



Contribution du sédiment aux cycles de l'Azote et du Phosphore en zone côtière – Impacts potentiels sur les marées vertes

Analyse bibliographique de l'état des connaissances sur les processus sédimentaires impliqués dans les flux de nutriments en zone côtière

Annexe au rapport 2014 du projet 1 du programme CIMAV



Contribution du sédiment aux cycles de l'Azote et du Phosphore en zone côtière – impacts potentiels sur les marées vertes

Table des matières

1	Contexte de l'étude	5
2	Espèces et formes chimiques d'intérêt	5
3	Description des Mécanismes principaux	6
3.1	Les apports terrigènes	7
3.2	Dilution océanique	8
3.3	Echanges gazeux.....	8
3.4	Diagénèse	8
3.5	L'advection	9
3.6	La diffusion	9
3.7	Les échanges particuliers par remise en suspension / sédimentation du sédiment	9
4	Etude Bibliographique	10
4.1	Bibliométrie	10
4.2	Advection.....	12
4.2.1	Méthodologies de mesure	12
4.2.2	Données.....	14
4.2.3	Paramètres clés	17
4.2.4	Données manquantes.....	18
4.2.5	Perspectives.....	19
4.3	Diffusion	19
4.3.1	Méthodologies de mesure	21
4.3.2	Données.....	24
4.3.3	Paramètres clés	34
4.3.4	Données manquantes.....	36
4.3.5	Perspectives.....	37
4.4	Remise en suspension / sédimentation	37
4.4.1	Méthodologies de mesure	37
4.4.2	Données.....	37
4.4.3	Données manquantes.....	38
4.4.4	Perspectives.....	38
4.5	Notions de temps de résidence dans l'écosystème	38
4.6	Mécanismes particuliers associés au cycle du Phosphore	42
5	Conclusion	46
5.1	Eléments de réponse aux questions posées	46
5.1.1	Sédiment : source ou puits de sels nutritifs	46
5.1.2	Apports de sels nutritifs sédimentaires pour entretenir la marée verte	51

5.1.3	Effets mémoire du sédiment.....	52
5.2	Recommandations.....	54
6	References.....	57

1 Contexte de l'étude

Ce rapport présente les résultats d'une étude bibliographique sur la contribution du sédiment aux cycles de l'azote et du phosphore en zone côtière. Il ambitionne d'apporter des éléments de réponses ou des pistes de réflexion aux questions suivantes :

Dans la modélisation des phénomènes de « marées vertes » à ulves, doit-on considérer le sédiment comme une source d'éléments nutritifs ou un puits permettant d'éliminer leur excès dans la colonne d'eau ?

Quelle est la contribution du sédiment au maintien de la « marées verte » quand les apports terrigènes d'azote ou de phosphore inorganique sont faibles ?

Dans les politiques de réduction des apports terrigènes, d'abaissement du niveau des nitrates et des phosphates dans les rivières et fleuves côtiers, quel sera l'effet mémoire du sédiment ?

2 Espèces et formes chimiques d'intérêt

Nous avons limité l'étude aux espèces chimiques qui présentent un impact direct sur le développement de la biomasse algale ou qui rentrent dans des mécanismes, détaillés plus bas, conduisant à des formes chimiques d'intérêt pour les algues.

L'azote sous forme minérale se présente comme : ammonium (NH_4^+), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), gaz di-azote (N_2) ou gaz protoxyde d'azote (N_2O). Ces composés sont en général dissous dans l'eau. Ils peuvent parfois s'adsorber sur la matière en suspension, en particulier colloïdale.

L'azote sous forme organique est exprimé comme Azote Organique Particulaire (NOP) ou Azote Organique Dissous (NOD). Le seuil de coupure entre particulaire et dissous est fixé, par convention, à $0.45\mu\text{m}$.

Les autres formes de l'azote associées aux minéraux ou impliquées dans la diagénèse ne sont pas intégrées dans notre étude.

Le phosphore est présent dans l'eau sous de nombreuses formes chimiques. Celle qui est assimilable par les algues est le phosphate et plus précisément l'ortho-phosphate (PO_4^{3-}).

Il est aussi présent intégré dans des molécules organiques. La distinction entre Phosphore Organique Particulaire (POP) et Dissous (POD) est alors faite, comme pour l'azote.

Pour les données concernant le sédiment, il est d'usage de parler d'Azote ou de Phosphore Inorganique ou Organique Sédimentaire : NOS, POS, NIS, PIS. Ceci afin de les distinguer des formes Particulaires de la colonne d'eau (NOP, POP)

Les formes inorganiques dissoutes de l'azote et du phosphore sont parfois nommées NID ou PID. Le NID correspond en général à la somme de l'ammonium, des nitrates et des nitrites, bien qu'au sens strict il faudrait ajouter N_2 et N_2O , mais qui sont rarement mesurés. Pour PID, il s'agit essentiellement des ortho-phosphates.

3 Description des Mécanismes principaux

Les étapes majeures des cycles biogéochimiques de l'azote et du phosphore en zone côtière sont présentées de façon simplifiée dans la Figure 1. Nous considérons uniquement les formes chimiques décrites ci-dessus. Les pools de N et P vont circuler d'une forme à l'autre par l'action de mécanismes biologiques et/ou physico-chimiques que nous allons décrire. Pour la compréhension de ces cycles, gardons en mémoire un des principes fondateur de la chimie qui s'applique parfaitement à l'écologie : « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »...

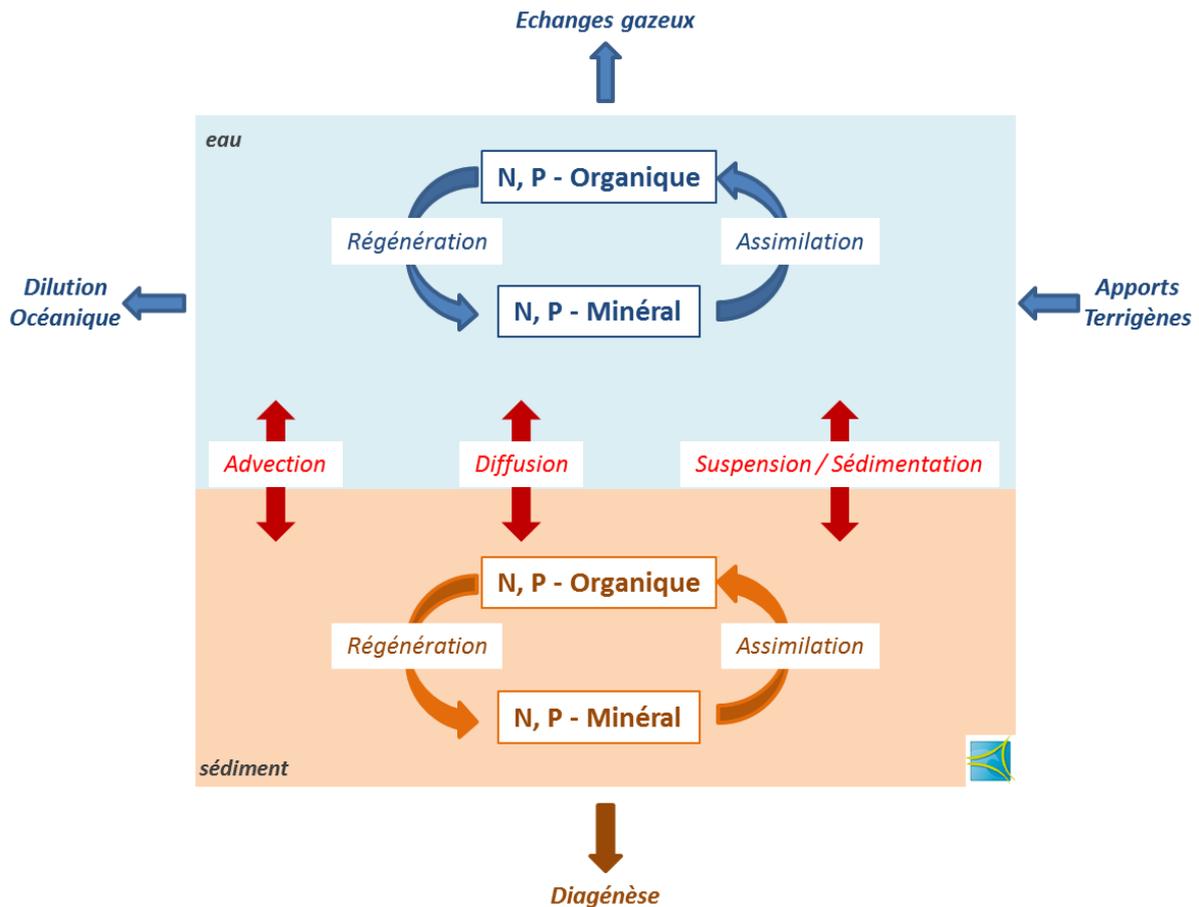


Figure 1 : Vue simplifiée des cycles biogéochimiques de l'azote et du phosphore en écosystème côtier.

Dans les écosystèmes côtiers, estuariens ou non, les faibles hauteurs d'eau sont à l'origine d'interactions significatives entre la colonne d'eau et les sédiments. Il en résulte un couplage pélagique/benthique qui est à l'origine de la productivité élevée de ces zones en terme de production primaire.

L'accumulation de N ou P minéral dans la colonne d'eau constitue le point critique de notre analyse car il est à l'origine de l'eutrophisation de l'écosystème et donc des « marées vertes ». Les sels nutritifs (nitrates, phosphate, ammonium...) sont utilisés par la production primaire: microalgues planctoniques, grandes algues et autres végétaux marins. Ce processus biologique est nommé « Assimilation ». L'azote, par exemple, passe de l'état NO_3^- ou NH_4^+ vers un état intégré aux protéines (N-prot) de la matière organique vivante. Le phosphore, quant à lui, se retrouve le plus souvent sous

forme de molécule énergétique comme l'ATP (Adénosine Tri-phosphate) et des nucléotides, composants de base de l'ADN et de l'ARN.

Ce pool végétal de N et P organique vivant peut ensuite être transféré vers le compartiment organique animal vivant, par broutage des herbivores, par exemple. Il peut ainsi circuler dans le réseau trophique local, y compris dans le compartiment bactérien associé, tout en gardant sa forme organique.

A la mort des organismes vivants, végétaux, animaux ou bactéries, le N et le P se retrouvent sous forme de matière organique détritique. Une partie est directement utilisée par les organismes, dits détritivores. Elle intègre alors à nouveau le compartiment vivant du réseau trophique. Toutefois, l'essentiel de la matière organique subit un ensemble de processus biologiques globalement nommés « Régénération » et aboutit au transfert de N et P à nouveau vers le pool minéral (inorganique) que nous avons décrit plus haut. Les mécanismes s'appuient sur des activités bactériennes multiples et interconnectées entre-elles. L'azote, par exemple, sous forme protéique détritique va être transformé en peptides, acides aminés et finalement en ammonium (NH_4^+) par le processus d'« Ammonification ». Ce dernier peut intégrer à nouveau la biomasse végétale par assimilation ou être transformé en nitrites, eux-mêmes oxydés en nitrates par la « Nitrification ». Les bactéries catalysant ces réactions sont différentes, mais sont toutes présentes dans le milieu avec une activité régulée par les conditions environnantes et la disponibilité des substrats.

Ce grand cycle : assimilation / régénération n'est pas spécifique au milieu marin. Il se retrouve dans la plupart des écosystèmes de la planète. Dans notre écosystème côtier ce grand cycle se retrouve dans la colonne d'eau, mais aussi dans les sédiments superficiels en contact avec la colonne d'eau.

Pour compléter ce modèle simplifié, il faut intégrer les apports et les pertes que nous avons schématisés Figure 1 et détaillons ci-dessous :

3.1 Les apports terrigènes

Ils sont constitués des matières transportées par les rivières, les fleuves côtiers, les ruissellements, les percolations des nappes phréatiques, l'érosion de la côte et les déchets d'origine terrestre rejetés en mer.

- Le N et P minéral sous forme dissoute dans l'eau des rivières et autres écoulements sont la partie essentielle de l'apport qui est une des conditions favorables à la croissance des algues.
- Lors de crues, associées à une période de précipitations abondante sur les bassins versants, les sols lessivés vont aussi apporter un pool de N et P organique à la fois dissous et particulaire, essentiellement détritique.
- Les cycles de crue et d'étiage régulent la dynamique de ces apports. Leur modélisation est assez bien validée, avec les données des réseaux de suivi de qualité des eaux et météorologiques. Il est possible d'estimer assez précisément les apports annuels pour les grands bassins versants et les fleuves majeurs.

3.2 Dilution océanique

Elle agit comme un puits pour le N et P organique et minéral dans la colonne d'eau.

- Les masses d'eau du large sont globalement très pauvres par rapport aux eaux côtières.
- Dans le nord de la Bretagne, le régime macrotidal maintient un brassage important qui tend à diluer les apports terrigènes et/ou à disperser les matières dissoutes ou détritiques produites dans la colonne d'eau. La dispersion peut toutefois être plus faible sur certains secteurs plus confinants tels que les grandes baies à « marée verte ».
- La dynamique du phénomène suit le cycle des coefficients de marée et les variations météorologiques. Elle est très dépendante des conditions locales : morphologie de la côte, courantologie...

3.3 Echanges gazeux

Ils se font entre la colonne d'eau et l'atmosphère. Concernant N et P, ils se limitent à quelques phénomènes qui entraînent des pertes :

- L'émission de N_2 et N_2O , gaz issus du processus anaérobie de « Dénitrification ». Les conditions anoxiques des sédiments sont favorables à cette transformation des nitrates. Il s'agit d'un mécanisme majeur dans le cycle de l'azote, en particulier par le couplage nitrification/dénitrification.
- La fixation d'azote sous forme N_2 est un phénomène répandu en milieu aquatique par l'action des cyanobactéries. Toutefois ces organismes sont moins présents en milieu marin et l'intensité du processus moins importante.
- N et P organique sous forme de petites molécules volatiles, en générales dissoutes.
- L'émission d'aérosols particuliers (les embruns)
- L'ammonium sous forme ammoniacque en conditions de pH basiques

3.4 Diagenèse

Elle constitue l'ensemble des mécanismes qui conduisent à la formation des roches sédimentaires. Elle se traduit par une stabilisation des formes chimiques de N et P sous formes minérales ou organiques sur le long terme. Il s'agit donc d'un puits pour N et P dans l'écosystème.

- La dégradation de la matière organique se fait en fonction des besoins de bactéries. Ses constituants élémentaires (C, N, P) ne sont pas régénérés à la même vitesse. En général P présente la cinétique la plus rapide, suivi par N. La matière organique devient progressivement plus résistante à la dégradation. L'augmentation graduelle du rapport C/N qui en résulte est un bon indicateur du phénomène. La partie réfractaire à la dégradation s'accumule ensuite en profondeur dans les sédiments.

Enfin, des mécanismes d'échanges entre le sédiment et la colonne d'eau sont présents dans notre écosystème côtier. Ils peuvent modifier significativement la composition de la colonne d'eau en N et P et donc avoir un impact potentiel sur la croissance des algues à « marées vertes ».

Trois grandes familles de mécanisme sont observées : l'advection, la diffusion et les échanges particuliers par remise en suspension / sédimentation du sédiment

3.5 L'advection

Elle concerne tous les mouvements d'eau sans remise en suspension du sédiment. Les substances dissoutes dans l'eau sont transférées, qu'elles soient organiques ou minérales.

- Dans le sens colonne d'eau vers le sédiment :
 - à marée montante, l'advection est provoquée par ré-hydratation du sédiment émergé et quand la pression de la colonne d'eau induit une percolation en remplissant les nappes souterraines existantes,
- Dans le sens sédiment vers la colonne d'eau :
 - Il s'agit souvent de percolation des nappes phréatiques ou d'écoulements des nappes d'eaux superficielles côtières (marais maritime, plans d'eau côtiers, phénomène de ressuyage à marée descendante...)

3.6 La diffusion

Elle concerne tous les mouvements de molécules dissoutes sans remise en suspension du sédiment et sans mouvement d'eau.

- Elle se met en place lorsqu'un gradient de concentration s'établit pour une espèce chimique donnée. Un transfert s'effectue du compartiment le plus concentré vers le plus dilué, si les caractéristiques du milieu autorisent la diffusion.
- Sa modélisation fait appel aux lois de Fick qui permettent de calculer un flux de matière à partir de son gradient de concentration et de la connaissance des propriétés du milieu. Dans notre cas, la porosité du sédiment et le biofilm superficiel influenceront le coefficient de diffusion.
- Lorsque les concentrations sédimentaires sont nettement supérieures à celles de la colonne d'eau, cette approche donne une estimation des flux proche de la réalité, en général, la réalité est plus complexe (cf. chapitre suivant).

3.7 Les échanges particuliers par remise en suspension / sédimentation du sédiment

Nous avons passé en revue les mécanismes impliquant un déplacement d'eau, puis de molécules dissoutes, il reste donc à envisager le **déplacement des particules**.

- La remise en suspension du sédiment à l'agitation hydrodynamique va transférer les particules vers la colonne d'eau : vagues, houle, front de marée montante, bioturbation, activité humaines...
 - Par opposition aux roches, les sédiments sont composés d'une phase solide constituée de grains ayant une granulométrie variable et non complètement jointifs. Il en résulte une porosité interstitielle emplie d'eau en immersion ou d'un mélange air/eau en émergence. Cette eau est nommée « Eau interstitielle sédimentaire ». Sa composition est très différente de celle de la colonne d'eau. Elle est souvent beaucoup plus riche en sels nutritifs.
 - La présence de matière organique colloïdale, de type substances humiques ou polymères hygroscopiques, peut maintenir l'eau dans les sédiments en phase d'émergence.

- La remise en suspension du sédiment modifie l'équilibre physico-chimique sédimentaire et permet la désorption de composés associés aux particules, comme les métaux par exemple.
- La sédimentation correspond au flux inverse qui va transférer les particules de la colonne d'eau vers le sédiment. La diminution de l'énergie d'agitation hydrodynamique ne permet pas de maintenir en suspension les particules les plus denses qui sédimentent vers le fond. Elle s'observe sur le gradient amont aval des estuaires.
 - Certaines molécules, comme les phosphates, peuvent s'adsorber sur ces particules et donc être entraînées vers le compartiment sédimentaire.
 - Les apports terrigènes de matière organique détritique en suspension vont sédimenter en amont des zones estuariennes, créant des vases riches en N et P organique. Le processus de régénération va produire des quantités importantes d'ammonium et de phosphate pouvant être libérées vers la colonne d'eau.
 - De même, les activités humaines comme l'aquaculture d'huîtres ou de poissons apportent un enrichissement des sédiments sous-jacents en matière organiques, issus des fèces et pseudo-fèces.

A partir de vue simplifiée de l'écosystème, il apparaît déjà que plusieurs mécanismes pourraient enrichir la colonne d'eau en sels nutritifs et donc soutenir la croissance des algues à marées vertes. Dans le chapitre suivant nous proposons de reprendre chaque « brique » du système qui permet un échange entre le sédiment et la colonne d'eau, en proposant une synthèse des données existantes dans la littérature scientifique. Ceci permettra aux modélisateurs d'approcher la quantification des mécanismes, mais aussi de mettre en évidence les manques de données et donc de proposer les approches méthodologiques futures qui seraient nécessaires.

4 Etude Bibliographique

4.1 Bibliométrie

Les recherches bibliographiques ont utilisé le portail d'accès « Web of Sciences » de Thomson Reuters (<https://apps.webofknowledge.com>), disponible sur le site de la bibliothèque La Pérouse à l'Ifremer Brest. Elles ont été complétées par les documents déjà existants dans le service AQM du CEVA. Toutes les données sont des références à des publications de travaux scientifiques ayant fait l'objet de revues par les pairs. Les interrogations ont été effectuées avec les jeux de mots clés suivants :

- #1 : (TS=((ammonium OR nitrate OR phosphate) AND sediment AND (flux OR exchange)))OR TI=((ammonium OR nitrate OR phosphate) AND sediment AND (flux OR exchange))
 - Où TS est le champ « Topic » et Ti, le champ « Titre ». A noter que le champ « abstract » n'est pas interrogeable dans cette base de données. Les variations des noms, en particulier les pluriels sont intégrés dans la recherche. Par exemple « Exchange » renvoie les références pour « Exchange » et « Exchanges ».

Cette première recherche liste 2 647 références, composées essentiellement d'articles de revues scientifiques, mais aussi de thèses, de chapitre de livre et de comptes rendus de conférences. La période 1950-2015 est couverte. Il ne s'agit pas d'un volume exceptionnel de publication, le sujet est

assez peu couvert par des travaux scientifiques. Le jeu de mots-clés #1 intègre à la fois les échanges eau-sédiment en milieu marin et en eau douce, dans les lacs, rivières...

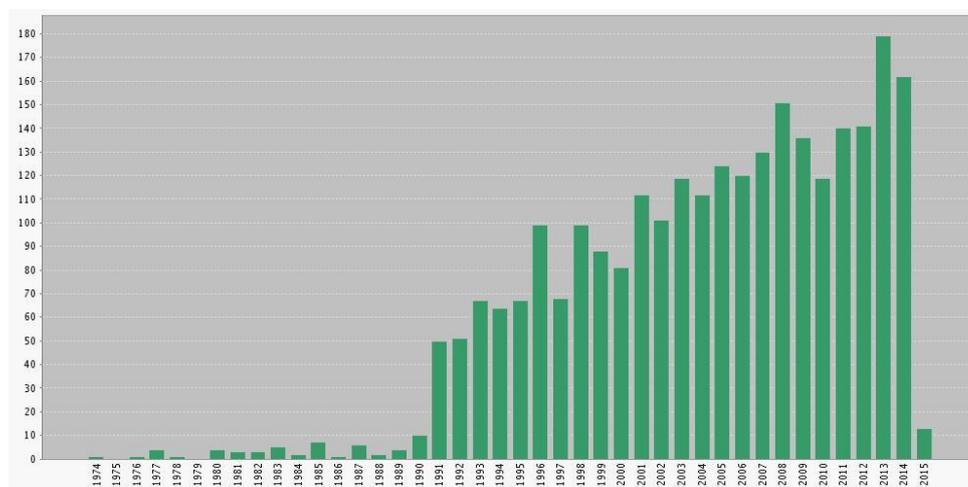


Figure 2: nombre de publications / an dans la base WOS au 25/02/2015, sur les échanges à l'interface eau-sédiment, selon les mots clés présentés dans le texte.

Afin de restreindre la recherche au milieu marin intertidal, nous avons ajouté les critères de sélection suivants :

- #1 AND (TS=intertidal OR TI=intertidal)
 - La syntaxe combine la première recherche et les mots clés supplémentaires

Il reste 155 références. Une deuxième sélection moins restrictive a été testée, qui a donné 1 329 références :

- #1 AND (TS=(marine OR coastal OR estuarine OR tidal) OR TI=(marine OR coastal OR estuarine OR tidal))

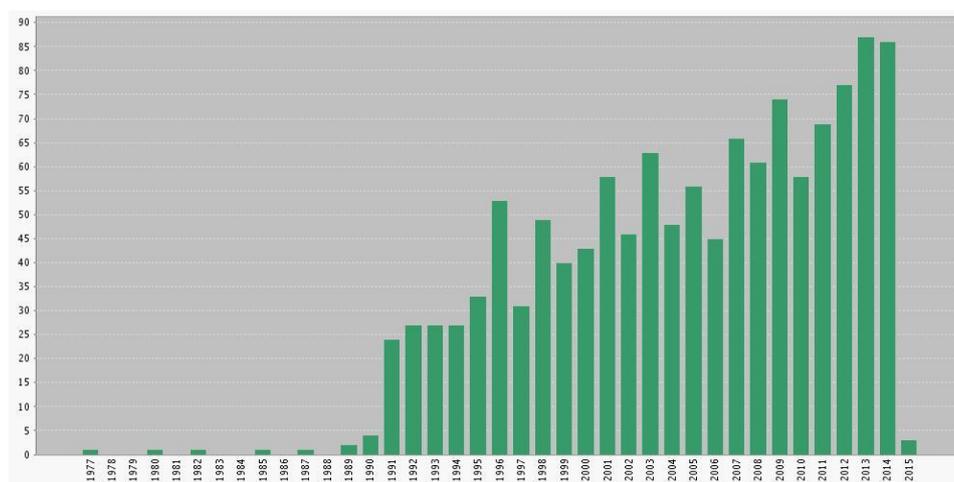


Figure 3 : nombre de publications / an dans la base WOS au 25/02/2015, sur les échanges à l'interface eau-sédiment en milieu marin, selon les mots clés présentés dans le texte.

Les 1 329 références ont été importées dans la BDD CEVA et le plein texte des articles des 155 références ont été téléchargés. Dans la suite de ce rapport, les grands mécanismes proposés sont

détaillés et quantifiés à partir de ces données bibliographiques. Sauf précision contraire, seules les études ayant portées sur des sites en zone marine ou estuarienne intertidale sont considérées.

4.2 Advection

Pour mémoire, l'advection implique un déplacement d'eau entre le sédiment et la colonne d'eau. Les substances dissoutes sont alors transportées avec le flux. C'est un phénomène assez peu étudié dans les mécanismes d'eutrophisation car il nécessite la mise en œuvre de techniques de mesure peu communes aux côtés des traditionnelles analyses de sels nutritifs, biomasse...

L'intensité de l'advection va dépendre de la nature du sédiment et de son impact sur la mobilité de l'eau interstitielle. Dans les sédiments à granulométrie très fine dont la compacité ralentit la diffusion de l'eau, l'advection est faible, les échanges de matières dissoutes se font préférentiellement par diffusion. C'est le cas par exemple des vases en amont des estuaires. Au contraire, les sédiments sableux de granulométrie plus grossière, vont permettre une percolation plus facile de l'eau.

4.2.1 Méthodologies de mesure

En milieux sableux, l'écoulement de l'eau sur la zone intertidale lorsque la mer se retire donne lieu à des phénomènes d'advection. De façon à mesurer les nutriments issus de ce mouvement d'eau, Billerbeck et al. (2006a) ont mis en place un système permettant de canaliser et de collecter les eaux de drainage par un système de lattes comme illustrer dans la Figure 4.

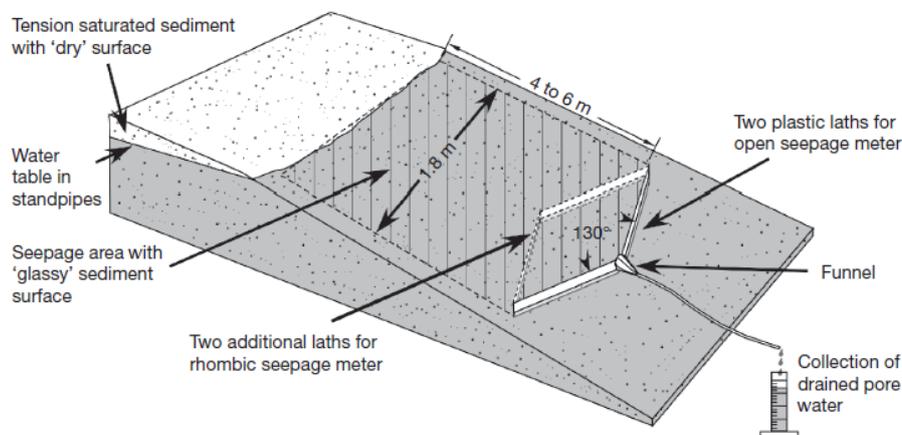


Figure 4 : Illustration du système de collecte des eaux de drainage mis en place sur la pente d'une plage de sable en aval d'une zone présentant une surface « miroitante » témoignant de la présence d'un écoulement d'eau. Deux lattes servent de récupérateur et orientent l'eau vers un collecteur. De façon à vérifier la fiabilité du système, la même expérimentation a été menée sur une surface plus petite (délimitée par deux lattes supplémentaires et formant un losange sur le schéma) et les résultats obtenus ont été comparés, leurs similarités validant la méthode (Billerbeck et al., 2006a).

Auby et al. (1994) ont considéré que les chenaux secondaires (« estays ») sillonnant l'estran pouvaient être considérés comme collecteurs, par ruissellement, des nutriments fournis par les sédiments du bassin versant des estays. Le principe est donc de suivre l'évolution des concentrations des nutriments dans ces chenaux à marée basse couplé au suivi des débits de ces chenaux afin d'aboutir au calcul des flux de nutriments drainés par ces chenaux.

Une autre méthode consiste à utiliser des systèmes piézométriques répartis selon un transect côte-bas de plage, notamment lorsque les flux advectifs sont importants et réguliers.

Une version simplifiée des systèmes piézométriques consiste à creuser des puits directement dans le sable afin de récupérer l'eau de percolation comme fait dans l'étude d'Anschutz et al. (2009) sur la plage de Truc Vert sur la côte Aquitaine (Figure 5).

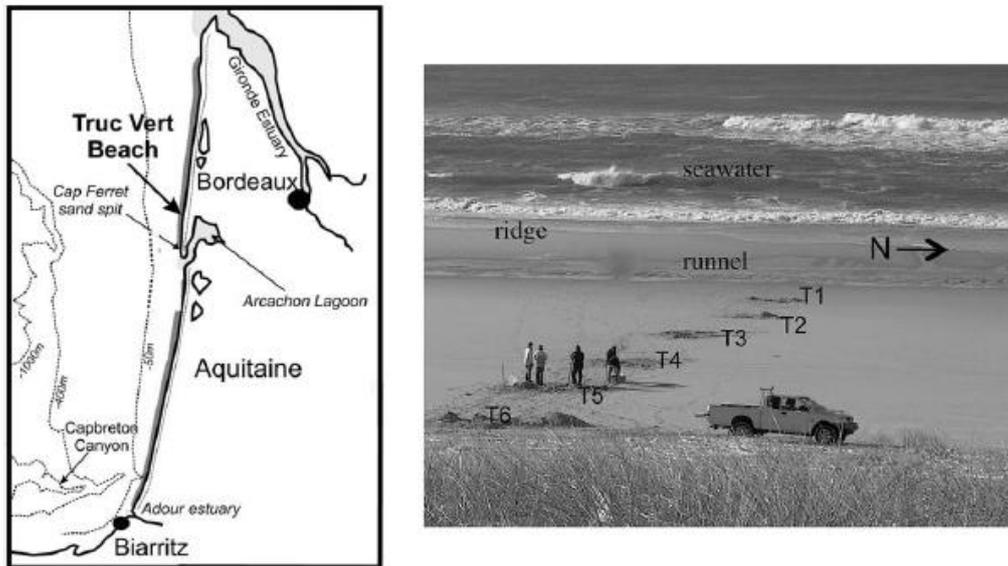


Figure 5 : Carte du sud-ouest de la France et localisation du site d'étude. Vue à marée basse de la plage de Truc Vert sur la côte aquitaine et localisation des sites de prélèvement de l'eau interstitielle (T1 – T6) le 27 janvier 2007.

Concernant les flux advectifs d'eaux souterraines, les auteurs s'accordent sur l'utilisation des isotopes du radium comme traceur, en particulier du ^{226}Ra ; Il s'agit d'une mesure de radioactivité ou de spectrométrie de masse. Il sert alors de paramètre conservatif dans les analyses de données, sachant que seule la dilution entraîne son changement de concentration, si on fait abstraction de sa désintégration naturelle. Il est insensible aux phénomènes biologiques. Des diagrammes sels nutritifs / ^{226}Ra mettent en évidence l'évolution conservative par dilution de l'eau interstitielle avec la colonne d'eau et donc aussi les phénomènes non conservatifs de production ou de consommation.

A partir d'un écosystème intertidal, il est difficile de déterminer la sensibilité d'un sédiment à l'advection et à la diffusion. Une approche méthodologique a été développée par Janssen et al. (2005) à partir d'enceintes d'incubation *in situ*. Elle consiste à isoler une zone sédimentaire par l'enfoncement motorisé d'un tube. Un système d'agitation dans la partie colonne d'eau de l'enceinte permet soit d'homogénéiser, soit de créer un flux advectif par rotation rapide. La force centrifuge induit alors une pression hydrostatique sur les bords du cylindre qui s'applique sur le sédiment en reproduisant le phénomène généré par les vagues ou l'onde de marée. Il est donc possible de mesurer avec ces systèmes, soit les flux diffusifs, soit les flux advectifs et ainsi les comparer.

4.2.2 Données

Sur ces grandes zones sédimentaires intertidales, les gradients de pression hydrauliques apportés par la marée peuvent induire une percolation de l'eau dans le sédiment jusqu'à plusieurs mètres de profondeur permettant ainsi un apport de diverses molécules qui vont influencer la géochimie du sédiment (Billerbeck et al., 2006b; Beck et al., 2008b; Roy et al., 2008; Boulton, 1985).

Dans les travaux publiés par Seidel et al. (2012), les variations des teneurs en oxygène sédimentaire sont étudiées. Elles mettent en évidence que le processus d'advection constitue le mécanisme principal expliquant la distribution de l'oxygène dans la zone supérieure du sédiment. L'alternance rapide d'une remise en suspension, suivi d'une sédimentation apporte aussi une dilution de l'eau interstitielle que les auteurs intègrent dans l'advection. Au final, dans un sédiment sableux, ils ont montré que les 75 premiers cm sont dominés par des processus advectifs induits par la marée alors que plus en profondeur, les processus diffusifs dominent (Beck et al., 2009; Riedel et al., 2011). Il en résulte que les activités des phototrophes benthiques et des bactéries hétérotrophes ne sont pas limitées par la disponibilité des éléments nutritifs en surface alors qu'en dessous de 75 cm elles le sont par la diffusion et l'accès à la lumière.

Contrairement aux idées reçues, les sédiments sableux pauvres en matière organique ne seraient pas des déserts peu contributifs à la régénération des sels nutritifs, mais au contraire des zones très productives dans lesquelles la matière organique se dégrade très rapidement et efficacement. Anschutz et al. (2009) ont par exemple estimé que les 250 Km d'estran sableux de la côte Aquitaine pouvaient apporter 37 kmol de nitrates (soit 2294 kg) et 1.9 kmol (soit 58.9 kg) de phosphore inorganique dissous par cycle de marée soit 1.5 % du nitrate et 5 % du phosphore fournit par l'estuaire de la Gironde au Golfe de Gascogne. L'étude menée par Auby et al. (1994) dans le bassin d'Arcachon sur 2 sites (40 et 17 ha) a permis d'établir que 77 t d'azote minéral et 9.7 tonnes de phosphore minéral par an étaient apportés par drainage des zones d'estran émergées du bassin d'Arcachon en fin de marée descendante.

L'advection peut aussi être induite par le suintement de nappes souterraines côtières à différentes périodes de la marée. Les études menées par Porubsky et al. (2014) ont été basées sur l'utilisation d'un isotope du radium (^{226}Ra) comme traceur des percolations d'eaux souterraines qui sont en général plus riches en ^{226}Ra . Un suivi annuel dans l'estuaire de la rivière Okatee (SC, USA) a mis en évidence que les flux de sels nutritifs du sédiment vers la colonne d'eau étaient gouvernés principalement par des processus advectifs. L'eau transporte l'ammonium, le phosphate, les nitrates régénérés dans les sédiments à partir de la dégradation de la matière organique. Ils listent les bilans suivants (NOD = Azote Organique Dissous, COD = Carbone Organique Dissous, M = Mole):

- Ammonium : 15 900 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$
- Phosphates : 1 200 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$
- COD : 64 000 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$
- NOD : 2 300 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$

Ce qui donne les bilans globaux suivants au niveau de toute la surface de l'estuaire ($7.13 \times 10^5 \text{ m}^2$)

- Ammonium : 11 300 M/jour
- Phosphates : 900 M/jour
- COD : 45 600 M/jour

- NOD : 1 600 M/jour

Les ordres de grandeurs de ces données sont notablement supérieurs à ceux des flux diffusifs communément publiés dans la littérature pour le même type d'écosystème. Le Tableau 1 ci-dessous, extrait du même article, indique les valeurs des flux diffusifs mesurés directement en annulant les effets de l'advection. Ils sont de directions plus variables et d'intensités nettement inférieures aux flux advectifs sur la même zone. Par exemple la moyenne pour les flux d'ammonium diffusifs est de 6.6 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{h}$, soit 158 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$. Le flux advectif d'ammonium est de 15 900 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$.

Summary of diffusive benthic fluxes. Individual fluxes are in units of $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, integrated average fluxes are in mol d^{-1} for the estimated Okatee creek-bank area ($2 \times 10^5 \text{m}^2$ from Moore et al., 2006). Numbers in parentheses are $\pm 1\text{SE}$. n.d. = no data.

Date	Site	Treatment	DIG	DOC	NO _x	NH ₄ ⁺	DON	PO ₄ ³⁻
June 2001	GD	Day	n.d.	-3450 (3560)	3.0 (0.9)	2.5 (27)	59 (3.6)	-39 (113)
	GD	Night	n.d.	3420 (2950)	-2.3 (3.4)	-16 (28)	-24 (69)	63 (91)
February 2002	T1	Day	137 (124)		8 (11)	-7.3 (3.1)	-24 (21)	-0.3 (0.7)
	T1	Night	28 (97)	-278 (173)	-6.5 (5.5)	1.5 (3.7)	-13 (13)	-0.5 (0.8)
	278	Day	-7.5 (147)	93 (138)	-9.4 (5.4)	-77 (62)	68 (127)	-1.9 (3.7)
	278	Night	-57 (240)	-19 (108)	3 (5.4)	24 (29)	-87 (70)	-2.1 (2.4)
	GD	Day	-2380 (569)	38 (92)	-23 (7.3)	-6.9 (8.3)	83 (63)	-0.8 (2.6)
	GD	Night	1300 (369)	-41 (150)	12 (10)	3.8 (4.9)	-48 (72)	0.01 (1.2)
	PB	Day	142 (33)	-2460 (1240)	16 (19)	-11 (9.2)	130(207)	-3 (2.1)
	PB	Night	45 (164)	3910 (2140)	-41 (40)	11 (8)	-99 (170)	-3.3 (1.4)
August 2002	GD	Day	-1610 (230)	-84 (123)	-6.8 (6.5)	-3 (15)	n.d.	-1.1 (0.3)
	GD	Night	1310 (100)	32 (320)	-21 (5.7)	-3.4 (12)	n.d.	-0.7 (0.3)
January 2004	GD	Day	-890 (480)	n.d.	-2.2 (1.9)	-1.6 (8.9)	230 (180)	-2.3 (12.5)
	GD	Night	690 (150)	n.d.	-2.1 (3.3)	-16.2 (14.6)	-50(99)	0.4 (1.4)
Integrated whole system fluxes								
Average	All	Day	-952 (533)	-700 (720)	-3.2 (6)	-19 (13)	113 (43)	-8.5 (6.7)
	All	Night	685 (324)	1450 (980)	-9.8 (8.4)	6.6 (6.2)	-46 (28)	10 (11)
	All	Net	-266 (235)	750 (820)	-13 (6.5)	-12 (10)	68 (58)	1.7 (4.8)

Tableau 1: variations saisonnières des flux diffusifs de sels nutritifs à l'interface eau-sédiment. (Extrait de Porubsky et al. (2014))

Par ailleurs les flux diffusifs sont plus sensibles à la lumière de par l'activité des phototrophes benthiques localisés à la surface du sédiment et agissant comme un filtre à l'égard des flux de sels nutritifs dirigés du sédiment vers la colonne d'eau.

Dans une autre étude, Billerbeck et al. (2006a) ont mesuré les flux d'eau advectifs et estimé leurs conséquences sur les échanges de sels nutritifs. Ils proposent le modèle général décrit Figure 6 dans lequel les cycles des marées induisent alternativement un drainage de l'eau interstitielle vers la colonne d'eau à marée basse et inversement à marée haute. Le drainage évacue les sels nutritifs produits dans le sédiment pendant la marée haute, par minéralisation de la matière organique, tandis que le retour de l'eau pélagique apporte à la fois l'oxygénation et la matière organique particulaire. Un nouveau cycle de minéralisation peut à nouveau commencer.

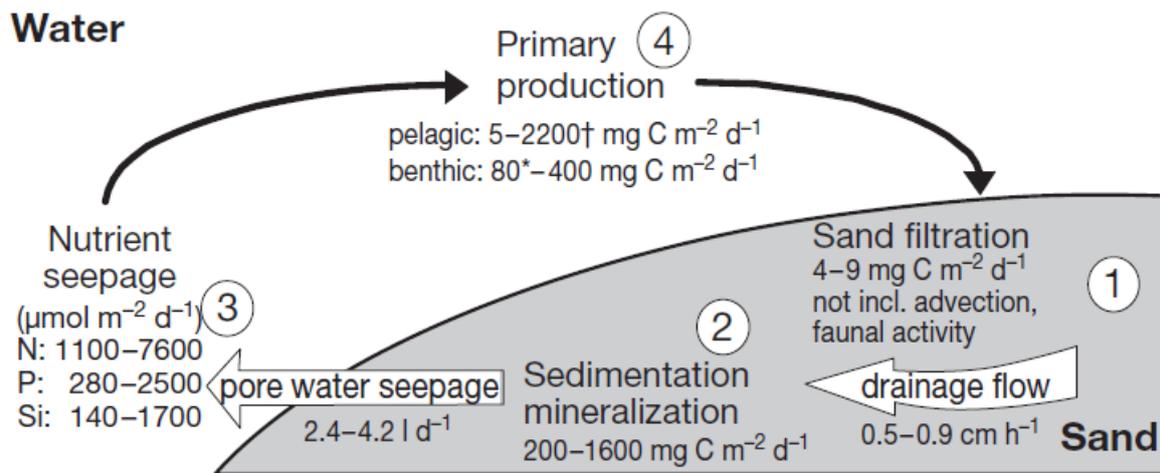


Figure 6 : Modélisation générale des flux d'eau et de sels nutritifs en zone côtière, d'après Billerbeck et al. (2006a)

Sur un site côtier à faibles teneurs en carbone organique dans les sédiments ($< 0.1\%$), Janssen et al. (2005) ont effectué des mesures de flux à trois stations présentant une granulométrie fine, moyenne et grossière. Ils listent les données suivantes pour les flux advectifs respectivement à chaque station :

- Ammonium : $79 (\pm 62) / 17 (\pm 46) / 3 (\pm 54)$ - $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{h}$
- Nitrate : $10 (\pm 24) / 21 (\pm 31) / 41 (\pm 37)$ - $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{h}$
- Phosphates : $3 (\pm 7) / 1 (\pm 2) / 1 (\pm 4)$ - $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{h}$

Une étude plus ancienne avait déjà souligné l'importance des vagues et des courants sur le fond dans la stimulation des flux de sels nutritifs (Asmus et al., 1998). En comparant des mesures effectuées par incubation de carottages, incubations *in situ* en cloches et incubations sous tunnel ou en cloches flexibles, les auteurs ont montré que les flux d'ammonium étaient plus intenses vers la colonne d'eau en présence d'agitation ou de courant induisant une advection.

Beck et al. (2008a) proposent un modèle qui considère les couches superficielles des sédiments en zone intertidale comme un « bio-réacteur ». La pression de l'onde de marée montante oblige l'eau interstitielle à percoler vers le haut de l'estran tandis qu'à marée basse l'écoulement s'effectue dans l'autre sens, éventuellement associé à celui de nappes souterraines. Ce brassage régulier apporte les réactifs nécessaires à la dégradation de la matière organique et permet la dispersion des produits recyclés (ammonium, nitrate, phosphate...), comme dans un réacteur en mode « fed batch », en semi-continu.

Une synthèse récente portant sur le cycle de l'azote dans les sédiments est présentée dans Capone (2008). Elle intègre les flux advectifs et diffusifs avec les conclusions suivantes pour l'advection :

- L'advection de l'eau dans les sédiments nécessite une porosité suffisante. Lorsque la perméabilité dépasse 10^{-12} m^2 , les flux advectifs sont au moins 2 fois plus importants que les flux diffusifs pour un même gradient de concentration (Huettel et al., 2003). Les sédiments sableux soumis aux courants et aux vagues présentent donc l'advection la plus intense.
- L'apport d'oxygène par ce processus est un élément clé pour la minéralisation de la matière organique sédimentaire et donc la régénération des sels nutritifs. La consommation d'oxygène

par le sédiment peut augmenter de près de 25% dans des sables de granulométrie moyenne, par rapport au même sédiment sans flux advectif.

- Le phénomène favorise aussi la conversion de l'ammonium en nitrites et nitrates. Toutefois, une compétition pour l'oxygène existe entre ce processus de nitrification et l'oxydation de la matière organique.
- En résumé, l'advection apporte matière organique et oxygène aux sédiments dont la richesse en microfaune, méiofaune et macrofaune va catalyser la minéralisation rapide de la fraction organique et régénérer les sels nutritifs utilisables par la production primaire. La productivité des sédiments sableux dans ce processus est assurée par les flux advectifs.

4.2.3 Paramètres clés

Les forces hydrodynamiques en présence sont :

- L'onde de marée
- La pression hydrostatique des nappes d'eau souterraines.
- L'oscillation des vagues

Les oscillations apportées par la houle génèrent localement des variations du niveau d'eau qui se traduisent par des augmentations de la pression hydrostatique. Des écoulements d'eau sont induits vers les zones de basses pressions. Il en résulte un pompage alternatif de l'eau interstitielle à la surface du sédiment et son mélange avec le bas de la colonne d'eau. Les éléments nutritifs accumulés sont alors libérés dans l'eau et une oxygénation du sédiment se produit (Figure 7). Le bilan est en faveur d'une dégradation rapide de la matière organique sédimentaire et d'un enrichissement rapide de la colonne d'eau en sels nutritifs.

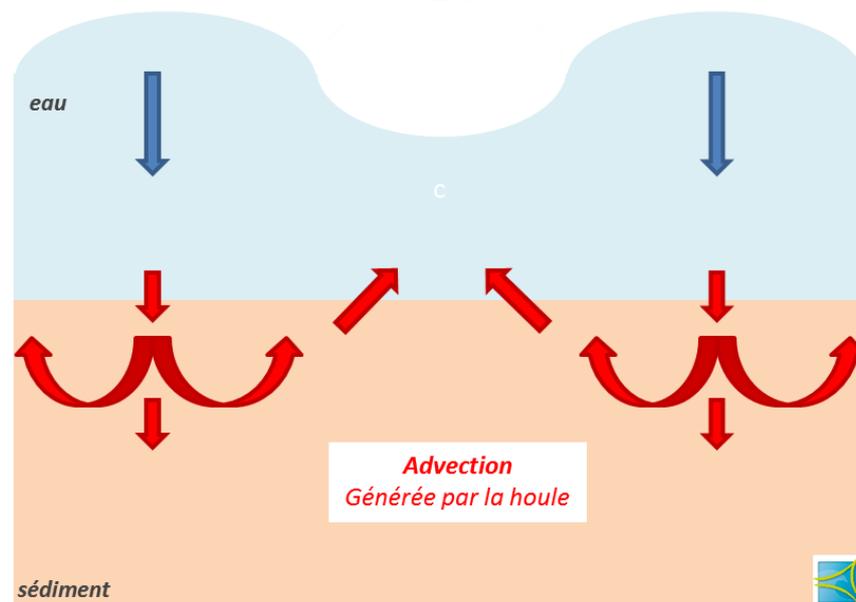


Figure 7 : La pression hydrostatique apportée par la houle (flèches bleues) entraîne des mouvements d'eau (flèches rouges) vers les zones de moindre pression. Il en résulte un pompage alternatif de l'eau en surface du sédiment.

L'effet des gradients de pression hydrostatiques s'observe aussi avec l'onde de marée, en particulier pendant le flux, la Figure 8 montre les mouvements d'eau moyens résultants qui sont dirigés globalement vers le haut de l'estran. Il apparaît que ce processus va concentrer progressivement les solutés présents à la surface du sédiment.

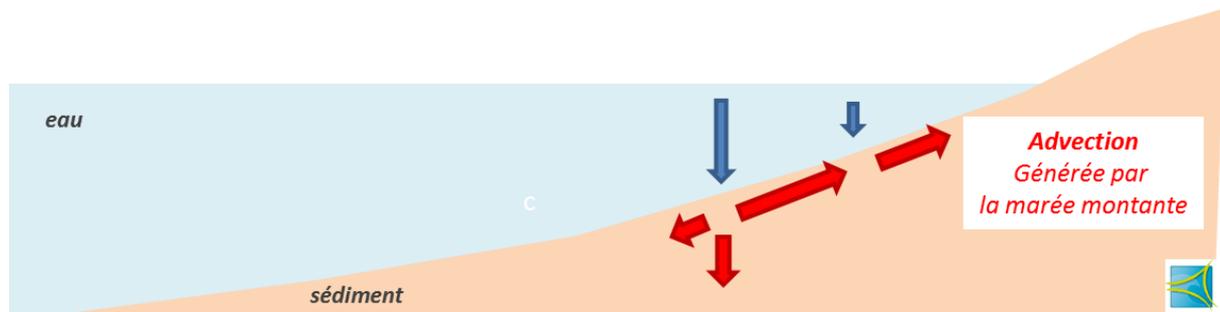


Figure 8 : l'onde de marée met en place un gradient de pression hydrostatique (flèches bleues) qui induit des écoulements d'eau (flèches rouges) vers les zones de basses pressions.

Le cycle de la marée induit des variations régulières en force et en direction des déplacements d'eau sédimentaire à l'échelle de plusieurs heures tandis que les vagues vont générer un pompage vers et depuis le sédiment sur une périodicité très courte, associé à une remise en suspension plus ou moins importante, en particulier le long du front de marée montante ou descendante.

Enfin, à marée basse, l'eau interstitielle sédimentaire va s'écouler vers le bas de l'estran, associée ou non aux écoulements des nappes d'eau souterraines, dont certaines peuvent être d'origine terrigène (Figure 9). Localement, des phénomènes de ressuyage peuvent également être observés à la surface des sédiments

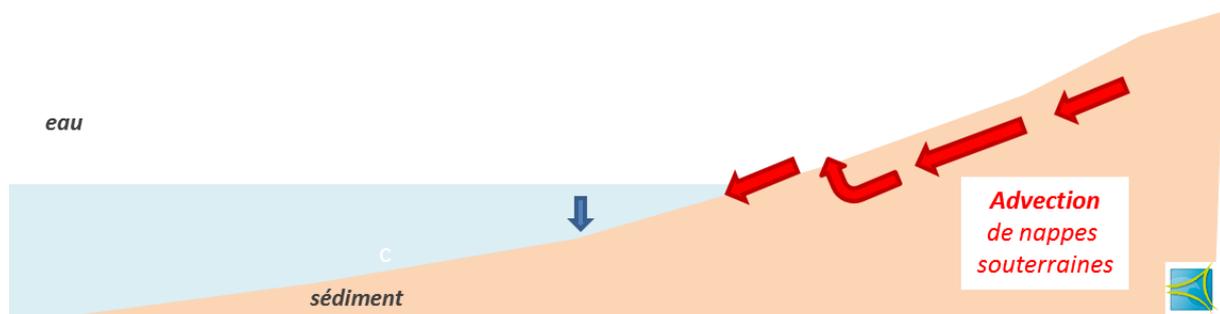


Figure 9 : Advection induite par l'accumulation de nappes d'eaux souterraines d'origine terrigène ou non.

L'influence de la macrofaune est un autre paramètre dont une composante entre dans la catégorie advection par la ventilation des tubes de vers et autres coquillages fouisseurs... Leur action de prédation vis-à-vis des particules organiques en suspension accélère aussi le transfert de la matière organique vers le sédiment et l'excrétion d'une partie de l'azote sous forme d'ammonium.

4.2.4 Données manquantes

Il n'existe pas, à notre connaissance, de données concernant les flux advectifs sur les sites à marées vertes français.

4.2.5 Perspectives

L'impact de l'advection sur le recyclage des sels nutritifs qui pourraient participer au développement d'une marée verte est inconnu. L'analyse de la littérature montre que ce phénomène accentue considérablement la productivité du sédiment pour dégrader la matière organique et régénérer les sels nutritifs.

Le nouvel éclairage apporté par ce processus est le transport horizontal de l'eau interstitielle selon l'onde de marée. Les algues en cours de dégradation sur une zone de l'estran vont générer des matières organiques dissoutes qui pénètrent dans les sédiments. Une partie peut être transportée vers d'autres zones éventuellement sans algues, augmentant ainsi la surface sur laquelle la dégradation de la matière organique peut s'effectuer. Les mêmes flux advectifs inversés par la marée, enrichissent la zone de départ en sels nutritifs régénérés (ammonium, nitrate...) à disposition immédiate des algues pour leur croissance. L'efficacité du bio-réacteur sédimentaire est alors nettement supérieure à celle d'un système statique sans advection.

Ces flux advectifs n'ayant jamais été estimés dans nos contextes de baies à « marées vertes » et la bibliographie ayant montré que ces flux pourraient être plus importants que les flux diffusifs, des campagnes de mesures de ces flux semblent indispensables.

4.3 Diffusion

Le deuxième mécanisme qui permet les échanges entre la colonne d'eau et le sédiment est associé à la diffusion des molécules dissoutes dans l'eau. Dans ce cas, il n'y a pas de déplacement d'eau, mais seulement un mouvement de solutés généré par le gradient de concentrations. Ces derniers diffusent du compartiment ayant les teneurs les plus élevées vers celui ayant les teneurs les plus faibles. La vitesse de migration est proportionnelle à l'intensité du gradient, modulée par la capacité de diffusion des solutés dans le milieu (taille de molécule, porosité du milieu, agitation).

Ce phénomène s'applique à tous les composés dissous. Il est décrit par les lois de Fick qui s'expriment sous la forme suivante dans 1 dimension :

$$F = - \frac{D dC}{dz}$$

Où D est le coefficient de diffusion du soluté dans le milieu, dC/dz le gradient de concentration du soluté de part et d'autre d'une surface et F est le flux de soluté au travers de cette surface.

Le flux entraîne une modification du gradient de concentration qui aboutit, à terme, à un équilibre entre les compartiments et l'absence de flux. La production continue du soluté ou sa dilution dans le compartiment récepteur, maintiennent le gradient et donc le flux.

A l'origine de la production d'azote et de phosphore inorganique dans les sédiments, se trouve le mécanisme de dégradation des substances organiques. L'étude des processus de minéralisation de la matière organique se déposant à la surface des sédiments a débuté par les mesures des différents produits régénérés dans l'eau interstitielle. Les premières investigations ont été menées par S. J. Murray et R. Iroine en 1895 qui ont extrait l'eau interstitielle d'une vase des côtes écossaises, à l'aide

d'une presse. Ils y observèrent une composition chimique similaire à celle de l'eau de mer avec cependant quelques différences, essentiellement dans les concentrations en oxygène et en sulfates.

Dans les années 1920, la chlorinité de l'eau interstitielle des sédiments côtiers a été étudiée par les biologistes britanniques. Les propriétés chimiques de l'eau interstitielle des sédiments récents ont été déterminées par les géochimistes océanographes et limnologues soviétiques dans les années 1930, parmi eux Vinogradov en 1939. La mise au point du carottier à piston par Kullenberg, entre 1944 et 1947 a facilité l'étude des sédiments océaniques. L'investigation s'est alors étendue aux océans Atlantique, Pacifique et Indien. A cette époque, l'eau interstitielle était souvent étudiée du point de vue géochimique, en particulier par la chlorinité. C'est aux USA dans les années 1950 que Rittenberg et al. (1955) ont étudié les cycles biogéochimiques et la régénération des sels nutritifs dans les sédiments du bassin de Caroline du sud. Ces études ont été suivies dans les années 1970 par l'analyse des gaz (CH₄, CO₂, NH₃) dissous dans l'eau interstitielle.

Il est maintenant reconnu que les échanges entre le sédiment et la colonne d'eau sont un des paramètres clés des écosystèmes côtiers dans les cycles de l'azote et du phosphore. Par exemple, la minéralisation sédimentaire de la matière organique particulaire résultant de la production à la fois pélagique, benthique et des apports terrigènes, conduit à la formation d'azote et de phosphore inorganiques dissous qui peuvent ensuite être transférés vers la colonne d'eau. Ces apports en sels nutritifs par les sédiments supportent une partie de la production primaire dans les écosystèmes côtiers (Anderson et al., 2003; Cowan & Boynton, 1996; Harrison, 1980; Capone et al., 1992; Rowe et al., 1975).

Cependant, plusieurs mécanismes peuvent réduire le transfert des sels nutritifs vers la colonne d'eau. Une partie peut être adsorbée sur les particules par échanges d'ions (Burdige, 2006; Capone, 2008). C'est le cas des phosphates, en particulier. Ce phénomène est réversible, il dépend essentiellement des conditions redox du milieu, du pH et de la salinité (Rosenfeld, 1979). Dans le cas de l'azote, l'ammonium est le premier composé inorganique issu de la minéralisation de la matière organique. Il peut être oxydé en nitrites et nitrates par les bactéries nitrifiantes présentes dans les sédiments (Capone et al., 1992; Mortimer et al., 2004; Thamdrup & Fleischer, 1998). Il peut aussi être oxydé en azote gazeux (N₂) par un mécanisme anaérobie bactérien (Dalsgaard & Thamdrup, 2002; Engström et al., 2005; Risgaard-Petersen et al., 2004). Enfin, la production primaire benthique, localisée principalement à la surface des sédiments, peut aussi utiliser une fraction importante des sels nutritifs sédimentaires et réduire ainsi leur transfert vers la colonne d'eau (Anderson et al., 2003; Bartoli et al., 2003; Eyre & Ferguson, 2005; Lomstein et al., 1998; Anderson et al., 2003; McGlathery et al., 2001; Sundback et al., 2000; Veuger et al., 2007).

Ces mécanismes agissent comme des filtres qui vont moduler les proportions et les intensités des molécules transférées du sédiment vers la colonne d'eau. Si leurs teneurs sédimentaires ne sont pas suffisantes pour supporter l'activité biologique benthique, les sels nutritifs présents dans la colonne d'eau vont être utilisés, générant des flux dirigés vers les sédiments (Capone, 2008). Par exemple, le phytobenthos en présence de lumière va consommer des quantités importantes d'ammonium qui proviendront du sédiment, mais aussi de la colonne d'eau, générant ainsi un flux net dirigé de la colonne d'eau vers le sédiment dans les expériences d'incubation (Veuger et al., 2007; Capone, 2008).

4.3.1 Méthodologies de mesure

Plusieurs approches techniques sont utilisées pour mesurer les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment:

- Calcul des flux par les lois de diffusion (Berner, 1977; Vanderborght et al., 1977) à partir des gradients de concentration en sels nutritifs entre la colonne d'eau et le sédiment.
 - Cette approche ne présente qu'une partie des phénomènes entrant en jeu. Les limitations principales en sont la variabilité importante, à la fois verticale et horizontale, des concentrations sédimentaires en fonction du temps et de l'activité de la macrofaune benthique (Blackburn & Sørensen, 1988). Les flux calculés s'écartent souvent significativement des flux réels. Cette méthode est donc utilisée en complément des autres pour tenter d'expliquer les mécanismes, par exemple en soulignant l'importance des processus biotiques.

- Incubation au laboratoire des carottages prélevés sur site (Figure 10). Cette méthodologie a été très explorée par de nombreux auteurs car elle permet de tester les réactions du système aux conditions du milieu : température, lumière, oxygénation, inhibiteurs de certaines réactions... (Blackburn et al., 1988; Seitzinger, 1987; Lerat, 1990; Lerat et al., 1990):
 - C'est probablement l'approche la plus fréquente.
 - Les flux sont mesurés dans la colonne d'eau superficielle par suivi des concentrations en fonction du temps. Bien que seuls les points de mesure initiaux et finaux suffisent au calcul du flux, la cinétique temporelle présente aussi son intérêt pour mettre en évidence ses variations éventuelles à court terme.
 - Sauf expérience particulière, il est important de conserver une température identique à celle du milieu, de même pour l'apport de lumière en quantité et en qualité.
 - L'analyse des teneurs sédimentaires est indispensable à l'étude afin de discuter les mécanismes en jeu. Trois approches techniques sont utilisées
 - Par sondes spécifiques : O₂, redox, nitrates, sulfures, ... pouvant être des microsondes permettant des mesures sur quelques millimètres.
 - Par extraction de l'eau interstitielle (pressage, centrifugation). Les volumes obtenus étant faibles, les analyses à effectuer doivent être limitées.
 - Par remise en suspension du sédiment dans un volume de liquide. Cette méthode permet de mesurer la partie facilement échangeable des sels nutritifs avec la colonne d'eau, en particulier par remise en suspension. La composition du liquide est variable suivant les auteurs. Il s'agit rarement d'eau douce. Des solutions de KCl ont été utilisées, mais le plus courant est d'utiliser, soit une eau de mer pauvre en sels nutritifs, soit une eau de mer artificielle formulée avec NaCl. Ensuite, les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation.
 - Une des limitations souvent mise en avant est l'altération de la structure sédimentaire par le prélèvement des carottages et la remise en suspension partielle du sédiment dans la colonne d'eau surnageante (Viollier et al., 2003)



Figure 10 : Illustration de carottes incubées en laboratoire (@S.Teissier)

- Les incubations d'enceintes *in situ* ont pour objectif de se rapprocher le plus de la réalité terrain en isolant temporairement un volume d'eau au-dessus du sédiment pour évaluer le flux à partir des variations de concentrations des solutés présents (Figure 11).
 - Elle est réservée aux zones facilement accessibles en plongée et aux périodes immergées en zones intertidales (Boucher & Clavier, 1990; Boucher et al., 1994; Clavier et al., 2005).



Figure 11 : Illustration de chambres benthiques in situ (@S.Teissier)

Ces techniques par incubation de carottages ou enceintes *in situ* permettent d'obtenir des flux nets de sels nutritifs entre la colonne d'eau et le sédiment qui intègrent des mécanismes à la fois contributifs, relargage du sédiment, et consommateurs, par les productions primaires pélagiques et benthiques, par exemple. En jouant sur les incubations à la lumière et à l'obscurité, certains auteurs différencient les flux associés à la production primaire de ceux résultant de la diffusion physico-chimique (Capone, 2008). Toutefois, la distinction n'est pas aussi immédiate, car les bactéries benthiques peuvent utiliser les sels nutritifs, lors du couplage nitrification/dénitrification par exemple, ainsi que le

microphytobenthos par respiration résiduelle à l'obscurité (Evrard et al., 2008). L'approche par enceintes *in situ* a évolué vers la mise au point de « mésocosmes » dans lesquels l'environnement est reproduit sur le long terme. En général de grandes tailles, ces systèmes artificiels permettent de tester des conditions sous contrôle, par exemple dans l'étude de vanRaaphorst & Kloosterhuis (1994) ou plus récemment dans les études de Bowen et al. (2014) ou de Jones et al. (2015). La principale limitation de cette approche est de déterminer la représentativité du modèle par rapport à l'écosystème de départ, en particulier dans un régime intertidal.

Afin de mettre en évidence les mécanismes fins qui impactent les flux, des approches utilisant des traceurs ont été mises au point. Pour l'azote, l'isotope stable ^{15}N est intégré en proportions connues supérieures aux ratios naturels dans les molécules d'ammonium, de nitrite ou de nitrate. Initiée par Dugdale & Goering (1967), elle a ensuite été très utilisée dans les études de métabolismes bactériens, puis dans celles de la production primaire phytoplanctonique associée à la régénération de la matière organique dans la colonne d'eau (Glibert et al., 1982). Quelques études sur la régénération de l'azote par les sédiments utilisent cette approche (Blackburn, 1979; Anderson et al., 1997), soit par ajout de $^{15}\text{NH}_4^+$ dans le sédiment ou dans la colonne d'eau et suivi de son évolution (Jochem, F. J. et al., 2004), soit par mesure de son intégration dans la matière organique (Iizumi et al., 1982). Il est ainsi possible de différencier les contributions bactériennes de celles du phytobenthos sur la capture des sels nutritifs (Cook et al., 2007; Evrard et al., 2008; Veuger et al., 2005), ou d'évaluer l'effet des macroalgues et des plantes marines sur ces flux (Dudley, B. J. et al., 2001; Lepoint et al., 2004; Vonk et al., 2008).

- Les méthodes par dilution isotopique s'appliquent aux expériences en carottage ou en enceintes. Elles remplacent la simple mesure de variation de concentration par une mesure de traceurs qui permet de suivre un pool de solutés marqué.
 - Les techniques s'appliquent facilement à l'azote par utilisation de l'isotope stable non radioactif ^{15}N . Elle devient plus complexe pour l'évaluation des mécanismes conduisant à des formes gazeuses de l'azote.
 - Les cycles du phosphore sont peu étudiés, du fait de la radioactivité du traceur potentiel ^{32}P , mais des mesures pourraient être envisagées en laboratoire ou en mésocosmes fermés.
- Les méthodes par blocage de mécanismes biologiques sont très utilisées en milieu aquatique.
 - Par exemple l'acétylène est utilisé pour bloquer la dénitrification.
 - Cette approche est peu utilisée en milieu marin

Les résultats de l'ensemble de ces études montrent clairement que des flux simultanés de sens opposés sont fréquents à l'interface eau-sédiment. Dans une publication récente L'helguen et al. (2014) montrent une diffusion de l'ammonium à partir du sédiment vers la colonne d'eau à hauteur de 6 à 13 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{h}$ à trois stations avec des réplifications d'essais. Simultanément, aux mêmes stations, des flux d'ammonium de 30 à 50 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{h}$ dirigés de la colonne d'eau vers les sédiments sont observés. Les flux nets qui en résultent sont donc dans le sens colonne d'eau-sédiment. L'ammonium est incorporé dans la biomasse du phytobenthos.

4.3.2 Données

Il existe peu de publications qui passent en revue les données des travaux sur les flux à l'interface eau-sédiment. Nous présentons ci-dessous dans le Tableau 2 une synthèse proposée dans l'ouvrage de Capone (2008) dont les données sont issues de la publication faite par Bailey (2005) à partir d'études dont les plus récentes sont de 2003, 2004. Ce sont 48 sites et 52 publications dont les données ont été extraites. Les critères de sélections étaient les suivants : mesures réelles des flux (pas par calcul), expériences menées à l'obscurité par approche *in situ* (chambres benthiques) ou par incubation de carottages. Les sites se répartissent au niveau international, avec en majorité des zones côtières et estuariennes aux USA (Tableau 3). Ils intègrent à la fois des sédiments vaseux ou sableux avec différentes sources de matière organique. Les stations de mesure se localisent principalement dans la zone intertidale et infralittorale. Les natures exactes des sédiments et des conditions environnementales de chaque site, n'ont pas été relevées dans la base de données constituée lors de la revue bibliographique de Capone (2008)

Tableau 2 : Synthèse des données concernant les flux ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$) à l'interface eau-sédiment dans 48 écosystèmes côtiers. Toutes les mesures ont été sélectionnées pour des conditions expérimentales à l'obscurité avec des sédiments aphotiques afin de minimiser l'influence de la production primaire benthique (Capone, 2008; Bailey, 2005).

Paramètre	Minimum	Maximum	Moyenne	Médiane	Nb de valeurs
NH_4^+	-83	2 700	125	42	641
PO_4^{3-}	-231	900	22	4	506
O_2	0	-18 229	-1 302	-781	554
N/P	0	193	13	8	369
O/N	0	1 450	63	24	413

Tableau 3 : Liste des sites dont les données ont été utilisées par (Bailey, 2005). L'absence de pays indique un site localisé aux USA.

Mobile Bay, AL	Long Island Sound, NY
Fourleague Bay, LA	Tomales Bay, CA
South San Francisco Bay, CA	Narragansett Bay, RI
Pamlico Sound, NC	Danish Waters, Denmark
Humber Estuary, UK	Upper Chesapeake Bay, USA
Buzzards Bay, MA	Middle Chesapeake Bay, USA
Parker River-Plum Is. Sound, M	Lower Chesapeake Bay, USA
GA Bight Estuarine Plume, GA	Waquoit Bay, MA
Great Ouse Estuary, UK	Bay of Cadiz, Spain
Albufera of Majorca, Spain	Narragansett Bay, RI
Loch Thurnaig (Ewe), Scotlanc	Ochlockonee Bay, FL
South San Francisco Bay, CA	Gulf of Mexico, TX
Buzzards Bay, MA	Galveston Bay, TX
Boston Harbor, MA	York River, VA
Cape Lookout Bight, NC	Nueces Estuary, TX
Washington State Shelf, WA	Guadalupe Estuary, TX
California Coast, CA	La Jolla Bight, CA
Kiel Bight, Baltic Sea, Europe	Georgia Bight, GA
Gullmar Fjord, Sweden	Potomac River, MD
Elkhorn Slough, CA	Great Bay, NH
Svalbard Fjords, Norway	Lagoon, New Caledonia
Baltic Sea, Sweden	Lendrup Strand, Denmark
Choptank River, MD	Black Sea, Europe
Castle Harbor, Bermuda	Louisiana Shelf, LA
Neuse River Estuary, NC	Potter Pond, RI
Black Sea, Danube/Dniestr, Europe	
Cherrystone Inlet, VA	
Aarhus Bight, Denmark	
Hiroshima Bay, Japan	

Le nombre de données permet d'appliquer quelques calculs statistiques qui précisent les variations des valeurs. Les flux d'ammonium varient de -83 à 2 700 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$, pour l'ensemble des études. Toutefois la plus grande partie des valeurs se situe entre 0 et 100 (Figure 12), il y a peu de données négatives et rarement au-dessus de 600.

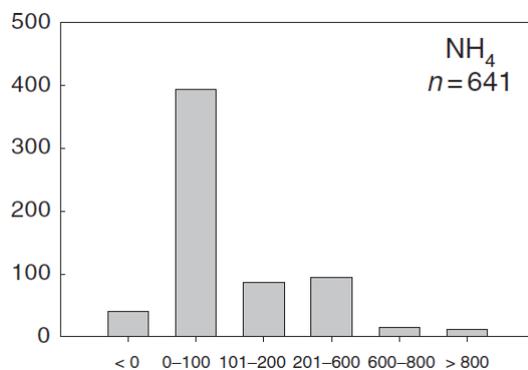


Figure 12 : Diagramme de fréquence pour les 641 données de flux d'ammonium à l'interface eau-sédiment, exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$. Voir légende Tableau 2.

Pour les phosphates, les flux varient de -231 à 900 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ avec un maximum de fréquence entre 0 et 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$. Les valeurs négatives et celles supérieures à 10 sont peu fréquentes (Figure 13).

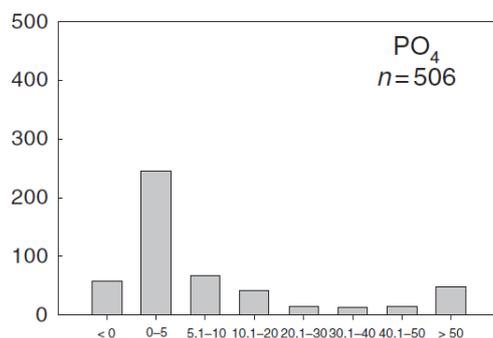


Figure 13 : Diagramme de fréquence pour les 506 données de flux de phosphate à l'interface eau-sédiment, exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$. Voir légende Tableau 2.

Dans les écosystèmes côtiers, les variations spatiales de température, salinité et profondeur sont importantes. A partir des données présentées ci-dessus, il apparaît que les flux d'ammonium les plus élevés sont observés dans les parties à dominante marine où la salinité dépasse 20, alors que les flux de phosphates sont les plus intenses dans la gamme de salinité 5 à 10. La consommation d'oxygène par les sédiments est maximale dans les mêmes zones que celles des flux d'ammonium (Figure 14).

Il est communément admis que les zones en amont des estuaires sont plus riches en matière organique et en ammonium avec des sédiments à granulométrie fine. Les flux d'ammonium devraient y être les plus élevés. L'analyse statistique des données de flux ne confirme pas cette hypothèse. Les valeurs maximales sont observées entre 5 et 10 m à la fois pour l'ammonium et pour les phosphates, principalement avec des sédiments de type sableux. La consommation d'oxygène suit aussi cette tendance. Les valeurs de flux pour des profondeurs > 10 m sont toutes inférieures à celles en amont (< 5 m), avec une diminution progressive vers 50 et > 50 m (Figure 14). A noter que les valeurs données

par l'auteur de la revue bibliographique correspondent à des profondeurs (depth) pour chaque site, qui se réfèrent probablement au zéro des cartes marines du pays, même si cela n'est pas précisé.

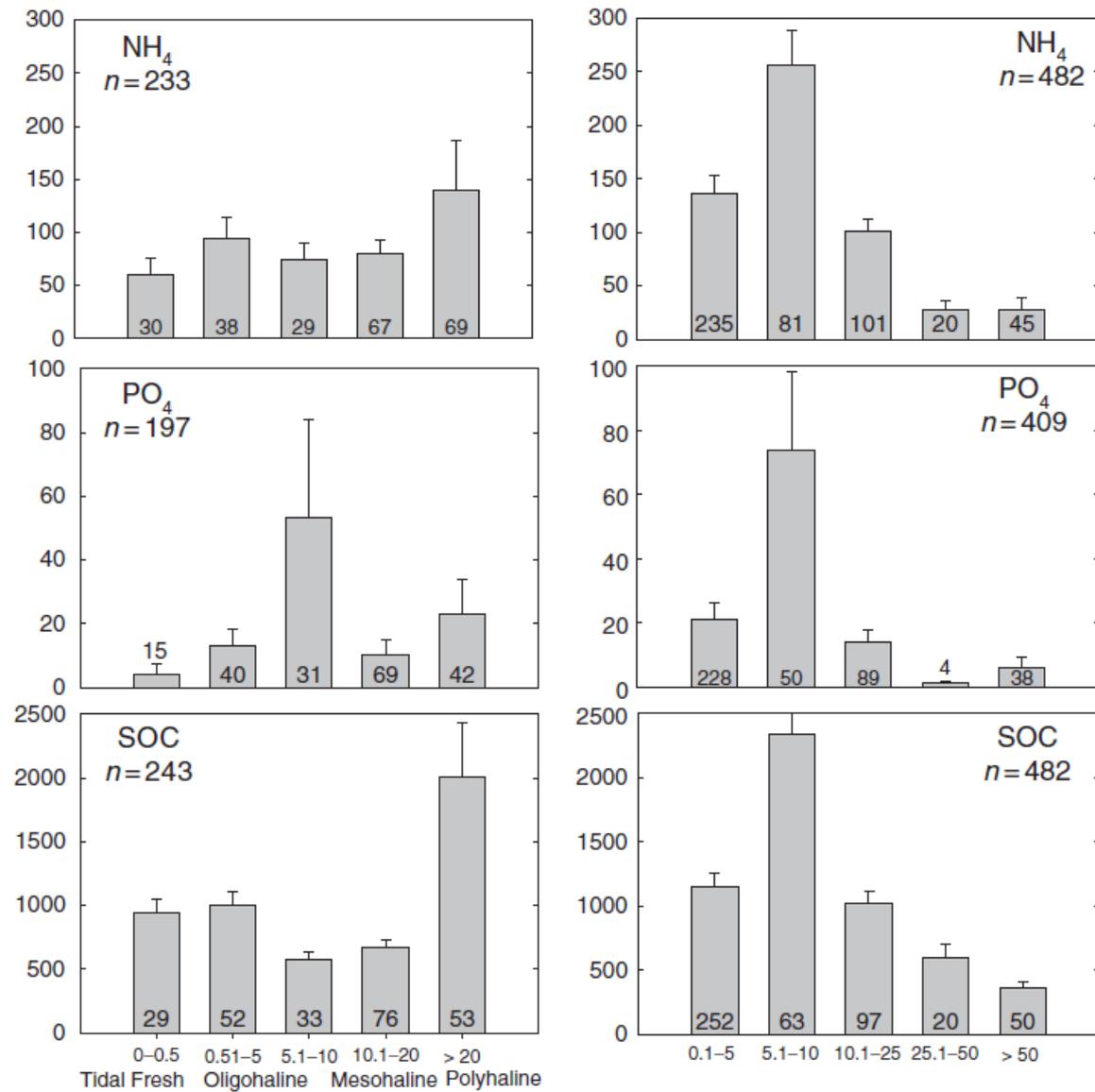


Figure 14 : synthèse des flux d'ammonium, de phosphate et de consommation d'oxygène sédimentaire (SOC), exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$, en fonction de la salinité (à gauche) ou de la profondeur (à droite), d'après Capone (2008).

Une partie des mécanismes qui entrent en jeu dans les cycles de l'azote et du phosphore sont bactériens. Ils sont donc sensibles à la température du milieu. Toujours avec le même jeu de données sur les flux, Capone (2008) montre que les valeurs maximales sont observées aux températures élevées $>20^\circ\text{C}$. Elles diminuent ensuite graduellement jusqu'à 0°C . Les flux d'ammonium sont particulièrement sensibles à ce paramètre car les valeurs moyennes entre 10 et 20°C sont deux fois plus faibles que celles pour une température $>20^\circ\text{C}$ (Figure 15).

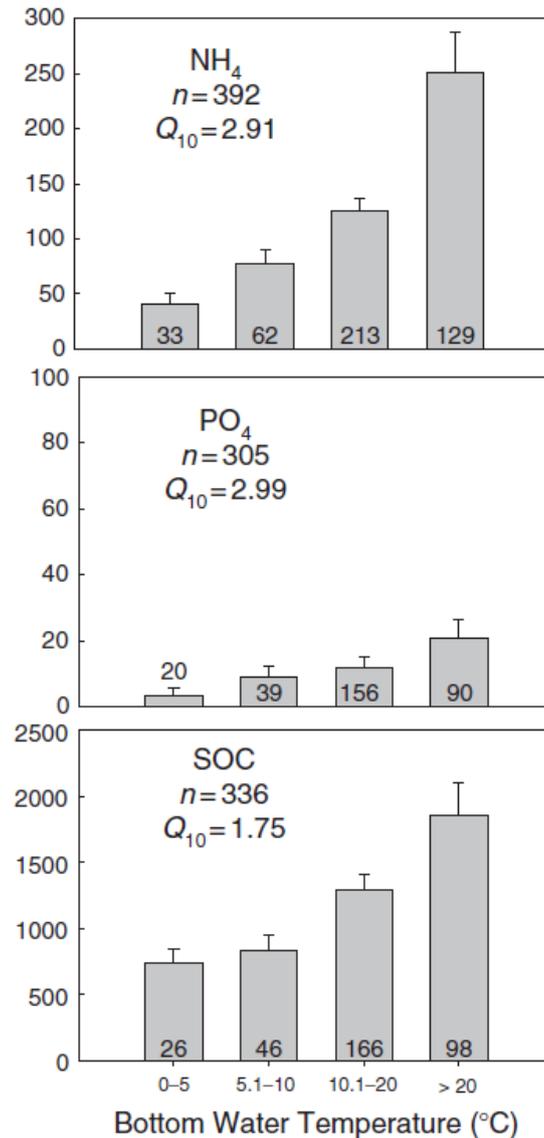


Figure 15 : synthèse des flux d'ammonium, de phosphate et de consommation d'oxygène (SOC), exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$, en fonction de la température de l'eau, d'après Capone (2008)

A partir de ces analyses sur un grand jeu de données, les auteurs avancent les hypothèses mécanistiques suivantes quant aux variations spatiales des flux des sels nutritifs :

- Les substances organiques d'origine terrigène se dégradent moins facilement que les biomasses phytoplanctonique ou phytobenthique qui constituent une matière organique plus labile.
- La dégradation de cette matière organique produit initialement de l'ammonium. Il en résulte des flux d'ammonium qui sont plus intenses dans les zones marines des estuaires, à faible profondeur et aux périodes de température les plus élevées.
- Les phosphates sont plus sensibles aux phénomènes physico-chimiques de complexation et d'adsorption. Dans les sédiments, ils se présentent sous formes libre ou liés au fer et à l'aluminium. Les proportions dépendent de l'importance de la fraction fine des sédiments <63 μm (Andrieux-Loyer & Aminot, 2001). D'autres formes liées au calcium sont aussi présentes mais les teneurs ne sont pas corrélées aux concentrations de Ca, ni à la nature

granulométrique des sédiments (Andrieux-Loyer & Aminot, 2001; Andrieux-Loyer, 1997). Ces formes sont sensibles à la salinité et au potentiel redox. Dans les données présentées par Capone (2008), les flux de phosphates sont maximaux pour des salinités entre 5 et 10 g/L, qui correspondent à une plus grande disponibilité des phosphates libres. La diminution de la fraction fine des sédiments réduit aussi la part des complexes avec le Fe et Al.

- L'influence des flux sur la colonne d'eau est significative à faible profondeur, 0 – 10 m. D'une part les flux nets à l'obscurité sont maximaux entre 5 et 10 m, d'autre part, les flux entre 0 et 5 m, bien que plus faibles, impactent plus rapidement la colonne d'eau de faible épaisseur. Au-delà de 10 m, les flux sont plus faibles et la dilution dans la colonne d'eau beaucoup plus importante.
- Les tendances présentées dans ces travaux représentent un large volume de données. Toutefois, certaines conditions locales particulières peuvent parfois moduler la portée de ces observations.

Les études des flux à l'interface eau-sédiment menées sur les sites bretons à marées vertes sont peu nombreuses. Il n'existe pas, à notre connaissance, sur les grandes baies sableuses telles que la baie de Lannion ou la baie de Douarnenez. Toutefois, une étude de Monbet et al. (1991) présente des mesures de flux de nutriments effectuées à sept reprises durant l'année 1989 en trois points dans la baie de Saint-Brieuc en chambre benthique. Les flux de nitrates sont en moyenne de $110 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (variant de 15,8 à $225,8 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) alors que les flux de phosphates varient entre 4,6 et $18 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (entre avril et novembre). Le flux de phosphates mesuré en février s'est démarqué de la tendance du reste de l'année avec une valeur supérieure à $40 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

Dans une étude spécifique récente d'Azandégbé et al. (2012) (étude de l'influence de l'ostréiculture sur la biochimie et la structure des communautés bactériennes à l'interface eau sédiment), des flux sédimentaires de nutriments ont été mesurés dans l'Aber Benoît et dans la rivière d'Auray. Les valeurs retenues dans le cadre du présent rapport ne concernent que les stations dites de références (c'est-à-dire sans influence des huîtres). Des prélèvements de sédiments par carottage ont été effectués 1 fois par mois entre juin et septembre 2007 et entre mars et juin 2008. Pour l'Aber Benoît, les flux de nitrates ont toujours été négatifs et ont varié de -60 à $-28 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ tandis que dans la rivière d'Auray, les flux de nitrates étaient compris entre -74 et $2 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Concernant le flux d'orthophosphates, il est resté faible quels que soient la saison et le site avec une variation comprise entre 0 et $2 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour l'Aber Benoît et entre 1 et $6 \mu\text{moles.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour la Rivière d'Auray.

Une étude a également été menée en baie de Morlaix avec des mesures datant de 1985. Elles sont présentées dans Lerat (1990) et Lerat et al. (1990). Dans cette étude sont présentés à la fois les **flux mesurés** à partir de l'incubation de carottes sédimentaires et les **flux calculés** à partir des concentrations en sels nutritifs présents dans l'eau interstitielle du sédiment. Un extrait de ces valeurs mesurées et calculées est donné dans les tableaux ci-dessous (Tableau 4, Tableau 5 et Tableau 6). Les flux mesurés et les flux calculés peuvent montrer de grandes disparités en termes d'ordre de grandeur et de direction du flux. Ces différences ont été également constatées dans le cadre de plusieurs études comme mentionné dans les travaux de Auby et al. (1994) où les flux mesurés en cloche sont différents de ceux obtenus par calcul à partir des concentrations en sels nutritifs de l'eau interstitielle. Les mesures in situ sont soumises à l'activité biologique des organismes présents (que ce soit en cloche ou dans les carottes sédimentaires). Cette activité n'est pas prise en compte lorsque les flux sont calculés.

Tableau 4 : Flux à l'interface eau sédiment mesurés et calculés à la station 1 (Cale du Passeur) en Baie de Morlaix. Hauteur d'eau moyenne 1 m, zone intertidale amont exondée à chaque marée, sédiment vaseux. Les flux sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ (Lerat, 1990).

DATE	Lat	Long	Flux mesurés (carottes)				Flux calculés (eau interstitielle)		
			NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
07/02/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	20	106	2	-5	1 833	-938	65
26/03/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	79	-120	3	-3			
30/04/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	291	-533	16	-10		-2 656	-238
12/06/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	1720	262			7 500	-833	484
24/07/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	1	-52	4	0	2 500	-260	290
12/09/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	16	-110	0	-18	1 500	-677	452
14/11/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	55	-5	0	2	583	-104	-32
10/12/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	1	-48	13	2	500	-625	-32
19/12/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	1	112	9	-40	667	-938	-129
07/01/1986	48°38'54 N	3°57'11 O	-24	-8	-4	-48	1 500	-1 510	48

Tableau 5 : Flux à l'interface eau sédiment mesurés et calculés à la station 2 (Parcs à huitres) en Baie de Morlaix. Hauteur d'eau moyenne 3.3 m, zone médiolittorale exondée par coefficient > 90, sédiment sablo-vaseux. Les flux sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ (Lerat, 1990).

DATE	Lat	Long	Flux mesurés (carottes)				Flux calculés (eau interstitielle)		
			NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
05/02/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	-25	0	0	-33	9	-19	4
20/03/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	48	-16	3	5	18	-10	8
25/04/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	19	94	2	26	40	-7	10
04/06/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	-8	4	-1	-2	39	0	8
11/07/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	21	1	1	2	21	-2	12
10/09/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	-10	-9	-1	1	31	0	0
29/10/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	-4	5	3	2	45	-7	16
05/12/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	4	4	9	-32	36	0	2
17/12/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	-10	19	-1	-4	18	19	6
16/01/1986	48°40'58 N	3°56'48 O	-11	17	-11	-11	18	-7	4

Tableau 6 : Flux à l'interface eau sédiment mesurés et calculés à la station 3 (Pointe de Blosson) en Baie de Morlaix. Hauteur d'eau moyenne 13.8 m, zone infralittorale, sédiment sableux. Les flux sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ (Lerat, 1990).

DATE	Lat	Long	Flux mesurés (carottes)				Flux calculés (eau interstitielle)		
			NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
01/02/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	-2	25	-2	-2	10	2	4
14/03/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	33	56	-1	88	2	0	0
05/05/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	2	0	2	5	4	2	4
06/06/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	-6	18	5	3	4	7	2
10/07/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	4	13	1	11	6	5	8
18/09/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	22	30	0	6	2	5	6
23/10/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	-20	33	0	-1	10	2	18
26/11/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	-4	-42	-11	0	10	0	10
12/12/1985	48°43'57 N	3°58'5 O	0	-27	-2	-16	13	7	2
21/01/1986	48°43'57 N	3°58'5 O	-6	-15	1	1	5	0	0

Une étude est aussi disponible sur un autre site en baie de Morlaix comparé à des sites en rade de Brest (Douchement, 1987). Les teneurs en sels nutritifs ont été mesurées dans l'eau interstitielle du sédiment après centrifugation sous atmosphère inerte. Les **flux** diffusifs ont été **calculés** à partir des gradients de concentration. Ils sont présentés ci-dessous. Nous avons retenu la station de mesure en baie de Morlaix, au lieu-dit « les pierres noires » qui est proche géographiquement et a des caractéristiques marines très semblables à la station 3 (pointe de Blosson) de l'étude faite par Lerat (1990). Les campagnes de mesure se sont déroulées la même année en 1985/1986. Les stations 1 et 2 de Lerat (1990) sont comparées au point de mesure du pont de Terenez dans l'estuaire de l'Aulne et au lieu-dit « le Fret » en rade de Brest (Douchement, 1987).

Les protocoles opératoires sont très différents en ce qui concerne les analyses sédimentaires. Les flux à l'interface eau-sédiment sont uniquement calculés chez Douchement (1987). Ils sont mesurés et calculés chez Lerat (1990).

Malgré les différences de protocole entre les deux études, les flux calculés à partir des gradients de concentrations dans l'eau interstitielle sédimentaire sont très similaires entre la station des « pierres noires » (Douchement, 1987) et la station 3 de (Lerat, 1990) (Tableau 7), sauf pour les phosphates dont les flux sont plus élevés dans l'étude de Lerat (1990).

Tableau 7: Flux à l'interface eau sédiment calculés à partir des gradients de concentrations dans l'eau interstitielle des sédiments prélevés par carottage au lieu-dit des « pierres noires » en baie de Morlaix (tableau de gauche). Les flux sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ (Douchement, 1987). A droite, les flux calculés de Lerat (1990) obtenus à la station 3 sont rappelés.

DATE	Lat	Long	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
28/02/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	8	8	0.2
30/04/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	4	5	0.3
13/05/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	8	6	0.5
28/05/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	7	7	0.3
10/06/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	9	6	0.6
09/07/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	7	7	0.7
26/08/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	13	7	0.4
09/09/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	11	5	0.5
23/09/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	14	4	0.4
07/10/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	12	5	0.3
06/11/1985	48°42'27 N	3°55'11 O	13	5	0.3
05/02/1986	48°42'27 N	3°55'11 O	7	4	0.2
18/03/1986	48°42'27 N	3°55'11 O	3	4	0.1

DATE	Lat	Long	Flux calculés (eau interstitielle)		
			NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
01/02/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	10	2	4
14/03/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	2	0	0
05/05/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	4	2	4
06/06/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	4	7	2
10/07/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	6	5	8
18/09/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	2	5	6
23/10/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	10	2	18
26/11/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	10	0	10
12/12/1985	48°43'57 N	3°58'50 O	13	7	2
21/01/1986	48°43'57 N	3°58'50 O	5	0	0

La station « Le Fret » de Douchement (1987) présente des caractéristiques proches de celles de la station 2 (parc à huitres) de l'étude Lerat (1990). Les valeurs de flux calculés sont du même ordre de grandeur (Tableau 8).

Tableau 8: Flux à l'interface eau sédiment calculés à partir des gradients de concentrations dans l'eau interstitielle des sédiments prélevés par carottage au lieu-dit «Le Fret » en rade de Brest (tableau de gauche). Les flux sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ (Douchement, 1987). A droite, les flux calculés de Lerat (1990) obtenus à la station 2 sont rappelés

DATE	Lat	Long	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
01/03/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	25	-12	2
16/04/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	30	-6	1
29/04/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	31	-4	2
14/05/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	23	-2	2
12/06/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	29	0	2
01/07/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	46	0	4
28/08/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	52	0	
25/09/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	44	-1	4
08/10/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	57	1	2
07/11/1985	48°18'06 N	4°29'12 O	40	-2	4
03/02/1986	48°18'06 N	4°29'12 O	26	-9	2
14/04/1986	48°18'06 N	4°29'12 O	27	-8	
17/04/1986	48°18'06 N	4°29'12 O	22	-8	1
18/04/1986	48°18'06 N	4°29'12 O	20	-7	1
23/04/1986	48°18'06 N	4°29'12 O	25	-8	3

DATE	Lat	Long	Flux calculés (eau interstitielle)		
			NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
05/02/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	9	-19	4
20/03/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	18	-10	8
25/04/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	40	-7	10
04/06/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	39	0	8
11/07/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	21	-2	12
10/09/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	31	0	0
29/10/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	45	-7	16
05/12/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	36	0	2
17/12/1985	48°40'58 N	3°56'48 O	18	19	6
16/01/1986	48°40'58 N	3°56'48 O	18	-7	4

A l'inverse des comparaisons précédentes, la station « pont de Terenez » de Douchement (1987), malgré sa location estuarienne se rapprochant de celle de la station 1 dans Lerat (1990), présente des flux calculés très différents en intensité mais identiques en direction (Tableau 9).

Tableau 9: Flux à l'interface eau sédiment calculés à partir des gradients de concentrations dans l'eau interstitielle des sédiments prélevés par carottage au lieu-dit «pont de Terenez» en rade de Brest, estuaire de l'Aulne (tableau de gauche). Les flux sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$ (Douchement, 1987). A droite, les flux calculés de Lerat (1990) obtenus à la station 1 sont rappelés.

DATE	Lat	Long	NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
18/04/1985	48°16'10 N	4°15'47 O	48	-118	
28/06/1985	48°16'10 N	4°15'47 O	320	-15	13
04/09/1985	48°16'10 N	4°15'47 O	82	-27	4
27/09/1985	48°16'10 N	4°15'47 O	75	-19	13
21/01/1986	48°16'10 N	4°15'47 O	12	-74	3

DATE	Lat	Long	Flux calculés (eau interstitielle)		
			NH_4^+	NO_3^-	PO_4^{3-}
07/02/1985	48°38'54 N	3°57'11 O			
26/03/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	1 833	-938	65
30/04/1985	48°38'54 N	3°57'11 O			
12/06/1985	48°38'54 N	3°57'11 O			
24/07/1985	48°38'54 N	3°57'11 O		-2 656	-238
12/09/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	7 500	-833	484
14/11/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	2 500	-260	290
10/12/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	1 500	-677	452
19/12/1985	48°38'54 N	3°57'11 O	583	-104	-32
07/01/1986	48°38'54 N	3°57'11 O	500	-625	-32
			667	-938	-129
			1 500	-1 510	48

Une autre étude a été menée dans l'estuaire de la Penzée par Andrieux-Loyer et al. (2008). Elle concerne le phosphore sédimentaire et aborde les flux diffusifs de phosphore à la station nommée « X » se situant 1 km en amont de la station 1 de l'étude Lerat (1990). Les valeurs obtenues dans les trois études concernant le flux de phosphore sont comparées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Comparaison des données produites par les trois études Lerat (1990), Douchement (1987) et Andrieux-Loyer et al. (2008). Les flux à l'interface eau-sédiment de PO_4^{3-} (exprimé en $\mu mol/m^2/h$) sont calculés à partir des gradients de concentrations sédimentaires. Les minima, maxima et les moyennes du cycle annuel sont présentés, à l'exception de ¹ qui correspond à des valeurs ponctuelles sur plusieurs années. Les stations sont classées par similitude des conditions environnementales. « n » correspond au nombre de données. Les flux observés par incubations de carottages sont aussi présentés.

Flux calculés PO_4^{3-}	Station	Localisation		min	moy	max	n
Lerat (1990)	1 – intertidal, vaseux, mesohalin, estuaire	48°38'54 N	3°57'11 O	-238	101	484	9
Andrieux-Loyer et al. (2008)	X – intertidal haut, mesohalin, vaseux, estuaire	48°37'60 N	3°57'04 O	-1	2	17	9 ¹
Douchement (1987)	Pont de Terenez, intertidal vaseux, mesohalin, estuaire	48°16'10 N	4°15'47 O	3	8	13	4
Lerat (1990)	2 – intertidal bas, marin, sableux	48°38'54 N	3°57'11 O	0	7	16	10
Douchement (1987)	Le Fret, intertidal bas, marin, sableux	48°18'06 N	4°29'12 O	1	2	4	13
Lerat (1990)	3 – infralittoral, sableux calcaire	48°43'57 N	3°58'5 O	0	6	18	10
Douchement (1987)	Pierre Noires, infralittoral, sableux calcaire	48°42'27 N	3°55'11 O	0.1	0.4	0.7	13
Flux mesurés PO_4^{3-}	Station	Localisation		min	moy	max	n
Lerat (1990)	1 – intertidal, vaseux, estuaire	48°38'54 N	3°57'11 O	-48	-13	2	9
Lerat (1990)	2 – intertidal bas, sableux	48°38'54 N	3°57'11 O	-33	-5	26	10
Lerat (1990)	3 – infralittoral, sableux calcaire	48°43'57 N	3°58'5 O	-16	10	88	10

L'ensemble des données régionales ci-dessus présentent les flux calculés ou mesurés en baie de Morlaix et en rade de Brest par différentes études. Les observations générales suivantes peuvent être discutées :

- Aucune corrélation n'a été mise en évidence entre les flux calculés à partir des gradients de concentrations sédimentaires et les flux mesurés. Il est donc difficile de tirer des conclusions quant à la contribution du sédiment pour régénérer le stock de sels nutritifs de la colonne d'eau à partir d'études portant uniquement sur des mesures de concentrations sédimentaires.
- De plus, les mesures de flux diffusifs n'intègrent pas les effets liés à l'advection et à la remise en suspension ponctuelle des sédiments côtiers dont le rôle a été négligé car difficile à quantifier, alors qu'il pourrait être important.
- Toutefois une tendance générale semble émerger de ces études en ce qui concerne l'orientation des flux. Les flux de nitrates semblent dirigés vers le sédiment tandis que les flux de phosphates et d'ammonium sont généralement dirigés vers la colonne d'eau.

La sélection des données à intégrer dans les modèles nécessite des études complémentaires afin de vérifier leur pertinence dans des sites géographiques différents et en présence de marées vertes. Un retour sur les sites ayant bénéficié de mesures il y a plusieurs dizaines d'années permettrait d'appréhender l'évolution du relargage sédimentaire dans le temps.

4.3.3 Paramètres clés

La modélisation des échanges à l'interface eau-sédiment nécessite d'appréhender les mécanismes qui régulent les processus à la fois biologiques et physico-chimiques. Une approche détaillée est proposée par Di Toro (2001). Parmi un nombre de paramètres très large, les auteurs s'accordent pour privilégier les suivants :

- La nature et la quantité de matière organique qui intègre les sédiments sont les points de départ essentiels des processus de régénération des sels nutritifs.
- Les productions primaires locales à la fois pélagique et benthique constituent le pool principal de matière organique en quantité et facilement dégradable.
- Les producteurs majoritaires sont les microalgues, mais dans certaines conditions eutrophiques, la production de macroalgues peut constituer la source principale de matière organique.
- Ces apports sont fortement liés aux cycles saisonniers, bloom printanier et estival.
- Il en résulte une production d'azote et de phosphore inorganiques par minéralisation, corrélée à ces apports, à la fois dans la colonne d'eau et dans les sédiments.
- Pour souligner le lien étroit entre la production primaire benthique et les flux d'ammonium, Cowan & Boynton (1996) montre sa corrélation avec les teneurs en chlorophylle *a* de la surface du sédiment (Figure 16).
- L'influence de la température est plus complexe à évaluer à partir des données terrain, car les périodes de températures plus élevées correspondent aussi aux apports de matière organique par la production primaire.
- Dans les zones en amont des estuaires, la nature des sédiments tend à favoriser la mise en place de zones anaérobies en profondeur, par consommation de l'oxygène lors de la minéralisation de la matière organique. Elles sont le siège de processus qui conduisent à la formation de formes gazeuses de l'azote (N_2 , N_2O) à partir des nitrates ou de l'ammonium par dénitrification ou réaction anammox. Il en résulte une perte de l'azote pour les compartiments eau-sédiment qui expliquerait les valeurs plus faibles des flux d'ammonium dans ces zones comparés aux zones sableuses entre 5 et 10 m. Les flux de phosphate seraient réduits par leur capture sous formes associées à Fe, Al en milieu oligohalin.

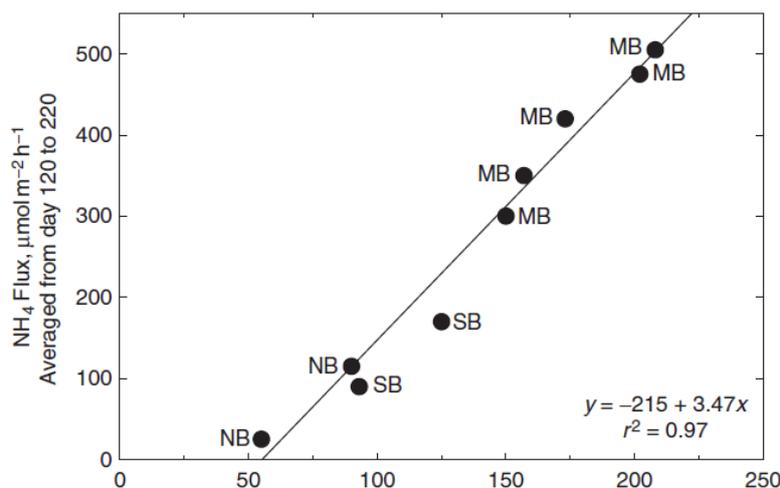


Figure 16 : Relation entre les teneurs en chlorophylle a dans la partie superficielle des sédiments (mg/m^2) et les flux d'ammonium ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$) à différentes stations de la Chesapeake Bay. NB : en amont, oligohalin ; MD : milieu de baie, mesohalin ; SB : en aval, polyhalin (Cowan & Boynton, 1996).

4.3.3.1 Effet de la Salinité

Dans les écosystèmes estuariens, le gradient de salinité est un paramètre majeur qui induit des changements significatifs dans les équilibres physico-chimiques et les processus biologiques. Il est communément admis que les sédiments en amont des estuaires, en général vaseux et très réduits, contribuent significativement au transfert de l'azote vers l'atmosphère par dénitrification (Capone, 2008). De même, l'ammonium est présent en concentrations plus élevées dans les vases fines en amont que dans les sables plus grossiers des baies. Les études de nombreux auteurs ont montré une corrélation inverse entre les teneurs en ammonium échangeable des sédiments et la salinité. Elles augmentent quand la salinité diminue (Gardner et al., 1991). Les mesures de flux à l'interface eau-sédiment tendent à confirmer cette règle en indiquant un relargage de l'ammonium sédimentaire vers la colonne d'eau, tandis que les flux de nitrates sont inversés (Boynton & Kemp, 1985). Dans l'étude en baie de Morlaix, Lerat (1990) confirme cette tendance à la station la plus en amont où la chlorinité varie de 7 à 19 g/L au moment des prélèvements de carottages, avec des valeurs le plus fréquemment entre 12 et 15 g/L.

Les études portant sur les processus de nitrification et de dénitrification apportent un mécanisme possible pour expliquer ces observations. Les activités des bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes diminuent fortement quand la salinité augmente et seraient donc plus élevées en amont de l'estuaire dans les zones oligohalines ou en eau douce (Rysgaard et al., 1999). Toutefois des études complémentaires n'ont pas été aussi conclusives sur cet effet dont l'intensité est liée aussi aux espèces de bactéries testées (Fear et al., 2005; Magalhaes et al., 2005). Le paramètre majeur qui régule la dénitrification est la disponibilité du substrat nitrates dont les concentrations sont plus élevées en amont de l'estuaire simultanément aux salinités les plus basses. Dans ces zones, les sédiments sont en général vaseux et très réduits (au sens potentiel redox) par les processus de dégradation de la matière organique qui consomme l'oxygène sédimentaire. Il en résulte une accumulation de composés réduits comme les sulfures qui vont précipiter les métaux et inhiber une grande partie des métabolismes bactériens. La nitrification sédimentaire en amont de l'estuaire est alors limitée par la disponibilité de l'oxygène et l'inhibition liée aux sulfures. Les conditions anaérobies sont propices à la dénitrification,

mais elle est limitée par la disponibilité des nitrates dans le sédiment et par l'inhibition des sulfures (Joye et al., 1996; Joye, 2003).

Les sites historiques à marées vertes ne rentrent pas tous dans ce modèle estuarien avec des zones de variation de salinité marquées. La baie de Lannion, par exemple, se caractérise par un caractère marin prédominant et une large zone intertidale. Il serait nécessaire de compléter les connaissances concernant ces écosystèmes côtiers très spécifiques.

4.3.3.2 Facteurs biotiques

Le couplage pélagique/benthique a été mis en évidence dans les processus de production primaire et de régénération des sels nutritifs. Dans la plupart des systèmes, le développement du phytoplancton régule les cycles. Toutefois, dans les zones côtières, des conditions particulières peuvent être observées, en particulier par le développement massif de macroalgues qui vont altérer le couplage pélagique/benthique (Sundback, K., McGlathery, K., 2005).

Les macroalgues vivantes capturent les flux de sels nutritifs dissous qui diffusent du sédiment vers la colonne d'eau et excrètent en partie de l'azote organique dissous. Elles entrent en compétition avec le microphytobenthos pour les sels nutritifs mais surtout pour la lumière par masquage de la surface des sédiments. Les développements rapides et massifs d'*Ulva* ou de *Gracilaria* s'accompagnent d'une phase de senescence qui apporte au sédiment une quantité importante de matière organique (Tyler et al., 2001, 2003). Cette matière avec un C/N faible est facilement dégradée par les bactéries (Duarte, 1995). C'est ainsi que la biomasse de macroalgues peut stocker une partie importante des pools d'azote et de phosphore dans un écosystème côtier.

Lors de la phase de dégradation de cette matière organique, les sédiments sont principalement hétérotrophes et la consommation d'oxygène génère la mise en place de zones réduites riches en sulfures. Une part de l'azote quitte le système par dénitrification et les sels nutritifs restants supportent à nouveau la production primaire macroalgale ou phytoplanctonique, modulée par les autres paramètres en jeu dans l'écosystème.

Viaroli et al. (1996) soulignent que l'efficacité du couplage nitrification/dénitrification pour transférer l'azote vers l'atmosphère sous forme gazeuse, diminue lorsque des conditions totalement anoxiques se mettent en place dans les sédiments. En effet, les étapes nitrites et nitrates sont indispensables à la dénitrification. L'optimum du couplage nitrification/dénitrification se localise précisément à l'interface entre les zones oxiques/anoxiques des sédiments ou des dépôts d'algues en décomposition. L'ammonium ne peut pas entrer dans ce processus. De plus la diffusion de sulfures produits dans les zones anoxiques, inhibe le mécanisme (Krause-Jensen et al., 1996). Dans un système comme celui-ci, le pool d'azote stocké dans les macroalgues serait alors conservé en grande partie sous forme ammonium sédimentaire et participerait à l'eutrophisation générale du système.

4.3.4 Données manquantes

Une collecte des données bibliographiques disponibles est en cours au CEVA pour construire une base listant les flux à l'interface eau-sédiment sur différents sites à travers le monde, préférentiellement en zones intertidales de pays tempérés.

Comme nous l'avons déjà souligné, les sites d'intérêt sur lesquels se développent les marées vertes manquent de données récentes concernant le sédiment et les échanges avec la colonne d'eau.

4.3.5 Perspectives

Face à l'intérêt renouvelé envers la compréhension des processus sédimentaires sur les cycles de sels nutritifs en lien avec les marées vertes, la mobilisation des équipes de R&D locales autour de projets communs sur des sites côtiers d'intérêt permettrait de compléter les données préliminaires collectées dans le passé. Au niveau des grands sites de prolifération d'algues vertes et dans le contexte de la diminution des apports terrigènes d'azote et de phosphore, de nouvelles mesures à différentes saisons de ces flux diffusifs permettrait d'évaluer la contribution du compartiment sédimentaire à l'eutrophisation.

4.4 Remise en suspension / sédimentation

4.4.1 Méthodologies de mesure

L'approche par mésocosmes est probablement la plus complète pour tenter de modéliser l'impact de la remise en suspension sur la composition de la colonne d'eau en sels nutritifs. Elle impose des études de grande envergure pour mettre en place le système en respectant les similarités avec l'écosystème étudié.

Toutefois, des expériences *in situ* sont aussi envisageables par agitation artificielle des enceintes posées sur les sédiments. Une modélisation entre la quantité de matière remise en suspension et l'apport en sels nutritifs est à rechercher, sachant que le phénomène est rapide et que le temps de résidence de l'ammonium ou des nitrates dans la colonne d'eau peut être très bref en période de bloom planctonique. La remise en suspension du microphytobenthos accentue probablement l'assimilation photosynthétique dans la colonne d'eau.

L'approche décrite par Falcão & Vale (1995) est une version simple pour l'étude de la remise en suspension. En zone intertidale, ils ont suivi l'évolution des concentrations en sels nutritifs de la lame d'eau (5 à 10 cm) qui remet en suspension les sédiments superficiels à marées montante. Le phénomène, appauvrit temporairement la surface des sédiments en ammonium et enrichit la colonne d'eau de faible épaisseur de manière significative. C'est un phénomène rapide qui se met en place dès les premières minutes de l'immersion des sédiments. Les auteurs de cette étude indiquent des concentrations en ammonium qui augmentent jusqu'à 10 μM dans cette lame d'eau pour une teneur moyenne dans la colonne d'eau initiale $< 1 \mu\text{M}$. Après 20 minutes, les teneurs dans l'eau au même endroit sont à nouveau proches de 1 μM avec une hauteur d'eau de 25 cm. Cette surconcentration est « poussée » vers le haut de l'estran avec l'onde de marées. Le même phénomène se produit à marée descendante.

4.4.2 Données

Une synthèse récente présentant l'importance du phénomène de remise en suspension sur les échanges eau-sédiment est présentée dans le chapitre 8 de Capone (2008). Les observations et hypothèses suivantes sont discutées :

- Les concentrations sédimentaires en ammonium et en phosphates dans l'eau interstitielle sont en général supérieures à celles de la colonne d'eau d'un facteur 10 à 100 qui peut parfois dépasser 1000.
- La remise en suspension va diluer l'eau interstitielle sédimentaire dans la colonne d'eau. Elle est induite par les vagues, les courants, la bioturbation, les activités humaines...
- L'influence du courant et des vagues est augmentée dans les zones de faible profondeur. L'impact de l'apport sédimentaire en sels nutritifs sera d'autant plus important sur la colonne d'eau que l'épaisseur réduite de celle-ci va limiter l'effet de dilution.
- Des études ont montré l'effet mineur de ce processus (Blackburn & Sørensen, 1988; Sloth et al., 1996). Cependant d'autres études ont démontré son importance (Fanning et al., 1982; Morin & Morse, 1999). Le degré d'importance est étroitement lié à la hauteur de la colonne d'eau, mais aussi à sa composition. L'effet d'un apport sédimentaire dans une eau initialement peu concentrée en sels nutritifs aura un impact potentiel plus important sur la production primaire pélagique que si la colonne d'eau est déjà très chargée par les apports terrigènes.

Corbett (2010) a mesuré les teneurs en sels nutritifs dans la colonne d'eau d'un estuaire à la suite d'une remise en suspension par une tempête. Il a estimé que les flux d'ammonium par ce mécanisme étaient 2 à 6 fois supérieurs à ceux résultant de la diffusion par temps calme et les flux de phosphates 15 fois supérieurs.

4.4.3 Données manquantes

La conclusion essentielle à tirer est le manque d'étude formalisée sur le sujet.

4.4.4 Perspectives

La libération de nutriments liée à la remise en suspension du sédiment est un phénomène généralement éphémère et localisé. Sur les baies sableuses touchées par les proliférations algales, la problématique réside sur le fait d'évaluer la proportion de nutriments apportés par ce mécanisme en regard des autres mécanismes sédimentaires précédemment décrits.

4.5 Notions de temps de résidence dans l'écosystème

La compréhension des cycles de l'azote ou du phosphore dans les écosystèmes passe par l'évaluation des temps de résidence. La composition de la colonne d'eau va être modifiée en fonction de son temps de résidence à différentes localisations du système. En particulier dans les zones côtières où les apports terrigènes se combinent à un couplage pélagique/benthique fort, la question se pose sur la capacité du milieu à s'adapter aux apports excessifs de sels nutritifs par les rivières.

Une synthèse de cette approche est proposée dans le chapitre 8 de Capone (2008). La quantification des temps de résidence est compliquée et de nombreuses données de flux entre le sédiment et la colonne d'eau ont été obtenues à l'obscurité, minimisant ainsi l'impact de la production primaire benthique. Toutefois, les données existantes permettent de souligner les mécanismes principaux.

Nielsen & Glud (1996) et Nixon (2009) ont suggéré que le taux de dénitrification dans les estuaires, réduisant la surcharge en azote, était proportionnel au temps de résidence de la colonne d'eau au-dessus du sédiment. Pour un temps long, le processus peut consommer plus d'azote, augmentant ainsi la quantité exportée du système. Une relation logarithmique a été observée par Dettmann (2001)

entre la perte d'azote par dénitrification et les temps de résidence de l'eau. Il considérait que pour un temps de résidence d'environ 1 mois dans l'écosystème, c'est 40% de l'azote qui quitte le système par dénitrification. Si le temps de résidence augmente à 100 jours, près de 80 % de l'azote est transféré vers l'atmosphère.

Ces observations ont été validées dans les estuaires profonds. La notion de temps de résidence est plus complexe à manier dans les zones de faibles profondeurs car il est variable selon la localisation. De plus, les zones de production et de consommation d'azote inorganique ne sont pas réparties de façon homogène dans l'écosystème. La majorité des estuaires ont des temps de résidence de l'eau qui sont inférieurs à 100 jours. Cela rend le mécanisme de dénitrification moins efficace pour éliminer l'azote sous formes gazeuses. Des mesures dans le port de Boston (USA) ont montré que pour un temps de 8 à 10 jours, la part d'azote dénitrifié correspond à 8% du pool total (Nowicki, 1994). De même, Nielsen & Glud (1996) ont montré que, dans un Fjord du Danemark dont les eaux ont un temps de résidence de 2 à 13 jours, la perte d'azote par dénitrification ne dépasse pas 2 à 3 %. Lors des périodes de crues des rivières, l'apport massif d'eau douce tend à diminuer les temps de résidence et donc à réduire l'activité dénitrifiante (Joye & Paerl, 1994). La charge en nitrates et en matière organique des eaux douces est diluée rapidement avant d'entrer en contact avec le sédiment, lieu principal de la dénitrification.

Dans les écosystèmes côtiers peu profonds avec des temps de résidence faibles, la production primaire benthique régule le couplage nitrification/dénitrification. Lorsque l'apport en azote inorganique est élevé, il stimule le développement du phytobenthos. Ses constituants organiques sont facilement dégradables en ammonium et l'apport d'oxygène par la photosynthèse vont stimuler la nitrification et la dénitrification. Les pertes d'azote associées sont alors plus importantes que celles prévues par les modèles basés sur les temps de résidence. Par exemple, une étude menée sur 1 an à Galveston (Texas, USA) par Joye & An (1999) a montré que l'impact de la dénitrification suivait le modèle des temps de résidence dans certains cas, mais pas systématiquement. Elle était plus importante l'été, quand les temps sont de l'ordre de 100 jours et plus faible l'hiver, pour des temps d'environ 30 jours. En bilan, les pertes d'azote pour l'écosystème atteignaient 7% du pool total. Les expériences qui ont conduit à ces observations étaient réalisées à l'obscurité. Les mêmes études menées à la lumière ont montré des résultats très différents. La production primaire benthique était stimulée (Figure 17) et permettait au couplage nitrification/dénitrification d'être plus efficace, conduisant ainsi à une perte d'azote d'environ 50%.

Le mécanisme probable est un apport de substrat, sous forme d'ammonium, et d'oxygène qui vont stimuler les bactéries nitrifiantes dont l'activité est souvent limitée par la disponibilité de l'oxygène dans les sédiments. Un équilibre se met en place car la dénitrification consomme les nitrates et l'ammonium. Elle entre alors en compétition vis-à-vis des besoins en sels nutritifs du microphytobenthos. Dans certains écosystèmes les cycles peuvent rester dominés par la production primaire au détriment de la dénitrification. L'efficacité en terme de réduction de la charge azotée est alors plus faible (McGlathery et al., 2004).

Ces observations montrent les limites du modèle basé sur les temps de résidence dans les écosystèmes côtiers peu profonds.

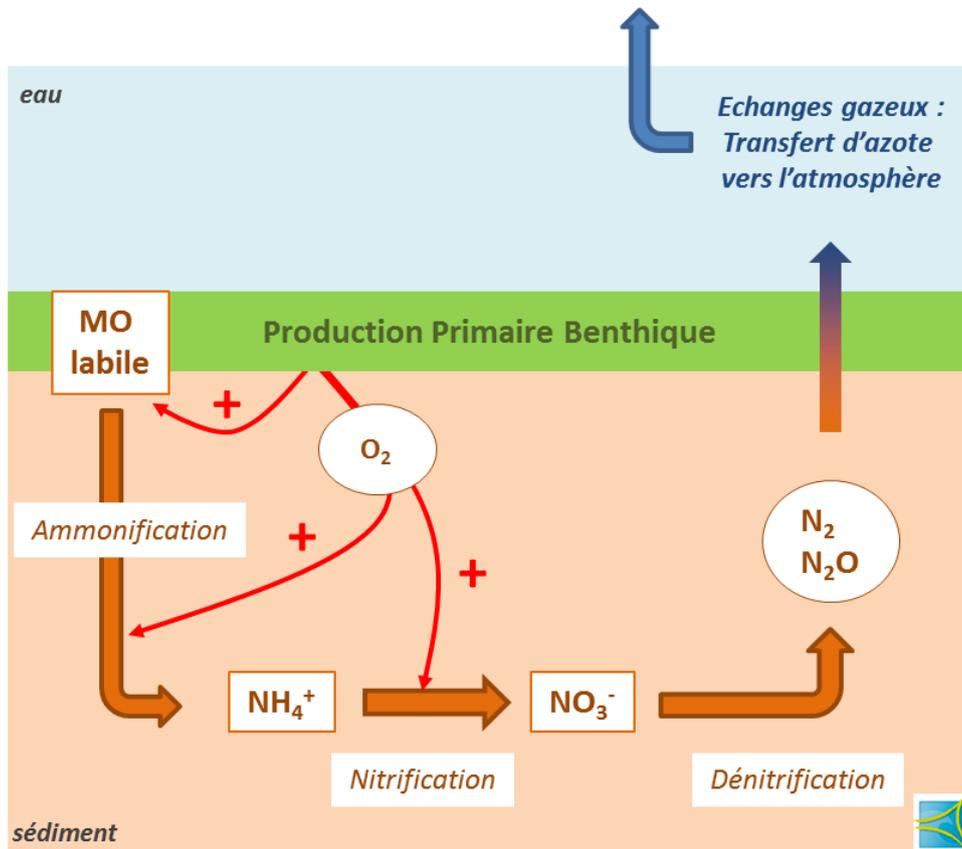


Figure 17 : Schéma de stimulation du couplage nitrification/dénitrification sédimentaire par la production primaire benthique, selon Joye & An (1999).

Les investigations menées avec la technique de marquage isotopique ^{15}N ont permis de clarifier les mécanismes et de concilier les modèles. Une première campagne de mesures a été réalisée en Nouvelle Angleterre sur l'estuaire de la rivière Parker (NISOTREX I). Elle a montré que la production primaire planctonique régulait les cycles de régénération de l'azote dans l'estuaire. Les apports terrigènes de sels nutritifs étaient insuffisants, la biomasse se développait donc en partie sur la dégradation de la matière organique sédimentaire constituée par les débris du bloom planctonique. Ces cycles se mettaient en place en période d'étiage de la rivière quand les temps de résidence de l'eau dans l'estuaire étaient élevés. Dans une deuxième campagne (NISOTREX II) menée sur l'estuaire de la rivière Rowley, toujours en Nouvelle Angleterre, la production primaire benthique était le principal paramètre de régulation du cycle présenté plus haut. Les temps de résidence étaient plus faibles que dans le premier estuaire. Ils étaient inférieurs au temps de doublement de la biomasse phytoplanctonique (Tobias et al., 2003).

En conclusion, dans les écosystèmes côtiers à temps de résidence faible pour la colonne d'eau, la production primaire benthique régule les cycles des sels nutritifs et en particulier le transfert de l'azote vers l'atmosphère. Lorsque les temps de résidence sont plus élevés, la production primaire pélagique peut devenir le paramètre de régulation majeur. L'oscillation entre les deux systèmes est probablement fréquente dans les systèmes macrotidaux et selon les périodes de crues des fleuves côtiers.

La stimulation du couplage nitrification/dénitrification est présentée Figure 18 selon les hypothèses décrites plus haut. Il en résulte un retour stimulant aussi la production primaire par apports de CO_2 et

des sels nutritifs produits localement. Le développement de cyanobactéries peut aussi être stimulé par la disponibilité de l'azote gazeux dissous, mais dans ce cas l'azote resterait fixé dans la biomasse benthique. Ce groupe d'organisme est peu présent en milieu marin.

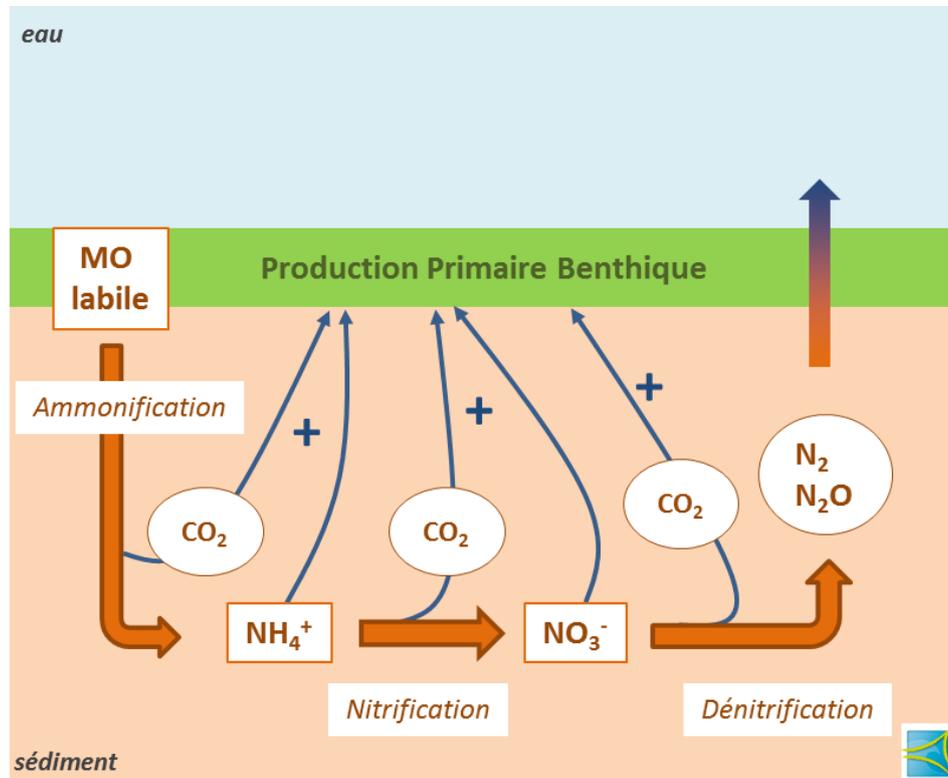


Figure 18 : Schéma de stimulation de la production primaire associée au couplage décrit dans la Figure 17

McGlathery et al. (2004) font référence au microphytobenthos, c'est-à-dire une zone de production primaire localisée à la surface du sédiment en contact avec la colonne d'eau et le sédiment. Le développement de macroalgues, en particulier lors de marées vertes, peut induire un zonage identique par dépôt des algues vertes en fines couches à la surface du sédiment. Elles conservent leur capacité de photosynthèse et donc leur production d'oxygène et leur consommation de sels nutritifs, comme une population microphytobenthique. Dans cette hypothèse le couplage nitrification/dénitrification serait stimulé favorisant la sortie d'une partie de l'azote de l'écosystème marin côtier vers l'atmosphère. Toutefois, un système avec un sédiment totalement oxique ou anoxique, ne permettrait pas la dénitrification et réduirait donc l'efficacité du transfert d'azote. Pour qu'un sédiment devienne anoxique, un apport de matière organique est en général nécessaire, car sa dégradation bactérienne ou sa consommation va utiliser l'oxygène localement. C'est donc un équilibre entre apport de matière organique et photosynthèse qui va optimiser le couplage nitrification/dénitrification.

Les zones sableuses intertidales, peu profondes et aux eaux peu turbides favorables aux processus advectifs, seraient alors les plus efficaces pour entretenir ce couplage entre production primaire benthique ou macroalgues échouées et dénitrification, dans une certaine mesure, si les conditions permettent de conserver une anoxie localisée ou temporaire. Alors que les vases recouvertes d'algues vertes auraient plus de risque de développer une anoxie trop importante pour rendre le processus de transfert d'azote efficace.

Il faut toutefois noter qu'il se forme aussi dans les sédiments anoxiques des composés gazeux de l'azote, comme NH_3 (ammoniac) et des molécules organiques volatiles. Ces dernières sont peu caractérisées et leurs échanges avec l'atmosphère non quantifiés. Le NH_3 est libéré significativement en conditions de pH basiques. Dans les sédiments anoxiques, le pH de l'eau interstitielle reste très stable entre 6.9 et 8.3 (Ben-Yaakov, 1973, 1973), ce qui est peu favorable à la libération de NH_3 sous forme gazeuse. Dans des conditions extrêmes de putréfaction de masses importantes d'algues accumulées en tas épais ou enfouies dans les sédiments, l'INERIS a mesuré des émissions de NH_3 entre 3 et 170 mg/m^3 (INERIS, 2010). L'étude ne précisait les teneurs en azote des dépôts et des sédiments. Des campagnes de mesures supplémentaires seraient nécessaires pour quantifier le phénomène.

4.6 Mécanismes particuliers associés au cycle du Phosphore

Le cycle du phosphore dans les écosystèmes suit les mécanismes généraux de l'assimilation par la production primaire et la régénération par dégradation bactérienne de la biomasse organique détritique. Contrairement à l'azote, il n'existe pas de forme chimique d'excrétion du phosphore par les organismes animaux. Les degrés d'oxydation sont aussi moins nombreux que ceux de l'azote. On distingue généralement le phosphore qui est constituant des molécules organiques du phosphore inorganique essentiellement représenté par les phosphates et orthophosphates (PO_4^{3-}).

La particularité du phosphore est de s'associer facilement par adsorption avec des particules ou sur des surfaces et par complexation avec un certain nombre d'éléments comme l'aluminium des argiles, le fer, le calcium, le manganèse. Le phosphore est alors sous forme de phosphates. Certains complexes sont réversibles en fonction des conditions redox du milieu (P-AL, P-Fe), mais pas d'autres (P-Ca) qui sont plus sensible au pH. Les réactions qui tendraient à consommer les éléments associés au phosphore, entraînent une libération de ce dernier qui va se dissoudre dans la phase liquide du milieu. Ces complexes constituent une des étapes de la diagénèse précoce qui va former les roches sédimentaires et donc piéger le phosphore dans l'écosystème.

La phase particulière en suspension dans la colonne d'eau et les sédiments vont donc supporter des mécanismes physico-chimiques pour piéger ou libérer le phosphore en fonction des conditions du milieu.

Au niveau global, le phosphore particulaire véhiculé par les fleuves sédimente rapidement à près de 80% avant d'atteindre la zone marine de l'estuaire (Baturin, 2003). La partie dissoute est intégrée dans les cycles de production/régénération de la matière organique algale. L'auteur estime que seulement 30 à 40% du phosphore terrigène retourne vers la colonne d'eau après cette sédimentation, le reste étant piégé dans les mécanismes de diagénèse.

Andrieux-Loyer et al. (2014) ont mis en évidence l'impact d'un apport en matière organique labile (pseudo fèces d'huitres) sur la disponibilité des phosphates sédimentaires. La consommation de l'oxygène benthique résultant de la dégradation de cette matière organique met en place une anoxie sédimentaire qui induit une réduction des sulfates en sulfures. Ces derniers forment des complexes peu solubles avec tous les métaux et en particulier le fer. Il en résulte un déplacement de l'équilibre chimique des complexes Phosphate-Fer vers une libération des phosphates dont les flux vers la colonne d'eau atteignent 47 $\mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$. Ce mécanisme a été mis en évidence dans la zone marine de l'Aber Benoit en Bretagne.

Thouvenot-Korppoo et al. (2012) ont fait la même observation dans une baie de la mer Baltique. Ils ont constaté que la production de sulfure pendant une période d'anoxie engendre la libération des phosphates associés au fer, selon le mécanisme décrit plus haut. Ils ont conduit une expérience au laboratoire pour vérifier cette hypothèse. A partir de carottages incubés à des conditions proches de celles *in situ*, les flux de phosphate étaient de $50 \mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$ dirigés du sédiment vers la colonne d'eau. En créant artificiellement une anoxie de la colonne d'eau, les flux ont augmenté jusqu'à $1\ 300 \mu\text{M}/\text{m}^2/\text{jour}$. Ce phénomène a aussi été observé sur le terrain pendant les périodes d'anoxie.

Dans l'estuaire de la rivière Aulne, il a été démontré que les sédiments étaient un puits pour les phosphates (Raimonet et al., 2013). L'effet est d'autant plus important que la salinité diminue. La formation de complexes avec la matière organique, le fer, le manganèse et le calcium fixe le phosphore au niveau des sédiments sur le long terme, en particulier dans la partie oligohaline de l'estuaire.

Selon Froelich (1988), les phosphates interagissent avec les particules inertes en suspension par un mécanisme en 2 étapes. Ils s'adsorbent rapidement en quelques minutes ou heures, puis diffusent lentement vers l'intérieur de la particule en fonction de sa nature chimique (jours/mois). Les argiles sont très propices à la fixation des phosphates de par leur grande surface de contact constituées d'oxyhydroxydes d'aluminium et de fer. Elles résultent du lessivage des roches et des sols. En environnement aquatique, les teneurs en phosphates sont corrélées avec la matière en suspension. Ce mécanisme est réversible, en particulier en milieu marin. La part de phosphore apportée sous forme de particules par les fleuves est supérieure à celle du phosphore dissous. Lorsque la salinité augmente, certaines formes du phosphore particulaire se dissolvent partiellement et rapidement en quelques heures, libérant ainsi des phosphates. Ce phénomène est concomitant avec la diminution de l'hydrodynamisme en amont de l'estuaire, qui va engendrer une sédimentation massive des particules et produire un « bouchon vaseux », autre mécanisme qui provoque un transfert d'une partie du phosphore particulaire vers les sédiments.

Chase & Sayles (1980), ont réalisé l'expérience suivante : des particules prélevées par filtration en surface dans la colonne d'eau de la rivière Amazone ont été mises en suspension dans de l'eau de mer pauvre en phosphate. Ils ont observé une augmentation rapide des phosphates dissous en quelques heures jusqu'à un équilibre vers $1 \mu\text{M}$. Lorsque la phase particulaire filtrée de la première expérience est à nouveau mise en suspension dans une eau de mer pauvre, les phosphates dissous augmentent à nouveau jusqu'au même équilibre ; de même pour une troisième expérience. Fox et al. (1985), ont réalisé les mêmes essais avec les sédiments estuariens de l'Amazone dans sa partie oligohaline. Une dissolution des phosphates a de nouveau été observée en quelques jours (2 à $2.5 \mu\text{M}$). Les auteurs concluent sur l'effet tampon des sédiments vis-à-vis du phosphore en zones estuariennes.

Les profils mesurés de phosphates dissous le long d'un transect amont-aval montrent que leur distribution ne suit pas la simple dilution conservative des eaux fluviales. Un excès de phosphate par rapport aux concentrations qui résulteraient de la simple dilution, est observé dans le gradient de salinité qui s'explique par les mécanismes décrits plus haut, ceci en dehors des périodes de production primaire et sans remise en suspension des sédiments. Les phénomènes de régénération du phosphore inorganique par minéralisation de la matière organique détritique entre aussi en jeu, mais avec des cinétiques différentes. L'absorption par la production primaire est une cinétique rapide qui impacte aussi la spéciation du phosphore.

Cann (1993) dans son étude sur le Yar en Baie de Lannion, a montré que le phosphore sédimentaire dans la zone marine de son estuaire, se répartissait entre 5 formes chimiques : un complexe calcique à 80 %, le phosphate libre interstitiel à 10 %, le phosphore organique à 7 % et les complexes avec Fe et Al pour 3 %. Les variations saisonnières et en profondeur dans les sédiments (0-25 cm) n'altèrent pas cette répartition. Une étude du même genre, menée en baie de St. Brieuc par l'auteur, arrive aux mêmes conclusions. Le stock de phosphore total atteint son maximum en hiver : 310 mg/kg de sédiment sec. La partie sous forme de phosphates facilement mobilisable, dite interstitielle, représente environ 30 mg de P/kg.

Ces données sont comparables avec celles obtenues par Lerat (1990) en baie de Morlaix. Dans cette étude, la méthode d'extraction des phosphates consistait à mettre en suspension le sédiment dans de l'eau de mer pauvre en phosphate. Les formes fortement complexées ne sont pas solubilisées, seule la fraction dissoute fut quantifiée. A la station la plus amont de l'estuaire de la Penzée, en zone mésohaline, les teneurs en Phosphore interstitiel varient de 20 à 150 mg de P/kg, avec une moyenne à 30 mg de P/kg, équivalente à celle du Yar en baie de Lannion. Toutefois, dans la même étude, les stations infralittorale et au milieu de la baie de Morlaix présentaient des teneurs en Phosphore interstitiel beaucoup plus faibles de l'ordre de 0.3 à 0.4 mg de P/kg. Le caractère très calcique des sédiments est sans doute à l'origine de l'augmentation de la part des complexes P-Ca, non solubilisés lors de l'extraction. L'apport de matière organique est aussi beaucoup plus faible à ces stations et les variations de salinités quasi absentes.

Quel est le stock de phosphore disponible pour supporter la production primaire ? Peut-il être occasionnellement limitant ?

La production primaire phytoplanctonique a fait l'objet de plusieurs évaluations en Baie de Morlaix. Wafar et al. (1983) l'ont estimée à 314 g de C/m²/an par des mesures effectuées en 1979 avec la technique du ¹⁴C. L'Helguen (1990), sur le même site, l'a évalué à 293 g de C/m²/an par la technique du ¹⁵N avec des mesures effectuées sur l'année 1988. Ces données permettent d'estimer la consommation de Phosphore inorganique par la production primaire planctonique : 7.4 à 7.9 g de P/m²/an.

Si nous transposons cette valeur en Baie de Lannion (6 km²), ce sont 44 à 47 T de P qui sont nécessaires pour supporter le développement de la biomasse planctonique, ce qui ne représente que 15 % du stock de P interstitiel sédimentaire mesuré par Cann (1993) en janvier, mais 63 % du stock au mois de mai. Ces valeurs sont très différentes de celles annoncées par Cann qui a négligé la consommation par la production primaire phytoplanctonique dans ses calculs et dans les deux estimations, la contribution de la production microphytobenthique a été négligée. Il semble donc possible que les stocks de phosphate sédimentaires puissent ponctuellement ne pas être suffisants pour répondre aux besoins nutritionnels d'algues opportunistes en pleine période de croissance. Des études combinant des mesures sur les différents compartiments sont indispensables pour établir l'évolution saisonnière de la fourniture sédimentaire en phosphore.

Le microphytobenthos (MPB) est aussi à prendre en considération car il contribue à la production primaire de manière significative en zone côtière peu profonde. Dans la partie marine des estuaires, il est constitué en majorité de diatomées. Barranguet et al. (1998) l'estiment en moyenne à 100 g de C/m²/an. Ils soulignent que les mécanismes de régulation sont variables ainsi que les compositions spécifiques, mais les études menées dans les zones intertidales des estuaires en latitudes tempérées,

mettent en avant des valeurs qui se distribuent autour de cette moyenne. En appliquant les rapports de Redfield (106/16/1, pour C/N/P) sur la production primaire exprimée en nombre d'atomes, la quantité de Phosphore utilisée par le MPB serait de 2.5 g de P/m²/an.

En transposant à nouveau cette valeur sur la Baie de Lannion (6 km²), ce sont 15 T de P qui sont nécessaires annuellement au développement du MPB. En bilan les productions primaires pélagiques et microphytobenthique consommeraient environ 60 T de P inorganique chaque année en majorité sur la période mars à juin. Les études menés par Cann (1993) mettent en évidence une diminution importante du P interstitiel disponible au mois de mai qui pourrait correspondre à cette assimilation.

En bilan, il resterait donc théoriquement moins de phosphore disponible pour le développement des algues vertes qu'annoncé par l'auteur, de par la compétition avec les autres productions primaires ce qui pourrait expliquer le tonnage d'algues vertes, observé dans cette zone, bien inférieur au potentiel estimé par Cann (1993). Il pourrait alors être possible d'observer de courtes périodes pendant lesquelles le phosphore deviendrait le facteur limitant de la croissance des algues vertes, comme le montrent certaines mesures de quotas phosphorés dans les ulves menées par le CEVA.

La contribution de chaque compartiment de production primaire reste à évaluer précisément et surtout simultanément pour dresser un bilan exhaustif des écosystèmes.

Le MPB en zone intertidale est essentiellement constitué de diatomées. Diaz et al. (2008) ont montré que les polyphosphates synthétisés en abondance par les diatomées présentaient une affinité envers le calcium supérieure à celle des phosphates simples. Il en résultait un taux de complexation plus élevé fixant le phosphore au niveau des sédiments riches en calcium.

5 Conclusion

5.1 Éléments de réponse aux questions posées

5.1.1 Sédiment : source ou puits de sels nutritifs

« Dans la modélisation des phénomènes de « marées vertes » à ulves, doit-on considérer le sédiment comme une source d'éléments nutritifs ou un puits permettant d'éliminer leur excès dans la colonne d'eau ? »

Les éléments bibliographiques présentant des résultats de flux à l'interface eau-sédiment (et pour lesquels étaient disponibles les informations relatives au type de sédiment, à la salinité du site, à la méthodologie employée et aux dates d'échantillonnage) ont été compilés. Leur retranscription a été effectuée sous forme graphique pour une meilleure visibilité des résultats. Les références utilisées sont présentées Tableau 11.

Tableau 11 : Références des travaux compilés concernant les flux de nutriments à l'interface eau-sédiment en milieux sableux et vaseux

Andrieux-Loyer et al., 2008	Feuillet-Girard et al., 1988
Boucher G. & Boucher-Rodoni R., 1988	Lerat, 1990
Brady et al., 2013	L'helguen et al., 2014
Cabrita et al., 1999	Magalhaes et al., 2002
Caffrey, J. M. et al., 2002	Ogilvie et al., 1997
Douchement, 1987	Sakamaki et al., 2006
Feuillet-Girard et al., 1997	Trimmer et al., 2000

5.1.1.1 Ammonium (NH_4^+)

Les données relevées dans la littérature indiquent que le flux diffusif d'ammonium est orienté majoritairement dans le sens d'un relargage du sédiment vers l'eau, quelles que soient la saison, la nature (sableuse ou vaseuse), ou la localisation des sites (Figure 19). Certaines données montrent toutefois aussi l'existence de flux inverses d'ammonium (de l'eau vers le sédiment), principalement en hiver et au printemps pour les sites sableux (Figure 19 a et b), et en automne pour les sites vaseux (Figure 19 c) mais ces données apparaissent minoritaires.

Il est à noter en outre que les flux diffusifs sur les sites vaseux sont d'un ordre de grandeur dix à vingt fois supérieur à ceux des sites sableux.

Pour les sites sableux, la variation saisonnière des flux d'ammonium est assez peu marquée. A partir des données globales et bretonnes (Figure 19 a et b), des valeurs plus faibles sont tout de même observées en hiver et au printemps par rapport à l'été et l'automne. Pour les sites vaseux, la variation saisonnière est plus marquée : un relargage important est enregistré au printemps, alors que des valeurs trois à quatre fois plus faibles sont observées sur le reste de l'année.

Les résultats sont présentés selon les différentes méthodes car ils ne sont pas comparables. La méthode des chambres benthiques *in situ* est reconnue comme étant celle permettant d'estimer au mieux les flux benthiques. Cette méthode est toutefois coûteuse en termes de temps et de moyens de mise en œuvre. C'est ce qui explique que le nombre de données acquises par cette méthode soit restreint. A noter que le CEVA a effectué des mesures de flux sédimentaires d'ammonium, de nitrates

et de phosphates sur la vasière du Quélisoy (Lorient) avec des chambres benthiques (CEVA, 2009). Ces valeurs ne sont pas représentées dans la Figure 19 (c et d). Les flux d'ammonium mesurés étaient de $219 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ en plein été et de $975 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ en fin d'été.

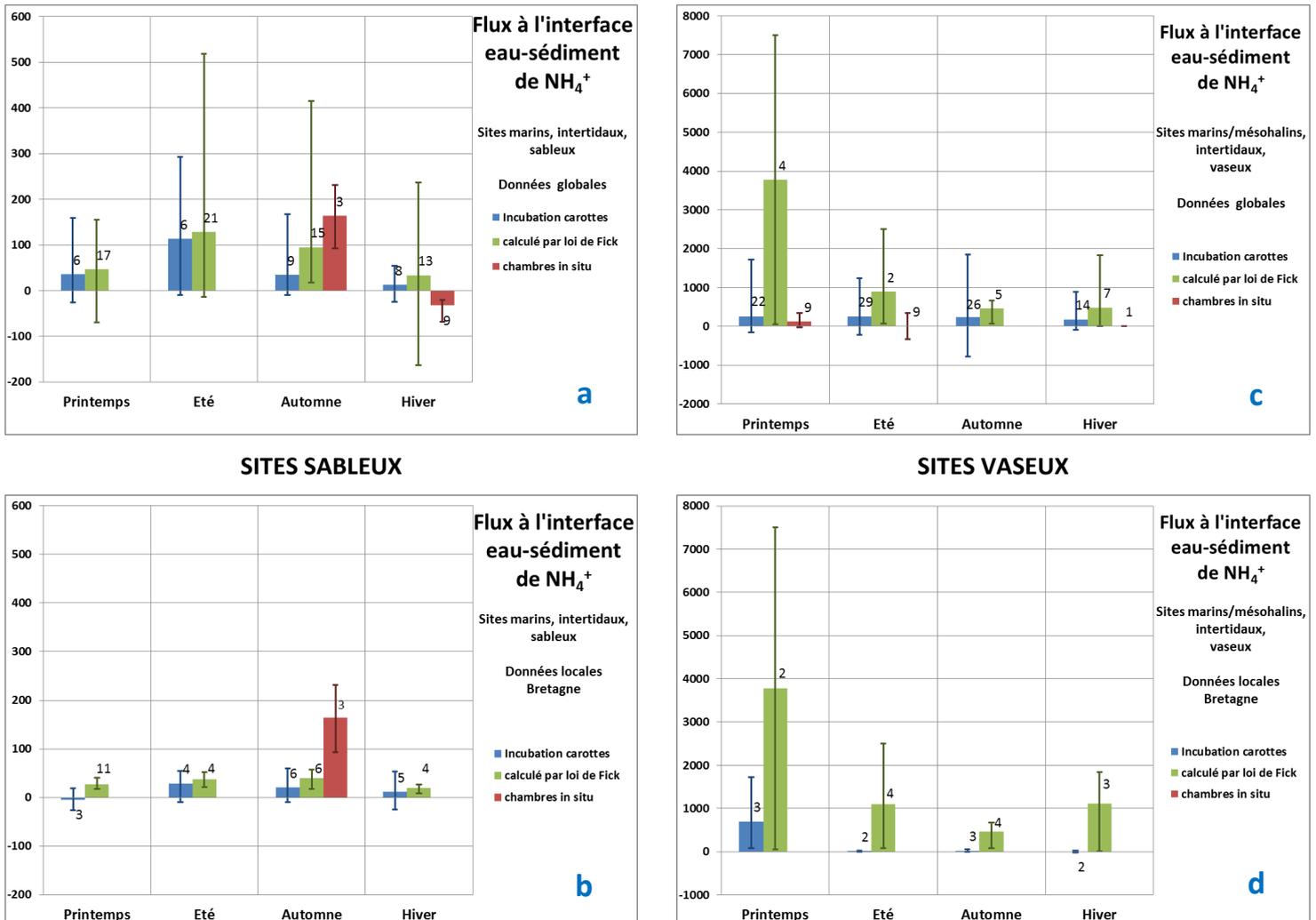


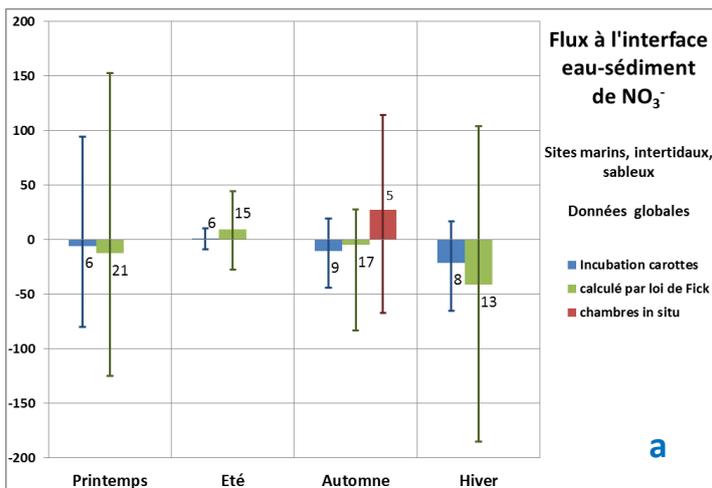
Figure 19 : Flux d'ammonium (NH_4^+) à l'interface eau-sédiment issus de données bibliographiques en $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. a : données globales pour des sites sableux ; b : données bretonnes pour des sites sableux ; c : données globales pour des sites vaseux ; d : données bretonnes pour des sites vaseux. Le nombre d'observations (sites étudiés) est indiqué au niveau de chaque barre.

5.1.1.2 Nitrates (NO_3^-)

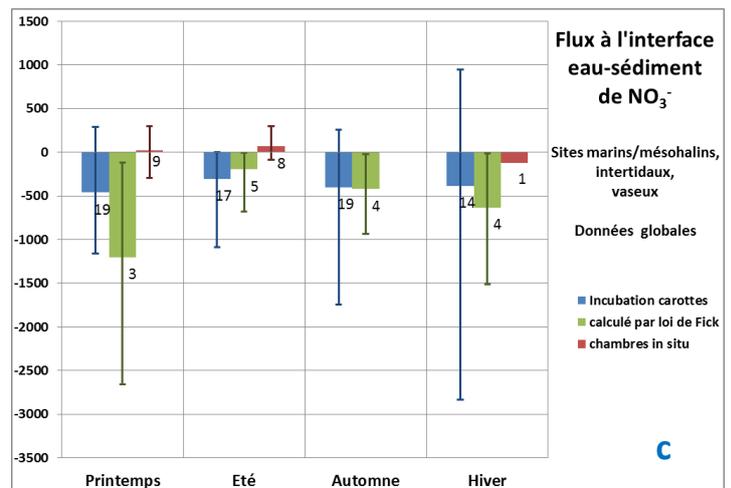
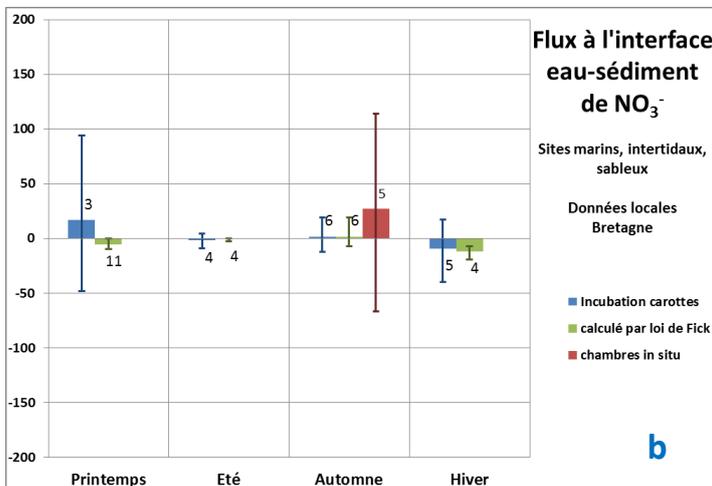
Contrairement au flux d'ammonium, les flux de nitrates sont globalement orientés dans le sens d'un transfert de l'eau vers le sédiment (Figure 20). Sur les sites vaseux, ce constat est assez clair (Figure 20 c et d). Sur les sites sableux toutefois, la moyenne des flux indique un bilan assez faible, avec des transferts pouvant s'effectuer parfois dans les deux sens (eau-sédiment ou sédiment-eau ; Figure 20 a et b).

De la même façon que pour l'ammonium, les flux de nitrates sur les sites vaseux sont d'un ordre de grandeur dix à vingt fois supérieur à ceux des sites sableux.

Concernant les variations saisonnières, une tendance est difficile à dégager sur les sites sableux. Le printemps et l'hiver semblent toutefois présenter des flux plus importants qu'en été et en automne. Sur les sites vaseux, une variation saisonnière semble se dégager, avec des flux de nitrates plus importants au printemps et en hiver (Figure 20 c et d). L'été est une saison de moindre transfert de nitrates sur ces sites. Les données obtenues en chambres benthiques par le CEVA sur la vasière du Quélisoy (CEVA, 2009) montrent un pompage des nitrates par le sédiment de l'ordre de $118 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ durant l'été. En fin d'été cette valeur est divisée par un facteur 5.



SITES SABLEUX



SITES VASEUX

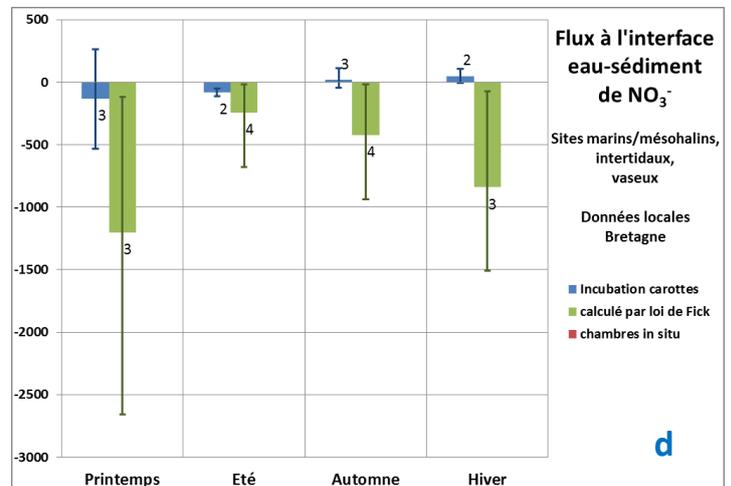


Figure 20 : Flux de nitrates (NO₃⁻) à l'interface eau-sédiment issus de données bibliographiques en $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.
 1. a : données globales pour des sites sableux ; b : données bretonnes pour des sites sableux ; c : données globales pour des sites vaseux ; d : données bretonnes pour des sites vaseux. Le nombre d'observations (sites étudiés) est indiqué au niveau de chaque barre.

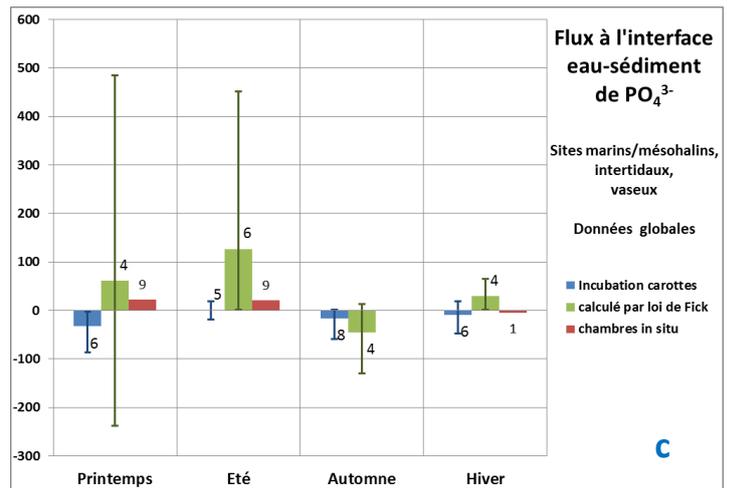
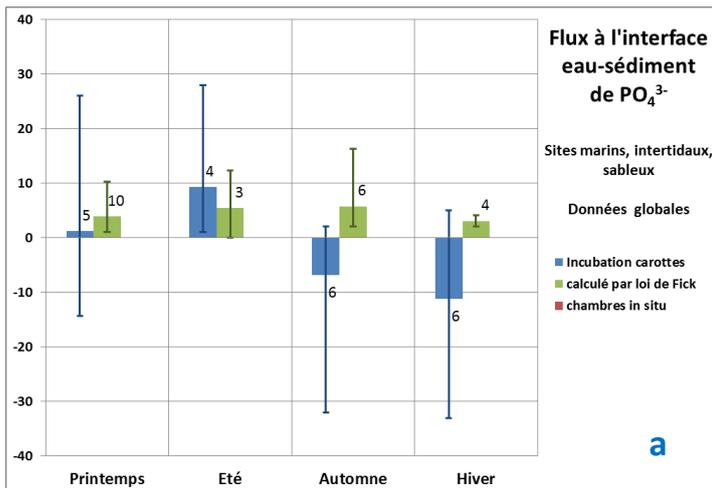
5.1.1.3 Phosphore (PO_4^{3-})

Les données bibliographiques de flux de phosphore sont présentées en Figure 21. Les données globales et locales sont très comparables étant donné qu'une grande partie des données compilées sont des données locales bretonnes.

A nouveau, les flux sur les sites vaseux sont d'un ordre de grandeur dix à vingt fois supérieur à ceux des sites sableux.

Concernant le sens des flux, des différences sont observées selon la nature des sites mais aussi selon les méthodes d'évaluation. Ceci rend difficile l'énoncé d'une tendance générale. En sites sableux, d'après les résultats obtenus par la loi de Fick, les flux tendent vers un export du phosphore du sédiment vers l'eau sur toute l'année. Les résultats obtenus par l'incubation de carottes indiquent également un export de phosphore du sédiment vers l'eau au printemps et en été, mais un flux inverse en automne et en hiver. Sur sites vaseux, la loi de Fick indique un export du phosphore du sédiment vers l'eau en hiver, et surtout au printemps et en été, et un flux inverse en automne. En utilisant l'incubation de carottes sur ces sites, les flux de phosphore apparaissent très faibles sur l'ensemble de l'année avec toutefois une légère tendance à la séquestration par le sédiment. Les quelques données obtenues par la méthode des chambres *in situ* indiquent principalement un faible relargage du sédiment vers l'eau au printemps et en été sur sites vaseux. Les données obtenues par le CEVA en chambres benthiques sur la vasière du Quélisoy (CEVA, 2009) montrent de faibles flux en phosphore en juillet, août et septembre avec un flux moyen de $-25 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

Pour le phosphore, il n'est donc pas évident de dégager une tendance nette quant au sens des flux et à leurs variations saisonnières. Le faible nombre d'observations pourrait être à l'origine de la variabilité observée dans les résultats.



SITES SABLEUX

SITES VASEUX

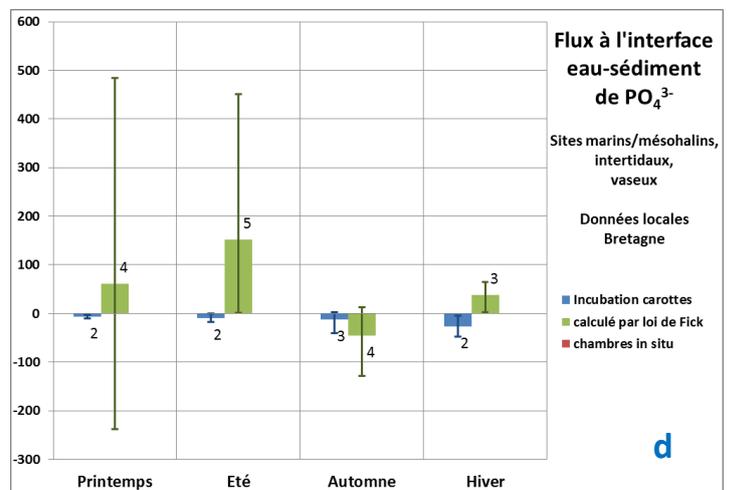
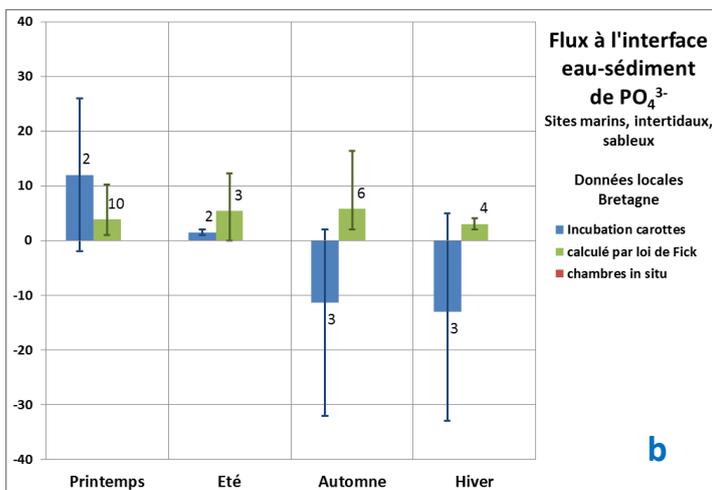


Figure 21 : Flux de phosphore (PO₄³⁻) à l'interface eau-sédiment issus de données bibliographiques en μmol.m⁻².h⁻¹. a : données globales pour des sites sableux ; b : données bretonnes pour des sites sableux ; c : données globales pour des sites vaseux ; d : données bretonnes pour des sites vaseux. Le nombre d'observations (sites étudiés) est indiqué au niveau de chaque barre.

L'hypothèse d'un sédiment source de sels nutritifs est donc à moduler selon les sites et le type de nutriments considérés. Par ailleurs, la méthodologie de mesure est importante à prendre en compte pour estimer la représentativité du résultat obtenu.

La compilation des résultats publiés dans la bibliographie permet toutefois de dégager de grandes tendances à savoir :

- L'ammonium semble être le nutriment majoritairement relargué par les sédiments qu'ils soient sableux ou vaseux
- Les sédiments semblent être davantage un puit à nitrates
- La complexité du cycle du phosphore dans les sédiments fait qu'il n'est pas possible de trancher sur le rôle majeur du sédiment sur cet élément.
- Les sédiments vaseux fournissent davantage de nutriments à la masse d'eau que les sédiments sableux.

Toutefois, les données présentées n'intègrent pas les mécanismes tels que l'advection et la remise en suspension. Ces derniers semblent pourtant primordiaux en zones côtières de faible profondeur et sur sédiments sableux et pourraient donc être dominants par rapport aux flux diffusifs présentés ci-dessus.

5.1.2 Apports de sels nutritifs sédimentaires pour entretenir la marée verte

« Quelle est la contribution du sédiment au maintien de la « marée verte » quand les apports terrigènes d'azote ou de phosphore inorganique sont faibles ? »

Nous avons montré dans le chapitre sur la modélisation associée aux temps de résidence que la production de sels nutritifs par les sédiments était modulée essentiellement par l'apport de matière organique facilement dégradable issue de la production primaire locale. En zones côtières, dans les secteurs où l'eau a un temps de résidence faible, le phytobenthos tend à gouverner les cycles de régénération de l'azote et du phosphore. Dans les secteurs à temps de résidence élevés, la production de matière organique et la consommation de sels nutritifs par le phytoplancton est dominante. Lors de développements macroalgaux massifs, ces derniers tendent à remplacer la production primaire benthique et donc à stimuler :

- La régénération des sels nutritifs dans les sédiments.
- L'export des sels nutritifs vers la colonne d'eau
- Le couplage nitrification/dénitrification qui exporte l'azote vers l'atmosphère sous forme gazeuse. Ce phénomène n'est présent que si les teneurs en oxygène sont suffisantes pour maintenir une production de nitrate par nitrification. Dans le cas contraire, la nitrification et la dénitrification diminuent fortement. L'export d'azote vers l'atmosphère ne se fait plus, sauf en partie sous forme de NH_3 gazeux dans les cas extrêmes de putréfaction de la biomasse algale.
- La dégradation de la matière organique. Les sédiments sableux constituent un réacteur très performant pour dégrader la matière organique, en particulier quand la percolation et la remise en suspension maintiennent un niveau d'oxygénation élevé. Les sels nutritifs exportés vers la colonne d'eau peuvent donc aider à maintenir la production primaire macrophytique. Toutefois les zones amont des estuaires, à faible salinité, et la proportion de particules fines dans les sédiments, vont moduler les exportations de phosphate et donc leur disponibilité pour la production primaire. Toutefois, les sédiments comprenant une part de particules fines ($< 63\mu\text{m}$), plus en amont des estuaires, semblent être des puits à phosphates. Ce phénomène déséquilibre le rapport N/P optimum à la croissance des algues et pourrait rendre limitant la disponibilité du phosphore.

Lorsque les apports de matière organique sont trop importants, l'anoxie du sédiment ralentit globalement le couplage nitrification/dénitrification par manque de nitrate et d'oxygène. L'azote reste donc dans l'écosystème sous diverses formes de dégradation et sous forme d'ammonium à la fois dans la colonne d'eau et dans le sédiment, avec un effet mémoire des sédiments sur le court terme.

En cas d'enfouissement important de cette matière organique, sous l'effet des vagues en bord de plage, des réactions anaérobies se mettent en place avec production de CO_2 et de CH_4 , de gaz H_2S , d'azote sous forme gazeuse NH_3 et de molécules organiques azotées volatiles odorantes... Une diagénèse précoce peut se mettre en place qui va fixer les matières. Plus ces dernières seront

compactées et modifiées chimiquement, moins elles seront disponibles lors des épisodes de remise en suspension. Ce processus nécessite plus de 50 cm de sédiment vaseux et plusieurs mètres de sédiment sableux. A l'inverse, la remise en suspension des sédiments superficiels peut diluer les composés produits dans la colonne d'eau.

La production de sulfures pendant ces épisodes d'anoxie, va perturber l'équilibre des complexes du phosphore. Des sulfures de métaux peu solubles vont chélater le fer, l'aluminium... en provoquant la libération des phosphates dans le milieu. Ce phénomène n'impacte pas le calcium et ses complexes avec le phosphore. Au bilan, la dégradation anoxique des débris d'algues va favoriser la mobilisation des phosphates pouvant ainsi supporter la production primaire macroalgale déjà installée.

La réponse à cette question serait donc a priori positive : le sédiment peut contribuer à maintenir une prolifération d'algues vertes. L'évaluation quantitative du phénomène reste à effectuer par des études plus spécifiques qui intègreraient le suivi de la production primaire à la fois planctonique, benthique et macrophytique. Il y a compétition entre ces productions. Les équilibres varient probablement avec la saison et les conditions environnementales.

5.1.3 Effets mémoire du sédiment

« Dans les politiques de réduction des apports terrigènes, abaissement du niveau des nitrates et des phosphates dans les rivières et fleuves côtiers, quel sera l'effet mémoire du sédiment ? »

Les données présentées plus haut, indiquent globalement des cycles rapides de production des sels nutritifs et de leur utilisation, le phénomène étant gouverné par la production primaire locale benthique ou pélagique. Les apports terrigènes d'azote et de phosphore inorganiques dissous favorisent la mise en place de cette production primaire micro et/ou macrophytique qui s'entretient partiellement par régénération des sels nutritifs à partir de cette matière organique lors de sa dégradation. Le processus se déroule dans la colonne d'eau mais aussi, et de manière plus intense, dans les sédiments.

Les effets mémoires semblent de courte durée pour l'azote dans les zones superficielles du sédiment. Les surconcentrations génèrent des flux vers la colonne d'eau sous forme d'ammonium ou de nitrates. Les cinétiques de ces processus peuvent constituer un stockage temporaire, au sens stricte, mais mobilisable rapidement par diffusion ou remise en suspension.

Le cas des phosphates est plus complexe, car nous avons vu qu'il est piégé temporairement dans les sédiments en amont des estuaires. Il reste mobilisable lorsque les conditions physico-chimiques changent : variations de salinité, remise en suspension, transport des particules fines...

Pour un effet mémoire sur le long terme, il faudrait évaluer les temps de résidence des masses d'eau côtières et les transports de sédiment par remise en suspension puis sédimentation. La matière organique enfouie lors de tempêtes, sous l'action des vagues, se minéralise lentement en condition souvent anoxique. Les surconcentrations en ammonium et en phosphates sont alors favorables à l'enrichissement de la colonne d'eau lors d'éventuelles remises en suspension ou par simple advection générée par le bullage des composés gazeux.

Il a été montré dans cette étude bibliographique que les sédiments en zones oligohalines en amont des estuaires étaient favorables au stockage des phosphates sous forme de complexes avec Fe, Al, Mn. Les variations de salinités entraînent une solubilisation des phosphates de même que la production de sulfures en période d'anoxie. La présence de vases très réduites dans le bouchon vaseux estuarien et les variations de salinités induites par les marées et/ou l'hydrodynamisme des fleuves côtiers vont donc permettre la solubilisation des phosphates stockés en phase salée et l'inverse en phase oligohaline. Les périodes de tempêtes avec une remise en suspension des sédiments oligohalins dans l'eau de mer va aussi contribuer à libérer les phosphates dans le milieu. Il y a donc bien un effet mémoire dont la constante de temps peut varier de quelques heures (marées) à quelques mois (tempêtes) ou années (tempêtes et pluies exceptionnelles).

La part de la diagénèse, formation des roches sédimentaires, qui fixe l'azote ou le phosphore n'est pas connue sur les zones étudiées.

Il apparaît difficile de tirer des conclusions quantitatives à la lumière du peu d'études disponibles. Les bilans massiques sédimentaires publiés pour certaines zones laissent supposer la présence d'un stock de phosphates important qui rendrait ce nutriment peu susceptible d'être limitant dans le développement des marées vertes. Les mesures des flux de phosphates réels, à l'interface eau-sédiment, montrent qu'ils ne sont pas toujours corrélés aux gradients de concentrations. Les sédiments peuvent absorber des phosphates de la colonne d'eau alors qu'ils sont plus concentrés que la masse d'eau. C'est notable dans les parties amont intertidales des baies. De même la compétition entre les différentes productions primaires est peu caractérisée et elle ne l'est pas du tout pour le microphytobenthos. Il apparaît donc nécessaire de confirmer et de quantifier ces flux sédimentaires par des acquisitions de données récentes et notamment dans les baies sableuses les plus concernées par le développement des algues vertes. En effet, la diminution des apports de phosphore de ces dernières années pourrait avoir modifié l'effet mémoire du compartiment sédimentaire.

5.2 Recommandations

D'après les données et les hypothèses discutées ci-dessus, il apparaît des manques en termes de connaissances des écosystèmes, en particulier sur le couplage pélagique/benthique, ses variations en réponse aux apports terrigènes et l'effet de la présence des algues proliférantes.

Sont schématisés, de manière très simplifiée, les différents réservoirs de N et P dans un écosystème côtier à marées vertes dans la Figure 22. Les mécanismes de transfert entre les réservoirs sont listés avec un codage couleur qui indique le niveau de connaissance actuel d'après les études réalisées sur le sujet.

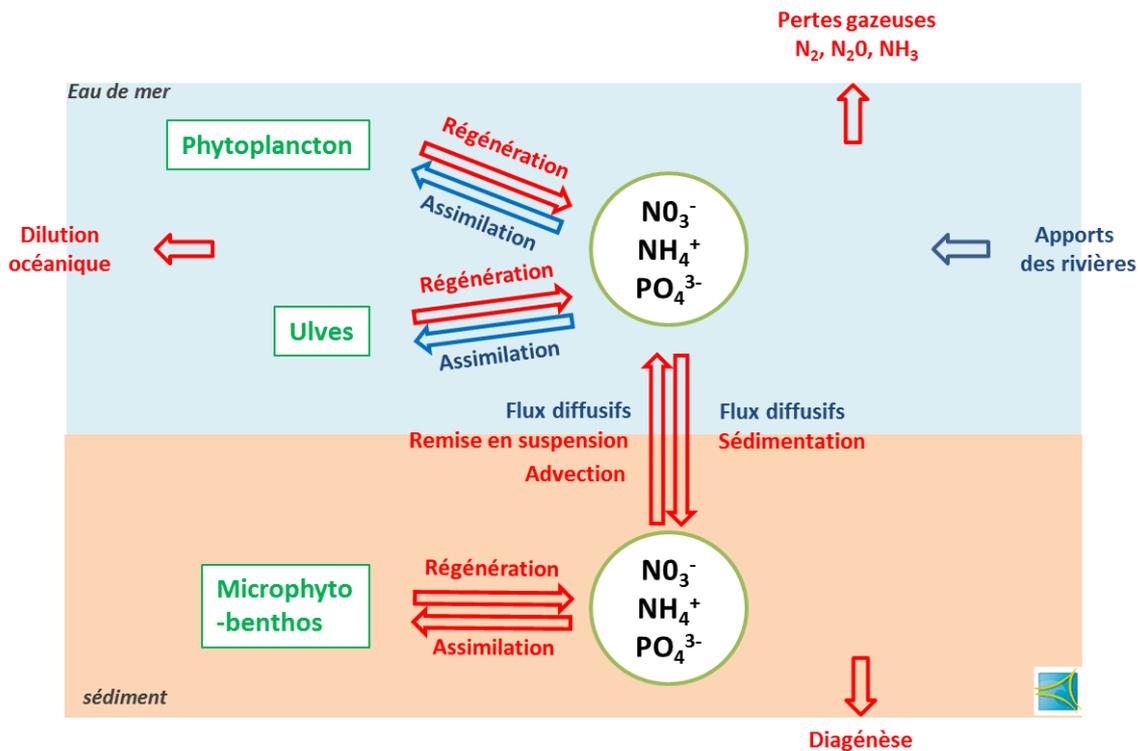


Figure 22 : schéma présentant l'état des connaissances sur les cycles biogéniques de l'azote et du phosphore en écosystème côtier soumis aux marées vertes. En bleu, les mécanismes pour lesquels des données locales sont disponibles. En rouge, les mécanismes identifiés sans données locales.

Le Tableau 12 et la Figure 22 sont présentés afin d'aider à la sélection des projets complémentaires permettant d'améliorer la connaissance des écosystèmes à marées vertes afin de consolider leur modélisation et établir des paramètres de gestion. Il faut noter que les « quelques données locales » sont souvent des données collectées sur des sites mineurs en terme de marées vertes et issues d'études parfois très anciennes (20 à 30 ans). Ils donnent des indications sur les mécanismes, mais permettent difficilement d'intégrer les données dans une modélisation.

Tableau 12 : Résumé non exhaustif de l'état des connaissances concernant les réservoirs à N et P et les mécanismes de transfert dans les écosystèmes côtiers à marées vertes.

Réservoirs à N et P	Formes	Technique	Etat des connaissances
Dissous colonne d'eau	Inorganiques	Analyses de routine	Données réseaux de suivi
Sédimentaire	inorganiques	Connues	Quelques données locales
Phytoplancton (PP)	Organiques	Analyses de routine	Quelques données locales
Ulves	Organiques	Analyses de routine	Données locales
Microphytobenthos (MPB)	Organiques	Connues	Absence de données locales
Réseau trophique	Organiques	Connues	Absence de données locales
Détritique	Organiques	Connues	Quelques données locales

Mécanismes de transfert N et P	Technique	Etat des connaissances
Assimilation par PP	^{15}N , ^{14}C , ^{32}P , cinétiques	Quelques données locales
Assimilation par Ulves	^{15}N , ^{14}C , ^{32}P , cinétiques	Données locales + quotas
Assimilation par MPB	^{15}N , ^{14}C , ^{32}P , cinétiques	Absence de données locales
Régénération à partir de PP	^{15}N , ^{32}P , cinétiques	Quelques données partielles
Régénération à partir de Ulves	^{15}N , ^{32}P , cinétiques	Absence de données locales
Régénération à partir de MPB	^{15}N , ^{32}P , cinétiques	Absence de données locales
Régénération à partir du détritique	^{15}N , ^{32}P , cinétiques	Quelques données locales
Apports des rivières	Analyses de routine	Données réseaux de suivi
Pertes gazeuses	R&D	Absence de données locales
Diagénèse	R&D	Absence de données locales
Dilution océanique	modélisation	Quelques données locales
Flux diffusifs eau/sédiment	Carottes, chambres...	Quelques données locales
Advection	R&D	Absence de données locales
Remise en suspension	R&D	Absence de données locales
Sédimentation	R&D	Absence de données locales

Une approche pluridisciplinaire est indispensable du fait de l'importance des processus biologiques, chimiques et des phénomènes physiques de mélange et de remise en suspension. Le besoin se situe moins sur la mise en évidence des mécanismes fins que sur l'établissement de bilans globaux permettant de valider la modélisation des grands cycles de l'azote et du phosphore.

Quelques pistes de réflexion sur les expériences à envisager sont proposées ci-après :

- Etudes globales des écosystèmes :
 - Focaliser les études sur les sites à marées vertes historiques
 - Déterminer l'origine de la matière organique sédimentaire superficielle à différentes périodes de l'année.
 - Origine terrigènes : un traceur pourrait être les acides fulviques, ou le ratio $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$
 - Origine planctonique ou microphytobenthique : traceur ?

- Origine macroalgues vertes : un traceur pourrait être le rhamnose des polysaccharides pariétaux qui est assez spécifique de ce groupe d'algues.
 - Intégrer dans les études des mesures spécifiques pour la productivité primaire du plancton et du microphytobenthos et leur impact sur les flux sédimentaires de sels nutritifs.
- Echanges eau-sédiment :
 - Intégrer dans les études de flux, les mesures des effets liés à l'advection et à la remise en suspension qui sont sans doute dominants en zone littorale peu profonde. Par exemple : en se focalisant sur la zone dite du « rideau » de faible épaisseur se déplaçant sur l'estran en fonction de la marée. Mesure de la matière organique dissoute et des sels nutritifs sur des cycles de marées.
- Mécanismes :
 - Evaluer les cinétiques de dégradabilité en laboratoire de la matière organique algale, en présence et en absence de bactéries benthiques en s'inspirant des méthodes utilisées pour les stations d'épuration (biodégradabilité à X jours, ou ultime).
 - Modéliser la dégradation des ulves en présence de différents sédiments
 - Avec les mesures par enceintes *in situ*, étudier les mécanismes de transfert de l'azote sur une zone de sédiment intégrant des macroalgues vertes en surface en phase de croissance ou à l'état détritique. La méthode par dilution isotopique avec ¹⁵N permettra de visualiser les compartiments réactionnels et les cinétiques associées.
 - Avec l'approche par carottages incubées au laboratoire ou par mésocosmes, étudier les mécanismes de transfert du phosphore par dilution isotopique avec ³²P.

Compte tenu des nombreux mécanismes à étudier, de la mise en œuvre des méthodologies existantes généralement lourdes et de la variabilité saisonnière, intra-site et inter-site, la caractérisation des flux de nutriments provenant du sédiment s'avère complexe. Toutefois, pour répondre à la disposition 10A-2 du SDAGE 2016-2021 du bassin Loire-Bretagne, il convient d'appréhender ce type de flux sédimentaire.

Le CEVA utilise depuis plusieurs années les ulves comme bioindicateurs du degré d'eutrophisation des sites où elles se trouvent. De nombreuses études ont d'ailleurs montré leur capacité à intégrer les changements environnementaux de court terme, leur contenu interne en azote et en phosphore devenant donc un bon proxy de la qualité du milieu dans lequel elles se développent. Une estimation de la part de nutriment provenant du sédiment pourrait alors être envisagée par la mise en place de méthodologies permettant de suivre (1) *in situ* l'évolution des stocks d'azote et de phosphore des ulves en contact du sédiment et maintenues hors d'influence de celui-ci (mesures de quotas et taux de croissance des ulves) (2) en laboratoire, l'analyse comparée de la croissance des ulves et de l'évolution de leur quota en N et P en conditions contrôlées (bac sans sédiment et bac avec différents types de sédiments et modalités de remise en suspension du sédiment). Ces deux expérimentations combinées devraient permettre de quantifier l'influence du relargage sédimentaire sur le développement des algues vertes sans avoir à étudier l'ensemble des processus aboutissant à ce résultat.

6 References

- Anderson IC, Tobias CR, Neikirk, B. B., Wetzel, R. L. (1997) Development of a process-based nitrogen mass balance model for a Virginia (USA) *Spartina alterniflora* salt marsh: implications for net DIN flux. *Marine Ecology Progress Series* 159:13–27
- Andrieux-Loyer F (1997) Les formes de phosphore particulaire et sédimentaire en environnement côtier. Méthodes d'analyse, biodisponibilité, échange, Université de Bretagne Occidentale
- Andrieux-Loyer F, Aminot A (2001) Phosphorus Forms Related to Sediment Grain Size and Geochemical Characteristics in French Coastal Areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 52:617–29
- Andrieux-Loyer F, Azandegbe A, Caradec F, Philippon X, et al. (2014) Impact of Oyster Farming on Diagenetic Processes and the Phosphorus Cycle in Two Estuaries (Brittany, France). *Aquatic Geochemistry* 20:573–611
- Andrieux-Loyer F, Philippon X, Bally G, Kérouel R, et al. (2008) Phosphorus dynamics and bioavailability in sediments of the Penzé Estuary (NW France): in relation to annual P-fluxes and occurrences of *Alexandrium Minutum*. *Biogeochemistry* 88:213–31
- Anschutz P, Smith T, Mouret A, Deborde J, et al. (2009) Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 84:84–90
- Asmus RM, Jensen MH, Jensen KM, Kristensen E, et al. (1998) The Role of Water Movement and Spatial Scaling for Measurement of Dissolved Inorganic Nitrogen Fluxes in Intertidal Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 46:221–32
- Auby I, Manaud F, Maurer D, Trut G (1994) Etude de la prolifération des algues vertes dans le bassin d'Arcachon. Etude IFREMER-CEMAGREF-SSASARBAC. Plouzané, France: IFREMER, 146 p
- Azandégbe A, Poly F, Andrieux-Loyer F, Kérouel R, et al. (2012) Influence of oyster culture on biogeochemistry and bacterial community structure at the sediment-water interface. *FEMS microbiology ecology* 82:102–17
- Bailey EM (2005) Measurements of Nutrient and Oxygen Fluxes in Estuarine and Coastal Marine Sediments: Literature Review and Data Report. University of Maryland Center for Environmental Science, Chesapeake Biological Laboratory
- Barranguet C, Kromkamp J, Peene J (1998) Factors controlling primary production and photosynthetic characteristics of intertidal microphytobenthos. *Marine Ecology Progress Series* 173:117–26
- Baturin G (2003) Phosphorus cycle in the ocean. *Lithology and Mineral Resources* 38:101–19
- Beck M, Dellwig O, Holstein JM, Grunwald M, et al. (2008a) Sulphate, dissolved organic carbon, nutrients and terminal metabolic products in deep pore waters of an intertidal flat. *Biogeochemistry* 89:221–38
- Beck M, Dellwig O, Liebezeit G, Schnetger B, Brumsack H (2008b) Spatial and seasonal variations of sulphate, dissolved organic carbon, and nutrients in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 79:307–16
- Beck M, Koester J, Engelen B, Holstein JM, et al. (2009) Deep pore water profiles reflect enhanced microbial activity towards tidal flat margins. *Ocean Dynamics* 59:371–83
- Ben-Yaakov SA (1973) pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography* 18:86–94
- Berner R (1977) Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments. *Limnology and Oceanography* 22:781–86

- Billerbeck M, Werner U, Bosselmann K, Walpersdorf E, Huettel M (2006a) Nutrient release from an exposed intertidal sand flat. *Marine Ecology Progress Series* 316:35–51
- Billerbeck M, Werner U, Polerecky L, Walpersdorf E, et al. (2006b) Surficial and deep pore water circulation governs spatial and temporal scales of nutrient recycling in intertidal sand flat sediment. *Marine Ecology Progress Series* 326:61–76
- Blackburn T (1979) Method for measuring rates of NH₄⁺ turnover in anoxic marine sediments, using a N₁₅-NH₄⁺ dilution technique. *Applied and Environmental Microbiology* 37:760–65
- Blackburn T, Lund B, Krom MD (1988) C-mineralization and N-mineralization in the sediments of earthen marine fishponds. *Marine Ecology Progress Series* 44:221–27
- Blackburn TH, Sørensen J (1988) Nitrogen cycling in coastal marine environments. Published on behalf of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU) by Wiley. Chichester [West Sussex], New York
- Boucher G, Clavier J (1990) Contribution of benthic biomass to overall metabolism in New-Caledonia lagoon sediments. *Marine Ecology Progress Series* 64:271–80
- Boucher G, Clavier J, Garrigue C (1994) Estimation of bottom ammonium affinity in the New-Caledonia lagoon. *Coral Reefs* 13:13–19
- Boucher G., Boucher-Rodoni R. (1988) In situ measurement of respiratory metabolism and nitrogen fluxes at the interface of oyster beds. *Mar. Ecol. Prog. Ser* 44:229–38
- Boulton AJ (1985) A sampling device that quantitatively collects benthos in flowing or standing waters. *Hydrobiologia* 127:31–39
- Bowen JL, Babbin AR, Kearns PJ, Ward BB (2014) Connecting the dots: linking nitrogen cycle gene expression to nitrogen fluxes in marine sediment mesocosms. *Frontiers in Microbiology* 5
- Boynton WR, Kemp WM (1985) Nutrient regeneration and oxygen-consumption by sediments along an estuarine salinity gradient. *Marine Ecology Progress Series* 23:45–55
- Brady DC, Testa JM, Di Toro, D. M., Boynton WR, Kemp, W. Michael (2013) Sediment flux modeling: Calibration and application for coastal systems. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 117:107–24
- Cabrita MT, Catarino F, Vale C (1999) The effect of tidal range on the flushing of ammonium from intertidal sediments of the Tagus estuary, Portugal. *Oceanologica Acta* 22:291–302
- Caffrey, J. M., Harrington N, Ward B (2002) Biogeochemical processes in a small California estuary. 1. Benthic fluxes and pore water constituents reflect high nutrient freshwater inputs. *Marine Ecology Progress Series* 233:39–53
- Cann (1993) Etude de l'évolution des flux de phosphore apportés au littoral par un cours d'eau. Exemple du Yar en baie de Lannion
- Capone DG (2008) Nitrogen in the marine environment. Elsevier. Amsterdam, Boston
- CEVA (2009) Programme d'intervention du CEVA en faveur de l'action régionale et interdépartementale pour la maîtrise des phénomènes de marées vertes CIMAV 2009. Projet 5 - Application du modèle écologique Mars-Ulves à la détermination des objectifs de qualité nitrates/ulves en milieux vaseux (site du Blavet)
- Chase EM, Sayles FL (1980) Phosphorus in suspended sediments of the Amazon River. *Estuarine and Coastal Marine Science* 11:383–91
- Clavier J, Boucher G, Chauvaud L, Fichez R, Chifflet S (2005) Benthic response to ammonium pulses in a tropical lagoon: implications for coastal environmental processes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 316:231–41

- Cook PLM, Veuger B, Boeer S, Middelburg JJ (2007) Effect of nutrient availability on carbon and nitrogen incorporation and flows through benthic algae and bacteria in near-shore sandy sediment. *Aquat. Microb. Ecol.* 49:165–80
- Corbett D (2010) Resuspension and estuarine nutrient cycling: insights from the Neuse River Estuary. *Biogeosciences* 7:3289–300
- Cowan J, Boynton WR (1996) Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns, controlling factors and ecological significance. *Estuaries* 19:562–80
- Dettmann EH (2001) Effect of Water Residence Time on Annual Export and Denitrification of Nitrogen in Estuaries: A Model Analysis. *Estuaries* 24:481
- Di Toro D (2001) *Sediment flux modeling*. Wiley-Interscience. New York
- Diaz J, Ingall E, Benitez-Nelson C, Paterson D, et al. (2008) Marine polyphosphate: A key player in geologic phosphorus sequestration. *Science* 320:652–55
- Douchement C (1987) Chimie de deux milieux marins anoxiques eaux hydrothermales et eaux interstitielles des sédiments. Méthodologie des prélèvements et des analyses des composés de l'azote, du phosphore, et du silicium. Dynamique de leur circulation en sédiments côtiers. PhD, Université de Bretagne Occidentale
- Duarte CM (1995) Submerged aquatic vegetation in relation to different nutrient regimes. *Ophelia* 41:87–112
- Dudley, B. J., Gahnstrom, A. M. E., Walker, D. I. (2001) The role of benthic vegetation as a sink for elevated inputs of ammonium and nitrate in a mesotrophic estuary. *Marine Ecology Progress Series* 219:99–107
- Dugdale RC, Goering JJ (1967) Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography* 12:196–206
- Evrard V, Cook PLM, Veuger B, Huettel M, Middelburg JJ (2008) Tracing carbon and nitrogen incorporation and pathways in the microbial community of a photic subtidal sand. *Aquat. Microb. Ecol.* 53:257–69
- Falcão M, Vale C (1995) Tidal flushing of ammonium from intertidal sediments of Ria Formosa, Portugal. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29:239–44
- Fanning K, Carder K, Betzer P (1982) Sediment resuspension by coastal waters - a potential mechanism for nutrient re-cycling on the oceans margins. *Deep-Sea Research Part a - Oceanographic Research Papers* 29:953–65
- Fear JM, Thompson SP, Gallo TE, Paerl HW (2005) Denitrification rates measured along a salinity gradient in the eutrophic Neuse River estuary, North Carolina, USA. *Estuaries* 28:608–19
- Feuillet-Girard M, Gouleau D, Blanchard G, Joassard L (1997) Nutrient fluxes on an intertidal mudflat in Marennes-Oléron Bay, and influence of the emersion period. *Aquat. Living Resour.* 10:49–58
- Feuillet-Girard M, Héral M, Sornin J, Deslous-Paoli J, et al. (1988) Éléments azotés de la colonne d'eau et de l'interface eau-sédiment du bassin de Marennes-Oléron: Influence des cultures d'huîtres. *Aquat. Living Resour.* 1:251–65
- Fox LE, Sager SL, Wofsy SC (1985) Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary. *Limnology and Oceanography* 30:826–32
- Froelich PN (1988) Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnology and Oceanography* 33:649–68

- Gardner W, Seitzinger SP, Malczyk J (1991) The effect of sea salts on the forms of nitrogen released from estuarine and fresh water sediments - Does ion-pairing affect ammonium flux. *Estuaries* 14:157–66
- Glibert PM, Lipschultz F, McCarthy, J. J., Altabet, M. A. (1982) Isotope-dilution models of uptake and remineralization of ammonium by marine plankton. *Limnology and Oceanography* 27:639–50
- Huettel M, Roy H, Precht E, Ehrenhauss S (2003) Hydrodynamical impact on biogeochemical processes in aquatic sediments. *Hydrobiologia* 494:231–36
- Iizumi H, Hattori A, McRoy, C. P. (1982) Ammonium regeneration and assimilation in eelgrass (*Zostera marina*) beds. *Marine Biology* 66:59–65
- INERIS (2010) Description des phénomènes et procédés et enjeux de maîtrise des risques
- Janssen F, Huettel M, Witte U (2005) Pore-water advection and solute fluxes in permeable marine sediments (II): Benthic respiration at three sandy sites with different permeabilities (German Bight, North Sea). *Limnology and Oceanography* 50:779–92
- Jochem, F. J., McCarthy, M. J., Gardner, W. S. (2004) Microbial ammonium cycling in the Mississippi River plume during the drought spring of 2000. *Journal of Plankton Research* 26:1265–75
- Jones I, Gowns I, Arnold A, McCall S, Bowes M (2015) The effects of increased flow and fine sediment on hyporheic invertebrates and nutrients in stream mesocosms. *Freshwater Biology* 60:813–26
- Joye SB (2003) Denitrification in the Marine Environment. In: Bitton G (ed) *Encyclopedia of Environmental Microbiology*: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA
- Joye SB, An S (1999) Denitrification in Galveston Bay. Final Technical Report to the Texas Water Development Board:97
- Joye SB, Paerl HW (1994) Nitrogen cycling in microbial mats: rates and patterns of denitrification and nitrogen fixation. *Marine Biology* 119:285–95
- Joye SB, Smith SV, Hollibaugh, J. T., Paerl HW (1996) Estimating denitrification rates in estuarine sediments: A comparison of stoichiometric and acetylene based methods. *Biogeochemistry* 33:197–215
- Krause-Jensen D, McGlathery KJ, Rysgaard S, Christensen PB (1996) Production within dense mats of the filamentous macroalga *Chaetomorpha linum* in relation to light and nutrient availability. *Marine ecology progress series*. Oldendorf 134:207–16
- Lepoint G, Gobert S, Dauby P, Bouquegneau, J. M. (2004) Contributions of benthic and planktonic primary producers to nitrate and ammonium uptake fluxes in a nutrient-poor shallow coastal area (Corsica, NW Mediterranean). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 302:107–22
- Lerat Y (1990) Cycles annuels de la matière organique et des éléments nutritifs dans les sédiments d'un écosystème côtier (baie de Morlaix, France) interactions avec le compartiment pélagique. Thèse de Doctorat en Chimie Marine, Université de Bretagne Occidentale. Brest
- Lerat Y, Lasserre P, Lecorre P (1990) Seasonal changes in pore water concentrations of nutrients and their diffusive fluxes at the sediment water interface. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 135:135–60
- L'helguen S (1990) Assimilation et régénération des sels nutritifs azotés. PhD, UBO. Brest
- L'helguen S, Chauvaud L, Cuet P, Frouin P, et al. (2014) A novel approach using the ¹⁵N tracer technique and benthic chambers to determine ammonium fluxes at the sediment–water interface and its application in a back-reef zone on Reunion Island (Indian Ocean). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 452:143–51

- Magalhaes CM, Bordalo AA, Wiebe WJ (2002) Temporal and spatial patterns of intertidal sediment-water nutrient and oxygen fluxes in the Douro River estuary, Portugal. *Marine Ecology-progress Series* 233:55–71
- Magalhaes CM, Joye SB, Moreira, R. M., Wiebe WJ, Bordalo AA (2005) Effect of salinity and inorganic nitrogen concentrations on nitrification and denitrification rates in intertidal sediments and rocky biofilms of the Douro River estuary, Portugal. *Water Research* 39:1783–94
- McGlathery KJ, Sundbäck K, Anderson, Iris C. (2004) The Importance Of Primary Producers For Benthic Nitrogen And Phosphorus Cycling. In: Nielsen SL, Banta GT, Pedersen MF (eds) *Estuarine Nutrient Cycling: The Influence of Primary Producers*: Springer Netherlands, Dordrecht, p 231–261
- Monbet Y, Chardy P, Gros P (1991) Benthic flux studies in the Bay of St. Brieuc (France)
- Morin J, Morse J (1999) Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. *Marine Chemistry* 65:97–110
- Nielsen LP, Glud RN (1996) Denitrification in a coastal sediment measured in situ by the nitrogen isotope pairing technique applied to a benthic flux chamber. *Marine Ecology Progress Series* 137:181–86
- Nixon SW (2009) Eutrophication and the macroscope. In: Andersen J, Conley DJ (eds) *Eutrophication in coastal ecosystems: Towards better understanding and management strategies selected papers from the Second International Symposium on Research and Management of Eutrophication in Coastal Ecosystems, 20-23 June 2006, Nyborg, Denmark*: Springer, [Dordrecht], p 5–19
- Nowicki BL (1994) The Effect of Temperature, Oxygen, Salinity, and Nutrient Enrichment on Estuarine Denitrification Rates Measured with a Modified Nitrogen Gas Flux Technique. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 38:137–56
- Ogilvie B, Nedwell DB, Harrison RM, Robinson A, Sage A (1997) High nitrate, muddy estuaries as nitrogen sinks: the nitrogen budget of the River Colne estuary (United Kingdom). *Marine Ecology Progress Series* 150:217–28
- Porubsky W, Weston N, Moore W, Ruppel C, Joye SB (2014) Dynamics of submarine groundwater discharge and associated fluxes of dissolved nutrients, carbon, and trace gases to the coastal zone (Okatee River estuary, South Carolina). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131:81–97
- Raimonet M, Andrieux-Loyer F, Ragueneau O, Michaud E, et al. (2013) Strong gradient of benthic biogeochemical processes along a macrotidal temperate estuary: focus on P and Si cycles. *Biogeochemistry* 115:399–417
- Riedel T, Lettmann K, Schnetger B, Beck M, Brumsack H (2011) Rates of trace metal and nutrient diagenesis in an intertidal creek bank. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:134–47
- Roy H, Lee JS, Jansen S, Beer D de (2008) Tide-driven deep pore-water flow in intertidal sand flats. *Limnology and Oceanography* 53:1521–30
- Rysgaard S, Thastum P, Dalsgaard T, Christensen PB, Sloth NP (1999) Effects of salinity on NH₄⁺ adsorption capacity, nitrification and denitrification in Danish estuaries. *Estuaries* 22:21–30
- Sakamaki T, Nishimura O, Sudo R (2006) Tidal time-scale variation in nutrient flux across the sediment-water interface of an estuarine tidal flat. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 67:653–63
- Seidel M, Graue J, Engelen B, Koester J, et al. (2012) Advection and diffusion determine vertical distribution of microbial communities in intertidal sediments as revealed by combined biogeochemical and molecular biological analysis. *Organic Geochemistry* 52:114–29

- Seitzinger SP (1987) Nitrogen biogeochemistry in an unpolluted estuary - The importance of benthic denitrification. *Marine Ecology Progress Series* 41:177–86
- Sloth NP, Riemann B, Nielsen LP, Blackburn, T. H. (1996) Resilience of pelagic and benthic microbial communities to sediment resuspension in a coastal ecosystem, Knebel Vig, Denmark. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 42:405–15
- Sundback, K., McGlathery, K. (2005) Interactions Between Benthic Macroalgal and Microalgal Mats. *Coastal and Estuarine Studies* 60
- Thouvenot-Korppoo M, Lukkari K, Jarvela J, Leivuori M, et al. (2012) Phosphorus release and sediment geochemistry in a low-salinity water bay of the Gulf of Finland. *Boreal Environment Research* 17:237–51
- Tobias C, Giblin A, McClelland J, Tucker J, Peterson B (2003) Sediment DIN fluxes and preferential recycling of benthic microalgal nitrogen in a shallow macrotidal estuary. *Marine Ecology Progress Series* 257:25–36
- Trimmer M, Nedwell DB, Sivyer DB, Malcolm SJ (2000) Seasonal organic mineralisation and denitrification in intertidal sediments and their relationship to the abundance of *Enteromorpha* sp and *Ulva* sp. *Marine Ecology-progress Series* 203:67–80
- Tyler AC, McGlathery KJ, Anderson IC (2001) Macroalgae mediation of dissolved organic nitrogen fluxes in a temperate coastal lagoon. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 53:155–68
- Tyler AC, McGlathery KJ, Anderson IC (2003) Benthic algae control sediment-water column fluxes of organic and inorganic nitrogen compounds in a temperate lagoon. *Limnology and Oceanography* 48:2125–37
- Vanderborcht J, Wollast R, Billen G (1977) Kinetic-models of diagenesis in disturbed sediments. 2. nitrogen diagenesis. *Limnology and Oceanography* 22:794–803
- vanRaaphorst W, Kloosterhuis HT (1994) Phosphate sorption in superficial intertidal sediments. *Marine Chemistry* 48:1–16
- Veuger B, Middelburg JJ, Boschker, H. T. S., Houtekamer M (2005) Analysis of N-15 incorporation into D-alanine: A new method for tracing nitrogen uptake by bacteria. *Limnology and Oceanography-Methods* 3:230–40
- Viaroli P, Bartoli M, Bondavalli C, Christian RR, et al. (1996) Macrophyte communities and their impact on benthic fluxes of oxygen, sulphide and nutrients in shallow eutrophic environments. *Hydrobiologia* 329:105–19
- Viollier E, Rabouille C, Apitz, S. E., Breuer E, et al. (2003) Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 285:5–31
- Vonk JA, Middelburg JJ, Stapel J, Bouma TJ (2008) Dissolved organic nitrogen uptake by seagrasses. *Limnology and Oceanography* 53:542–48
- Wafar M, Le Corre P, Birrien JL (1983) Nutrients and primary production in permanently well-mixed temperate coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 17:431–46