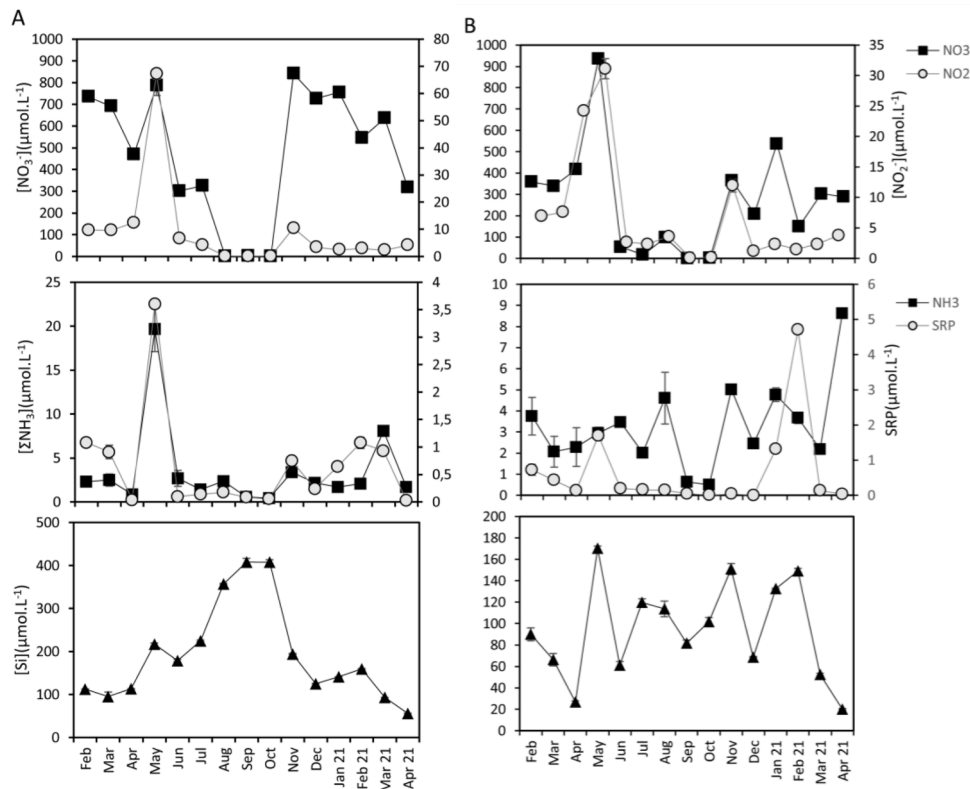


Fig. 3. Monthly average concentrations in nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), ammonium (ΣNH_3), soluble reactive phosphorus (SRP) and dissolved silica (Si) (mean \pm sd) in surface water in Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scales differ on both sites.

Marans and Genouillé sites were always phosphate-limited for every month for the planktonic primary producers (expected in August 2020 at Marans where no specific limitation was deduced).

3.4. Phytoplankton dynamics

At Marans, an exponential increase in Chla biomass was globally observed for the three size classes between February and October 2020 (decrease between June and August for micro and picophytoplankton) (Fig. 4 A). Nanophytoplankton was the dominant class between March and October 2020 and March and April 2021 (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$) followed by pico and then microphytoplankton. A first bloom of nanophytoplankton was observed in April 2020 (Tukey post Hoc test, p

< 0.005) with $15 \mu\text{g Chla L}^{-1}$. A maximum of Chla was observed in October with about $70 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). Picophytoplankton reached a maximum Chla biomass in September with about $30 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.01$). Microphytoplankton peaked in October 2020 at about $17 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). In November 2020, a drop-in chlorophyll biomass was observed for each size class (less than $5 \mu\text{g Chla L}^{-1}$). This depletion persisted until February 2021 before a re-increase of nano and picophytoplankton in April 2021 at about 20 and $8 \mu\text{g Chla L}^{-1}$, respectively (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). At Genouillé (Fig. 4 B), the Chla globally followed a bell dynamic between February and December 2020, with a maximum observed in June for each size class, with 60, 25 and $18 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ for nano, pico and microphytoplankton, respectively.

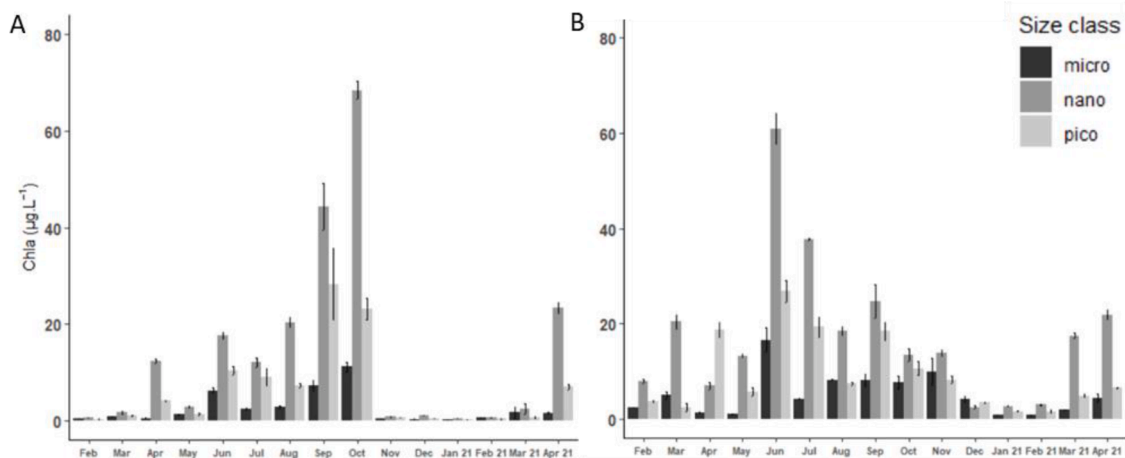


Fig. 4. Barplot showing the monthly average chlorophyll a (Chla) biomass (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{--}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021.

As for Marans, the nanophytoplankton was the dominant size class, followed by the pico and microphytoplankton (expected in April 2020 where the picophytoplankton class dominated). A first bloom of nanophytoplankton was observed in March 2020 at Genouillé with $20 \mu\text{g Chla L}^{-1}$, followed by nanophytoplankton in April ($20 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) and microphytoplankton in June 2020 ($18 \mu\text{g Chla L}^{-1}$) (Tukey post Hoc test, $p < 0.005$). From July to November 2020, microphytoplankton Chla biomass remained quite stable around $10 \mu\text{g Chla L}^{-1}$, while those of nano and microphytoplankton decreased by ca. 70%. In March 2021, a first significant development of nanophytoplankton was observed, about $20 \mu\text{g Chla L}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$).

For each size class, Chla biomass was negatively correlated with $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SRP}]$ and $[\Sigma\text{NH}_3]$ at Marans and with $[\text{NO}_3^-]$ and $[\text{SRP}]$ at Genouillé ($p < 0.05$, Table S1, Supplementary material). At both sites, POM was correlated with total phytoplankton Chla biomass (Chla_{tot}) ($r^2 = 0.87$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material).

At Marans (Fig. 5 A), the proportions of active Chla in microphytoplankton varied between 50 and 75%, excepted for June, when a significant presence of microphytoplankton was observed (Fig. 4 A), and for December when it accounted for about 95 and 85%, respectively. No significant correlation was observed between microphytoplankton vitality and microphytoplankton Chla biomass ($p > 0.05$, Table S1, Supplementary material). The proportions of active Chla of nano and picophytoplankton followed globally the same trends and varied between 25 and 95% during the sampling period. They were the lowest in the winter period and the highest in April, June, September and October 2020). Significant correlation were observed between nano and picophytoplankton vitality and their Chla biomass ($r^2 > 0.84$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material).

At Genouillé, the proportions of active Chla were more homogeneous over the sampling period (Fig. 5 B). These proportions were the highest for microphytoplankton (excepted in April) and ranged from about 70 (April and May 2020) to almost 100% (March and December 2020, January 2021). Proportions of active Chla in nano and picophytoplankton followed the same trends as for Marans. They were situated between 30 (February 2021) and 75% (April and June 2020) for picophytoplankton and between 50 (January 2020 and February 2021) and 75% (April, June 2020 and April 2021). Only picophytoplankton vitality was positively correlated with its Chla biomass ($r^2 = 0.31$, $p < 0.01$, Table S1, Supplementary material).

At Marans, phytoplankton carbon production increased between February and October 2020 for nanophytoplankton and microphytoplankton, reaching 1100 and $70 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, respectively, (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$) (Fig. 6 A). The maximum production of picophytoplankton was observed in September 2020, with about $400 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$). Between November 2020 and March 2021, the production fell below $10 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (expected in February 2021 for picophytoplankton). In April 2021, a significant increase in nano and picophytoplankton carbon production was observed with about 250 and $60 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, respectively, (Tukey post Hoc test, $p < 0.001$ and $p < 0.01$, respectively).

From March to November 2020 at Genouillé (Fig. 6 B), nanophytoplankton carbon productions fluctuated between 200 and $350 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, pico and microphytoplankton production between 15 (May 2020) and 170 (October 2020) and between 5 (May 2020) and 85 (October 2020) $\text{mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, respectively. A drop in May was observed for each size class. In winter (February 2020 and between December 2020 and February 2021), the production fell for each size classes below $10 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for microphytoplankton and below $65 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ for nano and picophytoplankton. From March 2021, nano and picophytoplankton production re-increased around 500 and $300 \text{ mg C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, respectively.

At both sites, the carbon production of each size class was positively correlated with Chla (Fig. 4 A) ($p < 0.001$, Table S1, Supplementary material). At Marans, it was negatively correlated with $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SRP}]$ and $[\Sigma\text{NH}_3]$, and only with $[\text{SRP}]$ at Genouillé ($p < 0.05$, Table S1,

Supplementary material).

3.5. Dynamics of benthic chlorophyll pigments and pheopigments

At Marans, the amounts of $\text{Chla}_{0.5}$ and Chla_1 corresponding to the topmost centimeter of sediment followed the same dynamics between February and July 2020 with a maximum in April 2020 and 2021 at about $60 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ and $40 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$, respectively, (Table 1). A second maximum of $\text{Chla}_{0.5}$ was observed in October at about $40 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$. The amounts at 6 cm depth (Chla_6) remained globally constant over time, between 5 and $10 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$. At Genouillé (Table 1), $\text{Chla}_{0.5}$ was maximal in April 2020 at $120 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$. It remained stable between May and October 2020 ($40 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$) and increased again in November ($90 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$). Chla_1 decreased from 60 to $25 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ between February and May 2020 and showed its highest value in November 2020 (about $60 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$). Chla_6 remained globally constant over time, between 10 and $20 \mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$.

Relative proportion of active Chla over Pheo decreased with depth. At Marans (Fig. 7 A), this trend was clearly noticeable for the months of February, April, May, October 2020 and April 2021. In April 2020 and 2021, active Chla proportions were the highest between 0 – 0.5 cm and 0.5 – 1 cm depth, around 50%. These results coincided with the phyto-benthos peaks observed at these times (Table 1). The October 2020 PB peak was only transcribed with 30% of active Chla between 0 and 0.5 cm. In July, August, November 2020 and January 2021, the Pheo and Chla proportions were rather stable regardless the depth. Pheo dominated largely, with rates varying between 75 and 80%. $\text{Chla}_{0.5}$ biomass was positively correlated with its vitality ($r^2 = 0.84$, $p < 0.005$, Table S1, Supplementary material).

The proportions of active Chla at Genouillé (Fig. 7 B) decreased with depth excepted for July and October when pheopigment dominated (above 75%). A vitality about 50% was observed during the phyto-benthos peaks in April and November 2020 (Table 1). $\text{Chla}_{0.5}$ biomass was positively correlated with phyto-benthic vitality ($r^2 = 0.47$, $p < 0.001$, Table S1, Supplementary material).

3.6. Mesozooplankton dynamics

At Marans, mesozooplankton started to develop in April 2020 (total abundance around 7000 ind m^{-3}) to reach a maximum in July at around $100 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ (Fig. 8 A). The total abundance remained above $50 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ until September before decreasing in early fall. Between December 2020 and February 2021, abundances were almost zero. At Genouillé, mesozooplankton was abundant between April and November 2020, with densities above $20 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$ (except in May) (Fig. 8 B). Maximum abundances were observed in August and September with $85 \cdot 10^3$ and $75 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$, respectively. Between December 2020 and March 2021, abundances were almost zero. They increased again in April 2021 to around $25 \cdot 10^3 \text{ ind m}^{-3}$. Copepods and cladocerans were the dominant groups of mesozooplankton at Marans and Genouillé.

3.7. Diffusive fluxes at the sediment water interface

NO_3^- entered the sediment at both sites between February and May 2020 (between $1.5 \cdot 10^4$ and $4.2 \cdot 10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at Marans and between $5.0 \cdot 10^2$ and $5.0 \cdot 10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at Genouillé for April and May 2020, respectively), between November 2020 and April 2021 at Marans (between $1.5 \cdot 10^4$ and $3.5 \cdot 10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for April and January, respectively) and between October 2020 and January 2021 at Genouillé (between 10^1 and $10^4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectively) (Fig. 9). Outside these periods, fluxes were almost zero.

NO_2^- fluxes coincided with those of NO_3^- , and followed the same pattern at both sites, with influxes between February and May 2020 (between $3.5 \cdot 10^3$ and $7.0 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at Marans and around $10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at Genouillé) and between November 2020 and April

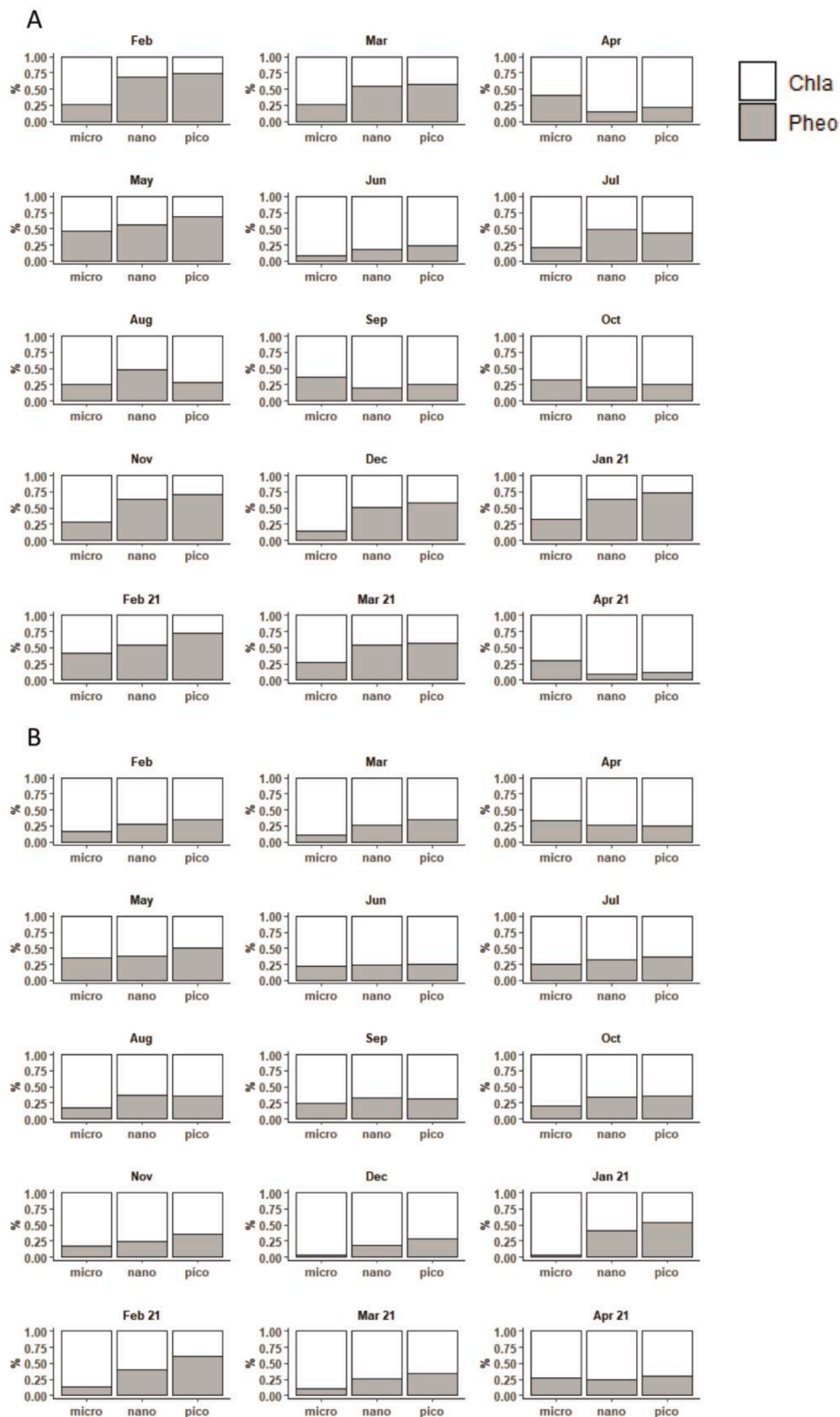


Fig. 5. Average chlorophyll a (Chla in white) and pheopigment (Pheo in grey) proportion by size class (micro: microphytoplankton (> 20 μm), nano: nano-phytoplankton (3–20 μm), pico: picophytoplankton (< 3 μm)) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scale in % (1.00 = 100%).

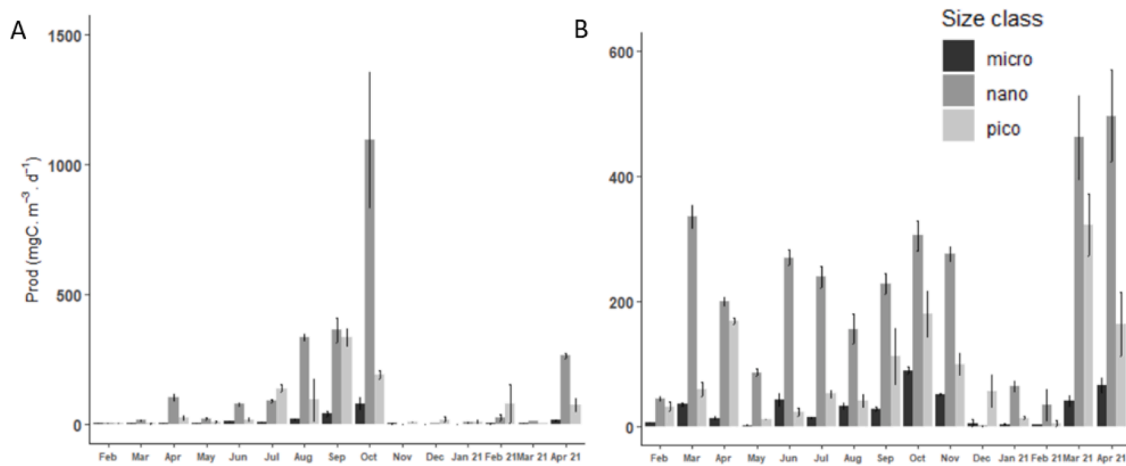


Fig. 6. Monthly averaged carbon production (mean \pm sd) by size class (micro: microphytoplankton ($> 20 \mu\text{m}$), nano: nanophytoplankton ($3\text{--}20 \mu\text{m}$), pico: picophytoplankton ($< 3 \mu\text{m}$) at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. Vertical scales differ on both sites.

Table 1

Monthly average dry sediment chlorophyll *a* (Chla) biomasses (mean \pm sd) between 0-0.5cm (Chla_{0,5}), 0.5-1cm (Chla₁) and 5.5-6cm (Chla₆) depth at Marans and Genouillé between February 2020 and April 2021.

	Depth (cm)	Marans	Chla \pm sd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
			Genouillé
Feb	Chla _{0,5}	15,27 \pm 9,28	66,25 \pm 12,00
	Chla ₁	8,18 \pm 4,55	56,12 \pm 3,58
	Chla ₆	4,39 \pm 1,83	13,14 \pm 4,77
Apr	Chla _{0,5}	61,58 \pm 11,05	115,9 \pm 17,1
	Chla ₁	55,47 \pm 8,34	43,11 \pm 13,59
	Chla ₆	5,07 \pm 0,07	34,79 \pm 12,82
May	Chla _{0,5}	31,64 \pm 10,19	38,84 \pm 17,15
	Chla ₁	33,23 \pm 10,06	24,13 \pm 5,02
	Chla ₆	7,83 \pm 1,88	11,92 \pm 2,45
Jul	Chla _{0,5}	14,97 \pm 6,43	42,46 \pm 1,62
	Chla ₁	15,48 \pm 7,05	22,25 \pm 5,28
	Chla ₆	5,03 \pm 0,9	10,26 \pm 2,91
Aug	Chla _{0,5}	21,19 \pm 7,8	42,79 \pm 5,42
	Chla ₁	12,9 \pm 3,73	36,9 \pm 3,39
	Chla ₆	10,39 \pm 4,88	17,58 \pm 7,16
Oct	Chla _{0,5}	37,41 \pm 7,31	37,26 \pm 2,82
	Chla ₁	13,57 \pm 4,99	32,36 \pm 5,85
	Chla ₆	10,53 \pm 3,93	17,17 \pm 1,61
Nov	Chla _{0,5}	8,25 \pm 0,74	79,99 \pm 12,19
	Chla ₁	8,18 \pm 1,25	61,76 \pm 10,60
	Chla ₆	6,07 \pm 0,71	17,36 \pm 2,23
Jan_21	Chla _{0,5}	9,27 \pm 0,93	47,66 \pm 3,18
	Chla ₁	12,09 \pm 1,33	43,01 \pm 4,02
	Chla ₆	7,78 \pm 0,66	16,22 \pm 3,00
Apr_21	Chla _{0,5}	40,79 \pm 26,86	60,42 \pm 6,14
	Chla ₁	39,58 \pm 16,52	37,8 \pm 5,36
	Chla ₆	12,46 \pm 6,38	14,42 \pm 3,50

2021 (between $3.0 \cdot 10^3$ and $5.0 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Marans and between $1.5 \cdot 10^3$ and $10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Genouillé). Fluxes were insignificant between May and October 2020 at both sites. There was a positive correlation between $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ influxes and their respective concentration in the water column at both sites ($p < 0.05$, Table S1, Supplementary material).

The average ΣNH_3 fluxes were always outgoing at both sites and of the same magnitude (excepted for July at Marans, influxes at $3.8 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), fluctuating between $-1.0 \cdot 10^3$ and $-7.0 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in April and November 2020, respectively at Genouillé.

At Marans, SRP entered the sediment between February and May 2020, with average fluxes of about $5.0 \cdot 10^1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, and from January to April 2021 with values close to quantification limit. Effluxes towards water column were observed between July and November 2020

ranging from $-4.0 \cdot 10^1$ to $-5.5 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ for October and August 2020, respectively. At Genouillé, SRP fluxes were outgoing from February to August 2020, between $-1.5 \cdot 10^1$ and $-1.3 \cdot 10^2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (February and July, respectively). From October 2020 to April 2021, they were incoming between $4.5 \cdot 10^{-1}$ and $4 \cdot 10^1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (January and August 2021, respectively).

Silica fluxes were always outgoing at both sites and ranged from $-6.4 \cdot 10^2$ (February) to $-7.5 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (November), at Marans and from $-1.0 \cdot 10^3$ (January) to $-4.4 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (April), at Genouillé, (excepted for October and November 2020 at Marans and Genouillé, respectively).

At both sites, iron fluxes were always outgoing and more intense between July and November 2020, with a maximum in August with $-2.7 \cdot 10^3$ and $-8.0 \cdot 10^3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ at Marans and Genouillé, respectively.

4. Discussion

4.1. Abiotic controlling factors of phytoplankton blooms

4.1.1. Physical and chemical parameters of the water column

Differences in phytoplankton (biomass/production) dynamics at both sites despite same patterns of temperature dynamics suggest that temperature is not as crucial during bloom periods. The regular high turbidity values can create light limitation (at high nutrient level) when blooms occur (Liboriussen and Jeppesen, 2006). Indeed, a positive correlation between Chla_{tot} biomass and POM was observed (Table S1, Supplementary material), as it has been shown in lake systems during hot periods (Pettersson, 2001). The non-real concordance between permanent turbidity data and SPM may be due to the presence of colored dissolved organic matter that are not measured with SPM. This could be the case in the pre-bloom period (Chla biomass $< 5 \mu\text{g L}^{-1}$), while at high Chla biomass ($> 5 \mu\text{g L}^{-1}$), particulate matter associated with algae could be the dominant factor affecting the water transparency (Gilliom and Bortleson, 1983). However, the absence of clear shift in turbidity patterns when high primary production occurs (Fig. 6, also evidenced by the high $\text{O}_2\%$ saturation, Fig. 1) suggests that nutrient availability is the main forcing factor for phytoplankton development. It can be noticed that dilution factor caused by rainfall could partly explain the low Chla concentrations in winter at Marans, as well as low SPM concentrations and conductivity variability. These coincidences were not so much observed at Genouillé since hysteresis could bring dilution phenomena a posteriori of the various inputs caused by runoff.

The low phosphate concentrations in the water column at both sites, similar to comparable environments (David et al., 2020a; Moncelon et al., 2021), made this element a strong limiting factor throughout the

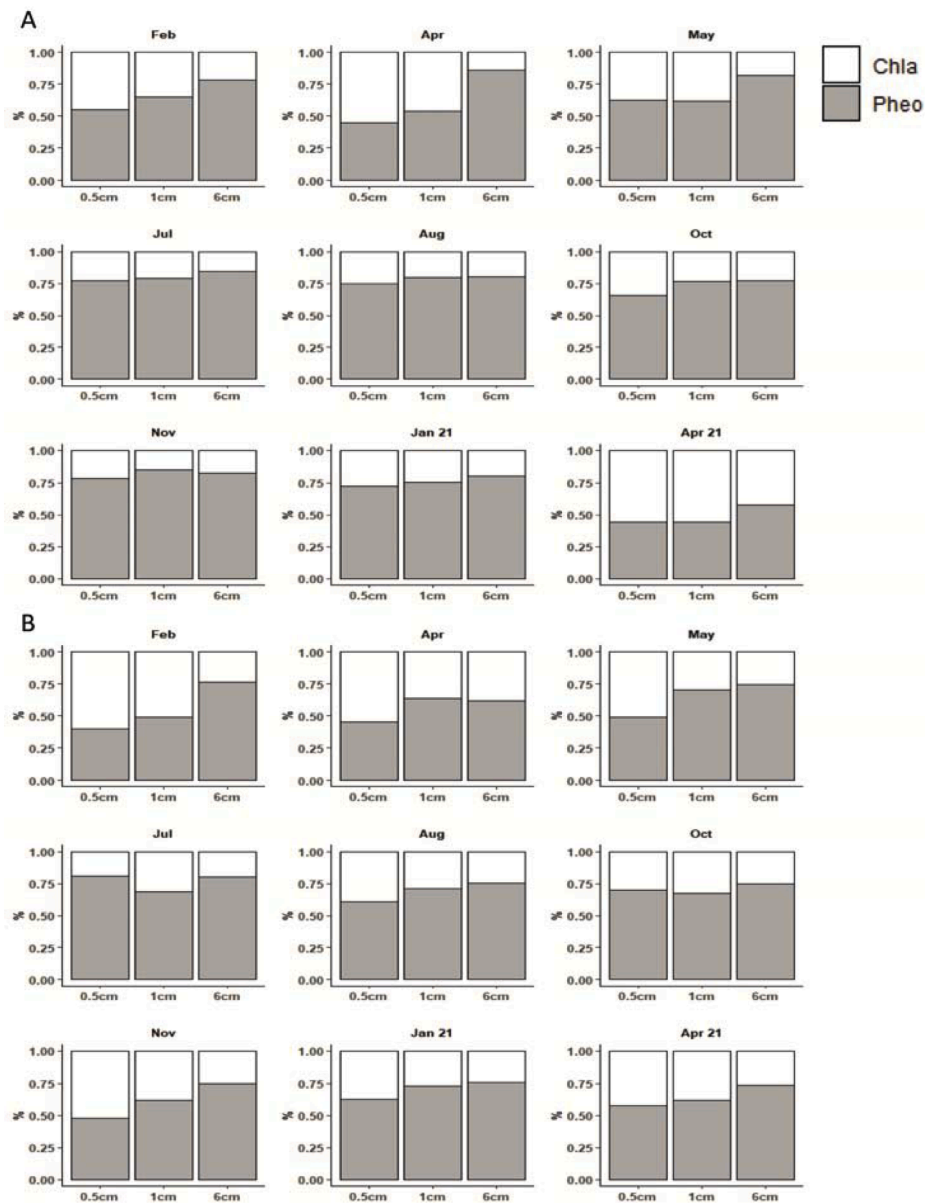


Fig. 7. Average chlorophyll a (Chla in white) and pheopigment (Pheo in grey) proportion between 0–0.5 cm (0.5), 0.5–1 cm (1) and 5.5–6 cm (6) depth at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021.

monitoring, typical of freshwater environments (Kraal et al., 2015; Horppila, 2019). This limitation was accentuated by the high concentrations of nitrogenous elements linked to a highly anthropised watershed (Tortajada et al., 2011). The permanent high concentration in silica (non-limitation) could be explained by the dominance of small non-siliceous phytoplanktonic classes, favored by their surface/volume ratio in limited environments (Masclaux et al., 2014), which therefore do not contribute to the biological pumping of silica. The dominance of small phytoplankton cells could also be explained by their lowest sedimentation rate. Moreover, high turbidity and high NO_3^- concentration (rather than NH_4^+) could favor nanophytoplankton as it has been shown in eutrophic estuaries (Spetter et al., 2015).

The decrease of nutrients in the water column seemed to be related to a regular pumping of primary producers. The negative correlation between NO_3^-/SRP vs total Chla and all nutrients vs total primary production (Table S1, Supplementary material) in both Marans and Genouillé indicated a rapid pumping of nutrients by phytoplankton. The almost total depletion of resources did not coincide with phytoplankton peaks, which indicated a threshold of primary production at which

nutrients can no longer accumulate without allochthonous inputs (late summer and early fall for Marans, early summer early fall for Genouillé, Fig. 3). Prior to these bloom periods, the quite stabilization of nutrient indicated either a balance between regular input and loss by slight pumping or a constant upstream to downstream flow (Masclaux et al., 2014). The positive correlation between nitrogen species and SRP concentrations in the water column could also reflect a proportional input from the anthropised watershed especially when nutrients peaked synchronously at high phytoplankton production events. Indeed, the non-compliance with the Redfield ratio in the water column ruled out the hypothesis of a dominant input via regeneration in the water column. Even if phytoplankton had quickly responded to physical and chemical change, high flow events can oversaturate nutrient filtering capacity by excess of nutrient inputs (Rudek et al., 1991). Differences in temporality of biochemical dynamics of the water column at both sites leads to consider the sedimentary compartment as source and sink of essential nutrients.

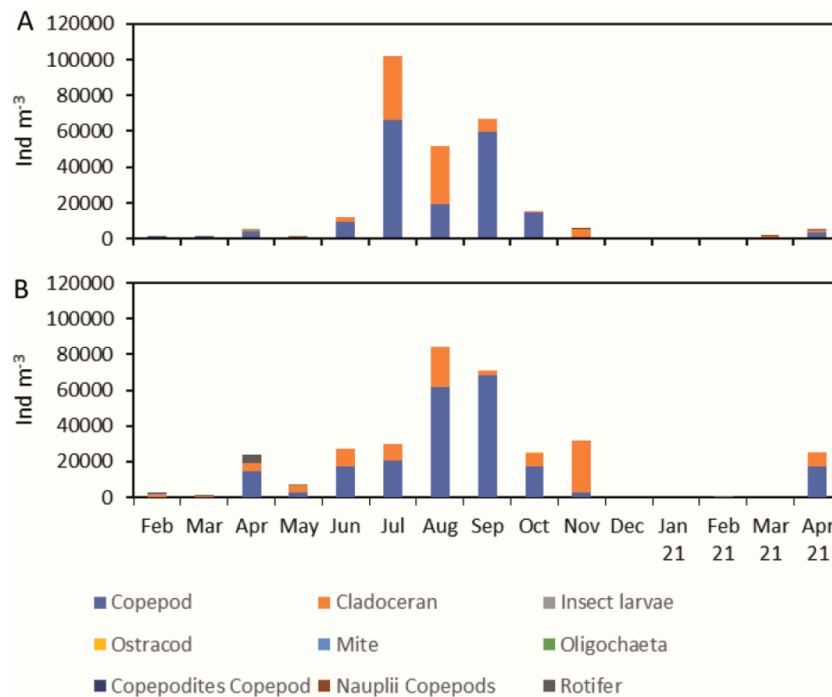


Fig. 8. Mesozooplankton abundances according to 8 groups at Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021.

4.1.2. Nutrient fluxes at the sediment water interface (SWI)

The sediment of freshwater marshes is an important pool of nutrients, which can be available to the water column (Perkins and Underwood, 2001; Wu et al., 2017, 2019; van Deal et al., 2020; Wu et al., 2017). Indeed, many models highlighted the benthos-pelagos coupling and in particular through the mobilization of essential elements for primary production such as phosphorus (Burger et al., 2008; Li et al., 2016; Liu et al., 2016; Ghaisas et al., 2019; Ni et al., 2019). Retroaction of phytoplankton bloom on internal loading of P in pond systems (Palmer-Felgate et al., 2011), and potential contribution of nutrient benthic fluxes for primary production in marine systems before, during, and after bloom event (Grenz et al., 2000) showed the importance of benthos-pelagos coupling approach. A first study in freshwater marshes showed nutrient fluxes at the SWI as good indicators of diagenetic processes in the surface layers of sediment, and highlighted a link between SRP efflux and the dynamics of phytoplankton Chla biomass (Moncelon et al., 2021).

Diagenetic processes may be driven by the depletion and successive use of oxide stocks (Froelich et al., 1979; Aller, 2004; Moncelon et al., 2021) or by oxidant replenishment. This re-supply was evidenced at both sites by the strong nitrate pulses, favouring denitrification processes as indicated by the $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ influxes in the sediment between February-May 2020 and November 2020-April 2021. Here, benthic denitrification appeared to indirectly inhibit the SRP remobilization at Marans, by inhibiting the reduction of iron oxides (Wauer et al., 2005; Petzoldt and Uhlmann, 2006; Schauser et al., 2006; Grüneberg et al., 2015). Indeed, the coincidences between the outgoing iron and SRP fluxes upon depletion of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ stocks (Fig. 9) testified to the coupling of denitrification/iron respiration. At Marans, this annual monitoring confirmed the co-occurrence between the outflow of SRP and the development of phytoplankton. However, this coupling was observed later in the season, from late spring/early summer to late autumn (early spring in 2019, Moncelon et al., 2021).

At Genouillé, a decoupling between the maximum intensities of iron and phosphorus fluxes was observed (Fig. 9). The SRP effluxes despite the influxes of $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ raised the question of the simultaneity of iron oxide reduction and denitrification processes, as it can exist between iron and sulphate reducers (Bethke et al., 2011). Indeed, sufficiently

rapid denitrification (Whitmire and Hamilton, 2005) or ammonification processes can rapidly deplete nitrate pools (Nedwell et al., 1999) to allow iron respiration processes to occur at the same time. The lower NO_3^- influxes may also reflect lower penetration into the sediment (as less NO_3^- in the water column), which would result in the non-inhibition of iron oxide reduction. The rather low but continuous rate of reduction of Fe(III) could explain SRP mobilization and fluxes towards the water column through iron respiration. Interestingly, the maximum efflux of SRP appeared in July 2020 as soon as iron respiration intensified and $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ disappeared. This coincided with the period of maximum phytoplankton biomass development (Fig. 4). The ending of SRP remobilization despite the intensification of iron reduction processes from August to November 2020 could be explained by the exhaustion of reactive P stocks in the solid compartment of sediment. Blooms of phytoplankton outside these SRP efflux periods (e. g. April 2021 at Marans, and between August and November 2020 at Genouillé) leads to consider other sources of nutrients inputs, such as allochthonous ones related to soil leaching from the watershed (Olde Venterink et al., 2002) or autochthonous inputs related to DOM production and mineral regeneration in the water column (Johnston, 1991; Lu et al., 2003). In addition to geochemical influence for nutrient mobilization (Whitmire and Hamilton, 2005; Chen and Jiang, 2016) which requires a more precise exploration of the sedimentary compartment, the temporal differences in essential nutrients fluxes between the two sites (and in benthos/pelagos coupling) can also be explained by different biological community such as benthic macrofauna (not investigated) (Lohrer et al., 2004, 2010), physical (Luo et al., 2017) or water body management (Kinsman-Costello, 2012; Tong et al., 2017) site-specific patterns, which affect OM mineralization processes in the sediment. Indeed, the channel size (ca.1.60 m depth/6 m width for Marans and 0.80 m depth/4 m width for Genouillé) and water body management (replenishment through ground water and rain at Marans, through rain and Charente maritime pumping at Genouillé) could affect water flow and thus dissolved and suspended matter inputs in the channels.

If the phytoplankton blooms can be related to effluxes of nutrients such as SRP, nutrient concentrations in the water column were less so. This could be due to a rapid pumping during bloom, and/or masked by water circulation regimes (Shanfield et al., 2020). Moreover, the

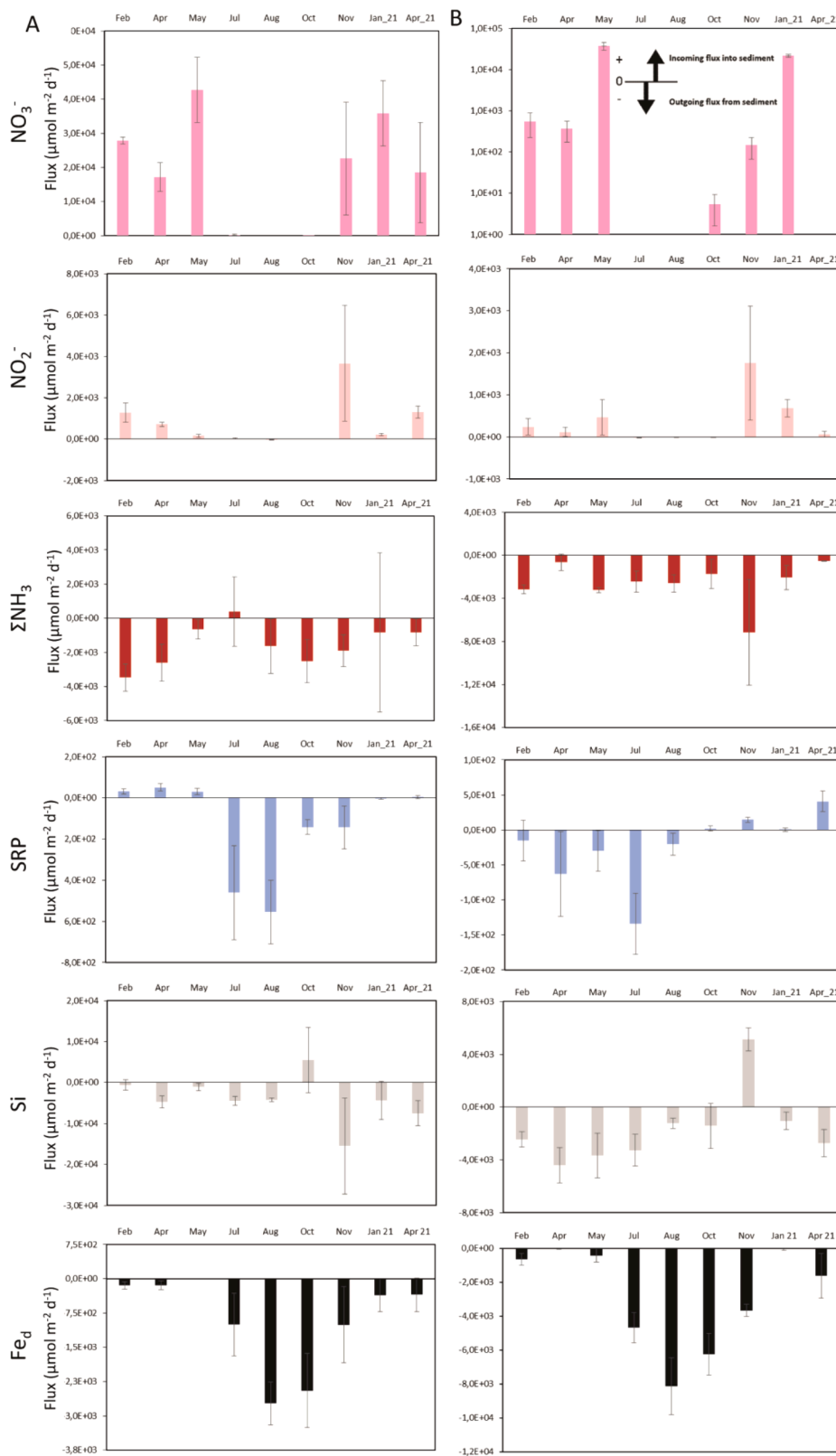


Fig. 9. Average nutrients (NO₃⁻, NO₂⁻, ΣNH₃, SRP, Si) and iron (Fe²⁺) (mean ± sd) sediment-water interface fluxes (mean ± sd) water in Marans (A) and Genouillé (B) between February 2020 and April 2021. The negative flux values corresponded to fluxes leaving the sediment, the positive values to fluxes entering the sediment. Vertical scales differ on both sites.

positive correlation between $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ influx and their water column concentration (Table S1, Supplementary material) suggested a strong contribution of the sediment to the N mitigation via denitrification processes on both sites (Jensen et al., 1990; Wielgat-Rychert et al., 2015). Permanent ΣNH_3 efflux could indicate both microbial origin via dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) (Jones et al., 1982) and pedologic origin through sediment contaminated by manure and sewage in aquifers (Sun et al., 2022). This N regeneration could supply denitrification processes and thus its mitigation.

4.2. Biotic control of phytoplankton blooms

4.2.1. Predation pressure

The use of primary production (Prod) data coupled with Chla biomass are fundamental in aquatic biogeochemical studies by including the exploration of predation pressures on the phytoplankton compartment (Liu et al., 2019). Here, the positive correlations between production and chlorophyll biomass (Table S1, Supplementary material) suggested that a balance existed between prey and predator at both sites. In this study, mesozooplankton abundances (Fig. 8) testified of a potential strong predation pressure in the summer period at Marans, and over a longer period from spring to late autumn at Genouillé. A recent study in a lake showed that water temperature and N concentration most drove the zooplankton, which initiated phytoplankton withdrawal within months (Li et al., 2019). Here, the response of mesozooplankton was almost instantaneous, coinciding with periods of phytoplankton development. This could lead to rapid successions between low and high heterotrophic/phototrophic ratios at the onset of phytoplankton blooms and thus a rapid transfer of OM in the trophic system (Lunven et al., 2005; Maguer et al., 2009; Dupuy et al., 2011). This predation pressure would also create a new source of nutrients for the water column and phytoplankton by regenerating mineral matter through excretory release, egestion, sloppy feeding or fecal pellets (Carlson, 2002). Nutrient liberation by mesozooplankton depends on its metabolism, grazing efficiency and assimilation rate, and can supply phytoplankton needs in lake (Barlow and Bishop, 1965), river (Dagg and Breed, 2003) or wetlands systems (Palmer-Felgate et al., 2011).

The pigment composition, through the Chla/Pheo ratio, is a good indicator of the nature of the bloom *a priori* observed by bringing information about their vitality. The amount of Pheo allows a follow up of the evolution of the bloom and the degradation it undergoes in the water column, whose rate depends on light, oxygen, acidification and zooplankton grazing (Leavitt, 1993), parasitism (Reid et al., 1990) or senescence. The high Chla/Pheo ratio testified the start of the phytoplankton bloom with a high vitality, as it has been observed at Marans in April, June, September, October 2020 and April 2021 (Fig. 5). The decrease in these post bloom rates could indicate an imbalance between new production and degradation, related to the establishment of grazer communities. Here, the lower ratios for small size classes (pico and nanophytoplankton) could indicate their preferential degradation. At Genouillé, consistently high vitality could indicate regular new production in balance with degradation patterns of phytoplankton cells. During the strongest growth phase (between March and November 2021 globally), each size class was equally degraded probably due to the presence of different grazers. It can be noticed a potential benthic origin (resuspension) of poorly degraded chlorophyll material contributing to the pheopigment rate in the water column, as shown by positive correlations between benthic and water column pheopigments at Marans (Table S1, Supplementary material).

4.2.2. Phytobenthos influence

• Phytobenthos dynamics

PB usually dominate shallow lakes and nutrient poor estuaries, because of a better access to light (Drylie et al., 2018; Mangan et al.,

2020) and the direct contact with the sediment which is an important nutrient pool (Sand-Jensen and Borum, 1991). Concentrations between 9 and 16 $\mu\text{g Chla g}_{\text{sed}}^{-1}$ can be found in temperate intertidal bay estuaries (Orvain et al., 2012), and contributions to more than 1/3 of total primary production in some saline environments (Lake and Brush, 2011). In our study, biomass between 10 and 120 $\mu\text{g g}_{\text{sed}}^{-1}$ (Table 1) suggested a high contribution of these autotrophic communities to total primary production even in eutrophic turbid freshwater marshes.

In this study, PB development appeared to be more punctual than that of phytoplankton, with the highest bloom in spring (April 2020) and a moderate bloom during autumn (October at Marans/November at Genouillé) (Table 1). If these results cannot be compared on similar environments, they coincided with those of Savelli et al. (2018) in a temperate intertidal mudflat close to our system, with global lowest biomass in summer (July and August 2020 at Marans), while other works showed highest development in fall and depression during spring/summer (Garcia-Robledo et al., 2016). At Genouillé, such depression was more widespread between late spring and early fall. These biomass depressions at both sites coincided with potential temperature inhibition periods, when water temperature exceeded 25 °C (Fig. 1) (Blanchard et al., 1997; Savelli et al., 2018). Moreover, positive correlations between Chla_{tot} and $\text{Chla}_{0.5}$ at Marans (Table S1, Supplementary material) were observed, especially due to their synchronous blooms (first pic in April 2020 and second in October at Marans). However, the $\text{Chla}_{0.5}$ bloom did not persist, both at Marans and Genouillé, which could correspond to a potential light limitation caused by phytoplankton development, grazing pressure (Kibirige and Perissinotto, 2003) or competition for nutrient (Talling and Parker, 2002). The latter could be explained by the absence of correlation between $\text{Chla}_{0.5}$ biomass and nutrient fluxes, even if slight negative correlation between $\text{Chla}_{0.5}$ biomass and SRP in the water column at Marans (Table S1, Supplementary material) could indicate the contribution of PB for SRP withdrawal.

• Phytobenthos/phytoplankton interaction

As for phytoplankton, Chla/Pheo ratio is a good indicator of the nature of the PB bloom *a priori* observed. The amount of pheopigment in sediment depends on modifications they undergo in water column, SWI and underneath sediments (Leavitt and Carpenter, 1990; Reuss et al., 2005), which makes the discussion of their origin more complex. While PB grows mostly in the 3-4 mm of sediment (Garcia-Robledo et al., 2016), the high concentrations and vitality observed in the lower stages (up to 55 $\mu\text{g g}_{\text{sed}}^{-1}$ between 0.5 and 1 cm depth at Marans, Table 1) suggested deeper PB penetration, especially when $\text{Chla}_{0.5}$ and Chla_1 peaked synchronically. Work in freshwater has shown that Chla/Pheo ratios can even be ≥ 1 down to 6 cm depth (Gerbersdorf et al., 2008). This deeper active Chla could also be the result of rapid sedimentation of the SPM (Yin et al., 2016), as may be suggested by large variation of this ratio in the underlying stages (notably at 6 cm in April 21 at Marans) (Fig. 7A). Moreover, even if cores were collected in the same perimeter (ca. the order of square meter) throughout the follow-up, monthly variations of these ratios might reflect a spatial heterogeneity rather than temporal change. Moreover, phytoplankton can contribute to PB by percolation and retention of water column particles (including Chla) in permeable sediment (Huettel and Rusch, 2000). Another hypothesis would be that buried cells can become photosynthetically active again via resuspension of bottom sediment (de Jonge and van Beusekom, 1995; Gerbersdorf et al., 2000) or resuspension induced by macrofauna bioturbation and filter feeding (Ubertini et al., 2012) and thus contribute to water column microalgae stocks. The positive correlations between benthic and water column pheopigments (Table S1, Supplementary material) could explain a part of pheopigments on the surface layer due to a deposit of senescent phytoplankton bloom.

• Phytobenthos and geochemical impacts

The presence of PB communities can influence geochemical processes in the surface sediment layers, through direct competition between N assimilation and denitrification for example (Cabrita and Brotas, 2000). Understanding the dynamics of phytobenthos development seems therefore an essential parameter to understand early diagenesis processes. The presence of PB can promote denitrification processes by providing a source of anaerobic mineralizable C in sediment (Laverman et al., 2021), as may be suggested by the positive correlation between PB development and NO_2^- fluxes at both sites (Table S1, Supplementary material). PB can also have an indirect influence on nutrient fluxes, by changing O_2 concentrations at the SWI; and thus impact the release of SRP from the sediment (Sundbäck and Granéli, 1988); or by buffering the release of oxidants such as nitrates by accumulating them to thresholds that can exceed those of porewater (García-Robledo et al., 2010; Kamp et al., 2015).

5. Conclusion and perspectives

- The temporality of the SRP mobilisation from the sediment coincided with phytoplankton bloom periods. External or regenerated SRP inputs partly explained its bioavailability when sediment stocks were low.
- The SRP and iron mobilisation were well correlated, and depended on sediment P stocks. Iron respiration was inhibited by NO_3^- in the surface layers of the sediment.
- High contribution of the benthic (denitrification) and pelagic (pumping by phytoplankton and PB) compartments for the NO_3^- removal from the water column was evidenced.
- The decoupling between phytoplankton and PB dynamics suggested competition and/or predation pressures, as well as exchange of pigment content between water and sediment compartments (sedimentation/resuspension).
- The benthos/pelagos approach seems essential for a better understanding of the water purification capacity of anthropised environments. It is also part of their carbon balance assessment in a context of global change and deserves a more detailed monitoring of geochemical processes.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This study was supported by the « Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche », the water agencies Loire-Bretagne and Adour-Garonne, the General Council of Charente-Maritime, the European Union. This research was supported by a PhD grant from the La Rochelle conurbation (CDA). We acknowledge the LIENSs AutoAnalyzer platform for nutrient analyses and the "Radioécologie lab" for production measurements and the LPG geochemical analytic platform for ICPAES analyses. Thanks, are extended to the UNIMA (Union des Marais de Charente-Maritime), FMA and stakeholders for their expertise on the Charente-Maritime marshes.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.watres.2022.118718.

References

- Aller, R.C., 2004. Conceptual models of early diagenetic processes: the muddy seafloor as an unsteady, batch reactor. *J. Mar. Res.* 62, 815–835.
- Aminot, A., Kérouel, R., 2004. Hydrologie des écosystèmes marins: papamètres et analyses. Ed. Ifremer, 336p, ISBN 2-84433-133-5.
- Barlow, J.P., Bishop, J.W., 1965. Phosphate regeneration by zooplankton in Cayuga Lake. *Limnol. Oceanogr.* 10, R15–R24.
- Barrow, J.L., Beisner, B.E., Giles, R., Giani, A., Domaizon, I., Gregory-Eaves, I., 2019. Macrophytes moderate the taxonomic and functional composition of phytoplankton assemblages during a nutrient loading experiment. *Freshw. Biol.* 64, 1369–1381.
- Berg, E.A., Risgaard-Petersen, N., Rysgaard, S., 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43, 1500–1510.
- 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.
- Blanchard, G.F., Guarini, J.M., Gros, P., Richard, P., 1997. Seasonal effect on the relationship between the photosynthetic. *J. Phycol.* 728, 723–728.
- Borggaard, O.K., Jørgensen, S.S., Moberg, J.P., Raben-Lange, B., 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J. Soil Sci.* 41, 443–449.
- Bucak, T., Trolle, D., Tavşanoğlu, N., Çakıroğlu, A.İ., Özen, A., Jeppesen, E., Beklioglu, M., 2018. Modeling the effects of climatic and land use changes on phytoplankton and water quality of the largest Turkish freshwater lake: lake beyşehir. *Sci. Total Environ.* 621, 802–816.
- Burger, D.F., Hamilton, D.P., Pilditch, C.A., 2008. Modelling the relative importance of internal and external nutrient loads on water column nutrient concentrations and phytoplankton biomass in a shallow polymictic lake. *Ecol. Modell.* 211, 411–423.
- Cabrita, M.T., Brotas, V., 2000. Seasonal variation in denitrification and dissolved nitrogen fluxes in intertidal sediments of the Tagus estuary, Portugal. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 202, 51–65.
- Caraco, N., Cole, J., Likens, G.E., 1990. A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochemistry* 9, 277–290.
- Cardinale, B.J., Duffy, J.E., Gonzalez, A., Hooper, D.U., Perrings, C., Venail, P., Narwani, A., MacE, G.M., Tilman, D., Wardle, D.A., Kinzig, A.P., Daily, G.C., Loreau, M., Grace, J.B., Larigauderie, A., Srivastava, D.S., Naeem, S., 2012. Biodiversity loss and its impact on humanity. *Nature* 486, 59–67.
- Carlson, C.A., 2002. Production and removal processes. *Biogeochem. Mar. Dissolved Org. Matter* Chapter 4, 91–151.
- Chen, M., Jiang, H., 2016. Relative contribution of iron reduction to sediments organic matter mineralization in contrasting habitats of a shallow eutrophic. *Environ. Pollut.* 213, 904–912.
- Chmura, G.L., Anisfeld, S.C., Cahoon, D.R., Lynch, J.C., 2003. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. *Glob. Biogeochem. Cycles* 17, 1111.
- Costanza, R., D'Arge, R., de Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., O'Neill, R., Paruelo, J., Raskin, R.G., Sutton, P., van den Belt, M., 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature* 387, 253–260.
- Dagg, M.J., Breed, G.A., 2003. Biological effects of Mississippi river nitrogen on the northern gulf of Mexico - a review and synthesis. *J. Mar. Syst.* 43, 133–152.
- Dalu, T., Richoux, N.B., Froneman, P.W., 2014. Using multivariate analysis and stable isotopes to assess the effects of substrate type on phytobenthos communities. *Inland Waters* 4, 397–412.
- David, V., Hartmann, H., Barnett, A., Bréret, M., Montanié, H., Orvain, F., Dupuy, C., 2016. Impact of biofilm resuspension on mesozooplankton in a shallow coastal ecosystem characterized by a bare intertidal mudflat. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 96, 1319–1329.
- David, V., Tortajada, S., Philippine, O., Bréret, M., Barnett, A., Agogue, H., Robin, F.X., Dupuy, C., 2020a. Ecological succession and resilience of plankton recovering from an acute disturbance in freshwater marshes. *Sci. Total Environ.* 709, 135997.
- David, V., Tortajada, S., Savoye, N., Bréret, M., Lachaussée, N., Philippine, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2020b. Impact of human activities on the spatio-seasonal dynamics of plankton diversity in drained marshes and consequences on eutrophication. *Water Res.* 170.
- de Groot, R., Brander, L., van der Ploeg, S., Costanza, R., Bernard, F., Braat, L., Christie, M., Crossman, N., Ghermandi, A., Hein, L., Hussain, S., Kumar, P., McVittie, A., Portela, R., Rodriguez, L.C., ten Brink, P., van Beukering, P., 2012. Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. *Ecosyst. Serv.* 1, 50–61.
- de Jonge, V.N., van Beusekom, J.E.E., 1995. Wind- and tide-induced resuspension of sediment and microphytobenthos from tidal flats in the Ems estuary. *Limnol. Oceanogr.* 40, 776–778.
- Drylie, T.P., Lohrer, A.M., Needham, H.R., Bulmer, R.H., Pilditch, C.A., 2018. Benthic primary production in emerged intertidal habitats provides resilience to high water column turbidity. *J. Sea Res.* 142, 101–112.
- Dupuy, C., Talarmin, A., Hartmann, H.J., Delmas, D., Courties, C., Marquis, E., 2011. Community structure and grazing of the nano-microzooplankton on the continental shelf of the Bay of Biscay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 95, 1–13.
- 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.
- Gao, M., Qiu, J., Li, C., Wang, L., Li, H., Gao, C., 2014. Modeling nitrogen loading from a watershed consisting of cropland and livestock farms in China using Manure-DNDC. *Agric. Ecosyst. Environ.* 185, 88–98.

- García-Robledo, E., Bohorquez, J., Corzo, A., Jimenez-Arias, J.L., Papaspyrou, S., 2016. Dynamics of inorganic nutrients in intertidal sediments: porewater, exchangeable, and intracellular pools. *Front. Microbiol.* 7, 1–14.
- García-Robledo, E., Corzo, A., Papaspyrou, S., Jiménez-Arias, J.L., Villahermosa, D., 2010. Freeze-lysolable inorganic nutrients in intertidal sediments: dependence on microphytobenthos abundance. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 403, 155–163.
- Gerbersdorf, S., Black, H.J., Meyercordt, J., Meyer-Reil, L.A., Rieling, T., Stodion, I., 2000. Significance of microphytobenthic primary production in the Bodden (southern Baltic Sea). *Proc. Mar. Sci.* 2, 127–136.
- Gerbersdorf, S.U., Jancke, T., Westrich, B., Paterson, D.M., 2008. Microbial stabilization of riverine sediments by extracellular polymeric substances. *Geobiology* 6, 57–69.
- Ghaisas, N.A., Maiti, K., White, J.R., 2019. Estuarine, coastal and shelf science coupled iron and phosphorus release from seasonally hypoxic Louisiana shelf sediment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 219, 81–89.
- Giguet-Covex, C., Pansu, J., Arnaud, F., Rey, P.J., Griggo, C., Gjelly, L., Domaizon, I., Coissac, E., David, F., Choler, P., Poulenard, J., Taberlet, P., 2014. Long livestock farming history and human landscape shaping revealed by lake sediment DNA. *Nat. Commun.* 5, 1–7.
- Gilliom, R.J., Bortleson, G.C., 1983. Relationships between water quality and phosphorus concentrations for lakes of the Puget Sound region, Washington. U.S Geological survey, Reston, Virginia.
- Grenz, C., Cloern, J.E., Hager, S.W., Cole, B.E., 2000. Nutrient and oxygen fluxes during a spring phyto. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 197, 67–80.
- Grüneberg, B., Dadi, T., Lindim, C., Fischer, H., 2015. Effects of nitrogen and phosphorus load reduction on benthic phosphorus release in a riverine lake. *Biogeochemistry* 123, 185–202.
- Guarini, J.M., Gros, P., Blanchard, G., Richard, P., Fillon, A., 2004. Benthic contribution to pelagic microalgal communities in two semi-enclosed, European-type littoral ecosystems (Marennes-Oléron Bay and Aiguillon Bay, France). *J. Sea Res.* 52, 241–258.
- Hernández Fariñas, T., Ribeiro, L., Soudant, D., Belin, C., Bacher, C., Lampert, L., Barillé, L., 2017. Contribution of benthic microalgae to the temporal variation in phytoplankton assemblages in a macrotidal system. *J. Phycol.* 53, 1020–1034.
- Herzprung, P., Schultze, M., Hupfer, M., Boehrer, B., Tümpling, W.V., Duffek, A., Van der Veen, A., Friese, K., 2010. Flood effects on phosphorus immobilisation in a river water filled pit lake-case study Lake Goitsche (Germany). *Limnologia* 40, 182–190.
- Horpilla, J., 2019. Sediment nutrients, ecological status and restoration of lakes. *Water Res.* 160, 206–208.
- Huettel, M., Rusch, A., 2000. Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediment. *Limnol. Oceanogr.* 45, 534–549.
- Jensen, M., Lomstein, E., Sørensen, J., 1990. Benthic NH₄ and NO₅ flux following sedimentation of a spring phytoplankton bloom in Aarhus Bight, Denmark. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 61, 87–96.
- Jiang, Z., Liu, J., Chen, J., Chen, Q., Yan, X., Xuan, J., Zeng, J., 2014. Responses of summer phytoplankton community to drastic environmental changes in the Changjiang (Yangtze River) estuary during the past 50 years. *Water Res.* 54, 1–11.
- Johnston, C.A., 1991. Sediment and nutrient retention by freshwater wetlands: effects on surface water quality. *Crit. Rev. Environ. Control* 21, 491–565.
- Jones, J.G., Simon, B.M., Horsley, R.W., 1982. Microbiological sources of ammonia in freshwater lake sediments. *J. Gen. Microbiol.* 128, 2823–2831.
- Kamp, A., Høglund, S., Risgaard-Petersen, N., Stief, P., 2015. Nitrate storage and dissimilatory nitrate reduction by eukaryotic microbes. *Front. Microbiol.* 6, 1–15.
- Kelly, M., 2012. The semiotics of slime: visual representation of phyto-benthos as an aid to understanding ecological status. *Freshw. Res.* 5, 105–119.
- Kibirige, I., Perissinotto, R., 2003. *In situ* feeding rates and grazing impact of zooplankton in a South African temporarily open estuary. *Mar. Biol.* 142, 357–367.
- Kinsman-Costello, L.E., 2012. Dissertation: Effects of Water Level Fluctuations on Phosphorus, Iron, Sulfur, and Nitrogen Cycling in Shallow Freshwater Ecosystems. Dissertation: Effects of Water Level Fluctuations on Phosphorus, Iron, Sulfur, and Nitrogen Cycling in Shallow Freshwater Ecosystems. Michigan State University. Phil. Doc.
- Kraal, P., Burton, E.D., Rose, A.L., Kocar, B.D., Lockhart, R.S., Grice, K., Bush, R.T., Tan, E., Webb, S.M., 2015. Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary. *Chem. Geol.* 392, 19–31.
- Lake, S.J., Brush, M.J., 2011. The contribution of microphytobenthos to total productivity in upper Narragansett Bay, Rhode Island. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 95, 289–297.
- Laverman, A.M., Morelle, J., Roose-Amsaleg, C., Pannard, A., 2021. Estuarine benthic nitrate reduction rates: potential role of microalgae? *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 257, 107394.
- Law, R.J., 2011. A review of the function and uses of, and factors affecting, stream phyto-benthos. *Freshw. Res.* 4, 135–166.
- Leavitt, P.R., 1993. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. *J. Paleolimnol.* 9, 109–127.
- Leavitt, P.R., Carpenter, S.R., 1990. Aphotic pigment degradation in the hypolimnion: implications for sedimentation studies and paleolimnology. *Limnol. Oceanogr.* 35, 520–534.
- Lee, C.G., Fletcher, T.D., Sun, G., 2009. Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Eng. Life Sci.* 9, 11–22.
- Leland, H.V., Porter, S.D., 2000. Distribution of benthic algae in the upper Illinois River basin in relation to geology and land use. *Freshw. Biol.* 44, 279–301.
- Lepori, F., Robin, J., 2014. Nitrogen limitation of the phyto-benthos in Alpine lakes: results from nutrient-diffusing substrata. *Freshw. Biol.* 59, 1633–1645.
- Li, C., Ding, S., Yang, L., Wang, Y., Ren, M., Chen, M., Fan, X., Lichtfouse, E., 2019. Diffusive Gradients in Thin Films: Devices, Materials and Applications, Environmental Chemistry Letters. Springer International Publishing.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703–714.
- Li, H., Song, C.L., Cao, X.Y., Zhou, Y.Y., 2016. The phosphorus release pathways and their mechanisms driven by organic carbon and nitrogen in sediments of eutrophic shallow lakes. *Sci. Total Environ.* 572, 280–288.
- Liborius, L., Jeppesen, E., 2006. Structure, biomass, production and depth distribution of periphyton on artificial substratum in shallow lakes with contrasting nutrient concentrations. *Freshw. Biol.* 51, 95–109.
- Liu, C., Du, Y., Chen, K., Ma, S., Chen, B., Lan, Y., 2019. Contrasting exchanges of nitrogen and phosphorus across the sediment–water interface during the drying and re-inundation of littoral eutrophic sediment. *Environ. Pollut.* 255, 113356.
- Liu, J., Luo, X., Zhang, N., Wu, Y., 2016. Phosphorus released from sediment of Dianchi Lake and its effect on growth of *Microcystis aeruginosa*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 16321–16328.
- Lohrer, A.M., Halliday, N.J., Thrush, S.F., Hewitt, J.E., Rodil, I.F., 2010. Ecosystem functioning in a disturbance-recovery context: contribution of macrofauna to primary production and nutrient release on intertidal sandflats. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 390, 6–13.
- Lohrer, A.M., Thrush, S.F., Gibbs, M.M., 2004. Bioturbators enhance ecosystem function through complex biogeochemical interactions. *Nature* 431, 1092–1095.
- Lu, X.Q., Maie, N., Hanna, J.V., Childers, D.L., Jaffé, R., 2003. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. *Water Res.* 37, 2599–2606.
- Lunven, M., Guillaud, J.F., Youéno, A., Crassous, M.P., Berric, R., Le Gall, E., Kérouel, R., Labry, C., Aminot, A., 2005. Nutrient and phytoplankton distribution in the Loire river plume (Bay of Biscay, France) resolved by a new fine scale sampler. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 65, 94–108.
- Luo, P., Liu, F., Liu, X., Wu, X., Yao, R., Chen, L., Li, X., Xiao, R., Wu, J., 2017. Phosphorus removal from lagoon-pretreated swine wastewater by pilot-scale surface flow constructed wetlands planted with *Myriophyllum aquaticum*. *Sci. Total Environ.* 576, 490–497.
- Lynn, D.H., 2003. The journal of eukaryotic microbiology. *J. Eukaryot. Microbiol.* 50, 1–2.
- Maguer, J.F., L'Helguen, S., Waeles, M., Morin, P., Riso, R., Caradec, J., 2009. Size-fractionated phytoplankton biomass and nitrogen uptake in response to high nutrient load in the North Biscay Bay in spring. *Cont. Shelf Res.* 29, 1103–1110.
- Mangan, S., Lohrer, A.M., Thrush, S.F., Pilditch, C.A., 2020. Water column turbidity not sediment nutrient enrichment moderates microphytobenthic primary production. *J. Mar. Sci. Eng.* 8, 732.
- Masclaux, H., Tortajada, S., Philippine, O., Robin, F.X., Dupuy, C., 2014. Planktonic food web structure and dynamic in freshwater marshes after a lock closing in early spring. *Aquat. Sci.* 77, 115–128.
- Moncelon, R., Gouazé, M., Pineau, P., Bénétou, E., Bréret, M., Philippine, O., Robin, F. X., Dupuy, C., Metzger, E., 2021. Coupling between sediment biogeochemistry and phytoplankton development in a temperate freshwater marsh (Charente-Maritime, France): evidence of temporal pattern. *Water Res.* 189, 116567.
- Nedwell, D.B., Jickells, T.D., Trimmer, M., Sanders, R., 1999. Nutrients in estuaries. *Adv. Ecol. Res.* 29, 43–92.
- Neustupa, J., Veselá, J., St'astný, J., 2013. Differential cell size structure of desmids and diatoms in the phyto-benthos of peatlands. *Hydrobiologia* 709, 159–171.
- Ni, Z., Wang, S., Cai, J., Li, H., Jenkins, A., Maberly, S.C., May, L., 2019. The potential role of sediment organic phosphorus in algal growth in a low nutrient lake *. *Environ. Pollut.* 255, 113235.
- Nielsen, E.S., 1952. The use of radio-active carbon (c14) for measuring organic production in the sea. *ICES J. Mar. Sci.* 18, 117–140.
- Nöges, P., van de Bund, W., Cardoso, A.C., Solimini, A.G., Heiskanen, A.S., 2009. Assessment of the ecological status of European surface waters: a work in progress. *Hydrobiologia* 633, 197–211.
- Olde Venterink, H., Pieterse, N.M., Belgers, J.D.M., Wassen, M.J., De Ruiter, P.C., 2002. N, P, and K budgets along nutrient availability and productivity gradients in wetlands. *Ecol. Appl.* 12, 1010–1026.
- Orvain, F., De Crignis, M., Guizien, Katell, Lefebvre, S., Mallet, C., Takahashi, E., Dupuy, C., 2014. Tidal and seasonal effects on the short-term temporal patterns of bacteria, microphytobenthos and exopolymers in natural intertidal biofilms (Brouage, France). *J. Sea Res.* 92, 6–18.
- Orvain, F., Lefebvre, S., Montepini, J., Sébire, M., Gangnery, A., Sylvand, B., 2012. Spatial and temporal interaction between sediment and microphytobenthos in a temperate estuarine macro-intertidal bay. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 458, 53–68.
- Palmer-Felgate, E.J., Mortimer, R.J.G., Krom, M.D., Jarvie, H.P., Williams, R.J., Spraggs, R.E., Stratford, C.J., 2011. Internal loading of phosphorus in a sedimentation pond of a treatment wetland: effect of a phytoplankton crash. *Sci. Total Environ.* 409, 2222–2232.
- Peng, J., Huang, Y., Liu, T., Jiang, L., Xu, Z., Xing, W., Feng, X., De Maeyer, P., 2019. Atmospheric nitrogen pollution in urban agglomeration and its impact on alpine lake-case study of Tianchi Lake. *Sci. Total Environ.* 688, 312–323.
- Perkins, R.G., Underwood, G.J.C., 2001. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Water Res.* 35, 1399–1406.
- Pettersson, K., 2001. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken. *Sci. Total Environ.* 266, 79–86.
- Petzoldt, T., Uhlmann, D., 2006. Nitrogen emissions into freshwater ecosystems: is there a need for nitrate elimination in all wastewater treatment plants? *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 34, 305–324.
- Qu, Y., Wu, N., Guse, B., Makarevičiūtė, K., Sun, X., Fohrer, N., 2019. Riverine phytoplankton functional groups response to multiple stressors variously depending on hydrological periods. *Ecol. Indic.* 101, 41–49.

- Rasmussen, H., Jorgensen, B.B., 1992. Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 81, 289–303.
- Rebreanu, L., Vanderborght, J.P., Chou, L., 2008. The diffusion coefficient of dissolved silica revisited. *Mar. Chem.* 112, 230–233.
- Reid, P.C., Lancelot, C., Gieskes, W.W.C., Hagmeier, E., Weichart, G., 1990. Phytoplankton of the North Sea and its dynamics: a review. *Neth. J. Sea Res.* 26, 295–331.
- Reuss, N., Conley, D.J., Bianchi, T.S., 2005. Preservation conditions and the use of sediment pigments as a tool for recent ecological reconstruction in four Northern European estuaries. *Mar. Chem.* 95, 283–302.
- Rudek, J., Paerl, H.W., Mallin, M.A., Bates, P.W., 1991. Seasonal and hydrological control of phytoplankton nutrient limitation in the lower Neuse River Estuary, North Carolina. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 75, 133–142.
- Sand-Jensen, K., Borum, J., 1991. Interactions among phytoplankton, periphyton, and macrophytes in temperate freshwaters and estuaries. *Aquat. Bot.* 41, 137–175.
- Savelli, R., Dupuy, C., Barillé, L., Lerouxel, A., Guizien, K., Philippe, A., Bocher, P., Polsenaere, P., Le Fouest, V., 2018. On biotic and abiotic drivers of the microphytobenthos seasonal cycle in a temperate intertidal mudflat: a modelling study. *Biogeosciences* 15, 7243–7271.
- Schauser, I., Chorus, I., Lewandowski, J., 2006. Effects of nitrate on phosphorus release: comparison of two Berlin lakes. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 34, 325–332.
- Shanafield, M., Rigosi, A., Liu, Y., Brookes, J., 2020. The interaction of flow regimes and nutrient fluxes on the water quality and ecosystem health of a clear, freshwater wetland. *Ecol. Soc.* 25, 1–15.
- Smith, V.H., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10, 126–139.
- Sousa, A.I., Lillebø, A.I., Pardal, M.A., Caçador, I., 2010. Productivity and nutrient cycling in salt marshes: contribution to ecosystem health. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 87, 640–646.
- Spetter, C.V., Popovich, C.A., Arias, A., Asteasuain, R.O., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E., 2015. Role of nutrients in phytoplankton development during a winter diatom bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *J. Coast. Res.* 31, 76–87.
- Sun, L., Liang, X., Jin, M., Zhang, X., 2022. Sources and fate of excessive ammonium in the Quaternary sediments on the Dongting Plain, China. *Sci. Total Environ.* 806, 150479.
- Sundbäck, K., Granéli, W., 1988. Influence of microphytobenthos on the nutrient flux between sediment and water- a laboratory study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 43, 63–69.
- Talling, J.F., Parker, J.E., 2002. Seasonal dynamics of phytoplankton and phytobenthos, and associated chemical interactions, in a shallow upland lake (Malham Tarn, northern England). *Hydrobiologia* 487, 167–181.
- Tong, Y., Liang, T., Wang, L., Li, K., 2017. Simulation on phosphorus release characteristics of Poyang Lake sediments under variable water levels and velocities. *J. Geogr. Sci.* 27, 697–710.
- Tortajada, S., David, V., Brahmia, A., Dupuy, C., Lanieste, T., Parinet, B., Pouget, F., Rousseau, F., Simon-Bouhet, B., Robin, F.X., 2011. Variability of fresh- and salt-water marshes characteristics on the west coast of France: a spatio-temporal assessment. *Water Res.* 45, 4152–4168.
- Ubertini, M., Lefebvre, S., Gangnery, A., Grangeré, K., Le Gendre, R., Orvain, F., 2012. Spatial variability of benthic-pelagic coupling in an estuary ecosystem: consequences for microphytobenthos resuspension phenomenon. *PLoS One* 7, e44155.
- van Dael, T., De Cooman, T., Verbeeck, M., Smolders, E., 2020. Sediment respiration contributes to phosphate release in lowland surface waters. *Water Res.* 168, 115168.
- Wauer, G., Gonsiorczyk, T., Casper, P., Koschel, R., 2005. P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron. *Limnologia* 35, 102–108.
- Whitmire, S.L., Hamilton, S.K., 2005. Rapid removal of nitrate and sulfate in freshwater wetland sediments. *J. Environ. Qual.* 34, 2062–2071.
- Wielgat-Rychert, M., Jarosiewicz, A., Ficek, D., Pawlik, M., Rychert, K., 2015. Nutrient fluxes and their impact on the phytoplankton in a shallow coastal lake. *Pol. J. Environ. Stud.* 24, 751–759.
- Wu, S., Zhao, Y., Chen, Y., Dong, X., Wang, M., Wang, G., 2019. Sulfur cycling in freshwater sediments: a cryptic driving force of iron deposition and phosphorus mobilization. *Sci. Total Environ.* 657, 1294–1303.
- Wu, Z., Liu, Y., Liang, Z., Wu, S., Guo, H., 2017. Internal cycling, not external loading, decides the nutrient limitation in eutrophic lake: a dynamic model with temporal Bayesian hierarchical inference. *Water Res.* 116, 231–240.
- Xiao, Y., Cheng, H., Zhu, X., Tang, H., 2015. Experimental study on adsorption of phosphorus on sediment components with different particle sizes. *Environ. Eng. Manag. J.* 14, 2493–2500.
- Yentsch, C.S., Menzel, D.W., 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 10, 221–231.
- Yin, K., Zetsche, E.M., Harrison, P.J., 2016. Effects of sandy vs muddy sediments on the vertical distribution of microphytobenthos in intertidal flats of the Fraser river Estuary, Canada. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 14196–14209.
- Zhang, S., Xu, H., Zhang, Y., Li, Y., Wei, J., Pei, H., 2020. Variation of phytoplankton communities and their driving factors along a disturbed temperate river-to-sea ecosystem. *Ecol. Indic.* 118, 106776.