

# Impact du sédiment sur les proliférations de macroalgues sur vasières (IMPRO)

## Rapport d'étude et annexes 2022

### OSUR Rennes (UMR Ecobio et Géosciences)

J. Louis, L. Jeanneau, N. Lebris, M. Chorin, M. Liotaud,  
E. Jardé, C. Petton, G. Bouger, P. Petitjean, A. Laverman

### IFREMER Brest

F. Andrieux-Loyer, F. Caradec, E. Rabiller

### Université Bordeaux (UMR EPOC)

P. Anschutz, C. Charbonnier, B. Deflandre

### CEVA

M. Lasbleiz, P-E. Oms, S. Ballu, S. Richier



UNIVERSITÉ DE  
RENNES 1

GÉOSCIENCES  
Rennes

ECOBIO  
Rennes

Ifremer

université  
de  
BORDEAUX

CEVA  
CENTRE D'ÉTUDE  
ET DE VALORISATION  
DES ALGUES

Avec l'appui des équipes des territoires de SAGE concernés



Avec le soutien financier  
de la Région Bretagne et  
de l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne  
et  
la collaboration du Creseb



Référence :

J. Louis, L. Jeanneau, F. Andrieux-Loyer, P. Anschutz, C. Charbonnier, S. Richier, M. Lasbleiz, P-E. Oms, S. Ballu, N. Lebris, M. Chorin, M. Liotaud, E. Jardé, C. Petton, G. Bouger, P. Petitjean, F. Caradec, E. Rabiller, B. Deflandre, J. Launay, A. Laverman (coord.), 2022. *Impact du sédiment sur les proliférations de macroalgues sur vasières (projet IMPRO)*. Rapport d'étude et annexes. CNRS – Université Rennes 1, Ifremer, Université Bordeaux, CEVA. 190 p.

Photo en page de couverture : ©S. Ballu, CEVA. Vasière du Lédano (Trieux, Côtes d'Armor)

## Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>3</b>
<b>LES PROCESSUS QUI GENERENT DES FLUX DE C, N ET P ENTRE LE SEDIMENT ET LA COLONNE D'EAU</b> .....	<b>4</b>
<b>AXE 1 : DIVERSITE GEOGRAPHIQUE DES VASIERES BRETONNES</b> .....	<b>8</b>
RAPPEL DES OBJECTIFS .....	8
MATERIELS ET METHODES.....	8
RESULTATS .....	16
DISCUSSION .....	30
SYNTHESE .....	35
<b>AXE 2 : MESURE DES FLUX BENTHIQUES REELS ET CARACTERISATION DES PROCESSUS A L'ECHELLE D'UN ESTRAN TYPE</b> .....	<b>37</b>
RAPPEL DES OBJECTIFS .....	37
METHODES.....	38
RESULTATS ET DISCUSSION .....	46
1.    SITE VASEUX DU LEDANO.....	47
2.    SITE SABLEUX DE LANCIEUX.....	60
SYNTHESE .....	68
<b>AXE 3 : COMPLEMENT D'ETUDE SUR LES PROCESSUS D'ABSORPTION DES NUTRIMENTS PAR LES MACROALGUES OPPORTUNISTES DE TYPE ULVES EN ZONE INTERTIDALE</b> .....	<b>71</b>
RAPPEL DES OBJECTIFS .....	71
EXPERIMENTATIONS D'ECOPHYSIOLOGIE (ACTIONS 1 ET 2) .....	72
MATERIEL ET METHODE .....	72
RESULTATS .....	80
DISCUSSION .....	105
CALIBRATION ET VALIDATION DU MODELE OD AU MOYEN DES DONNEES MESUREES EN LABORATOIRE (ACTION 3).....	109
PRINCIPE .....	109
MATERIELS ET METHODES .....	109
RESULTATS .....	110
CONCLUSION.....	115
<b>AXE 4 : MODELISATION DE LA CONTRIBUTION SEDIMENTAIRE AUX ULVES DE LA VASIERE DU LEDANO</b> .....	<b>117</b>
RAPPEL DES OBJECTIFS .....	117
ACTION 1 – MODELISATION ECOMARS-ULVES SUR LA VASIERE DU LEDANO .....	118
ACTION 2 - CARACTERISATION DES PROCESSUS ET FORÇAGE DES FLUX BENTHIQUES PAR UN MODELE DE DIAGENESE PRECOCE :	
RESULTATS PRELIMINAIRES .....	138
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>144</b>
L'IMPACT DE LA MICROFAUNE ET DE LA MACROFAUNE SUR LES FLUX BENTHIQUES ? .....	144
LES NUTRIMENTS DANS LES SEDIMENTS : UN HERITAGE POUR COMBIEN DE TEMPS ?.....	144
LIMITES DE LA MODELISATION PAR ECOMARS3D-ULVES.....	144

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>145</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>147</b>
ANNEXE 1 - ANALYSE LIPIDIQUE (AXE 1) .....	147
ANNEXE 2 – ENSEMBLE DES DONNEES DE L'AXE 1 .....	155
ANNEXE 3 – PROFILS EAU PORALES (AXE 2).....	163
ANNEXE 4 – PLANCHES DE RESULTATS DE MODELISATION EN FONCTION DES DIFFERENTS SCENARIOS SIMULES. (AXE 4) .....	172
ANNEXE 5 – MODELE DE DIAGENESE PRECOCE (AXE 4).....	178
RÉFÉRENCES.....	180

## INTRODUCTION

---

La Disposition 10A-2 du SDAGE Loire-Bretagne 2016-2021 prévoyait l'initiation d'études d'identification de l'origine des apports d'azote, et notamment **la part issue du relargage sédimentaire sur les sites de vasières**, contribuant au déclassement des masses d'eau au titre des marées vertes. Pour répondre à cette disposition et appuyer les porteurs de SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) dans la mise en œuvre de plan de gestion en vue de réduire les marées vertes, le CEVA exploite depuis plusieurs années l'outil de modélisation EcoMARS-Ulve. Ce modèle d'écosystème permet de tracer l'azote contenu dans les ulves donnant accès à la détermination de la contribution de chaque source de nutriment à la prolifération observée. Ce modèle permet, dans un second temps de proposer des objectifs de qualité de l'eau sur les sources terrigènes (azote) en procédant à des scénarios de réduction des flux de nutriments.

Actuellement, la prise en compte du flux sédimentaire dans le modèle EcoMARS-Ulve est basée sur des valeurs moyennes issues de la littérature et/ou mesurées très ponctuellement sur quelques sites bretons sablo-vaseux. Or, les données disponibles sur les flux issus de sédiments vaseux ou sableux (flux benthiques) montrent de très fortes disparités, suivant la nature du sédiment, les conditions locales et les saisons. **L'absence de données de mesures fiables et représentatives de ces flux benthiques dans les vasières bretonnes concernées par les proliférations d'ulves constitue actuellement une source d'incertitude importante dans l'analyse des résultats produits par le modèle.** En effet, les flux sédimentaires apparaissent comme des contraintes fixées du modèle EcoMARS-Ulve. Ces données impactent ainsi fortement la quantification des sources d'azote ainsi que l'évaluation *in fine* de la réponse de l'écosystème aux baisses des apports terrigènes.

Ce constat a débouché, sous l'impulsion et la coordination du CRESEB, à la mise en place d'un groupe de scientifiques (CEVA, IFREMER, CNRS-Univ Rennes1 UMR Ecobio et Géosciences Rennes, Univ Bordeaux UMR EPOC) pour **faire un point sur l'état des connaissances et des lacunes sur ces flux. Cette concertation** a abouti à la proposition du projet scientifique IMPRO pour **acquérir de nouvelles données et connaissances locales sur la contribution du sédiment aux proliférations de macroalgues** et permettre *in fine* une **meilleure prise en compte de la dynamique sédimentaire dans le modèle.**

**Le projet IMPRO comprend quatre Axes d'étude.** Tandis que **l'Axe 1** du projet caractérise la variabilité régionale des flux benthiques de 10 vasières du littoral breton concernées par la disposition 10A-2, en lien avec les variations de propriétés des sédiments, **l'Axe 2** permet la mesure des flux benthiques et la caractérisation des processus à l'échelle d'estrans types (site pilote vaseux du Lédano dans l'estuaire du Trieux et site sableux de la baie de Lancieux). En apportant un volet biologique aux approches des Axes 1 et 2, **l'Axe 3** vise à acquérir de nouvelles connaissances sur l'écophysiologie des ulves sur estran et en particulier de déterminer l'impact du cycle jour / nuit et immersion / émergence sur l'absorption des nutriments par les algues. Enfin, dans le cadre de **l'Axe 4**, l'ensemble des résultats des Axes 1 à 3 seront intégrés dans le modèle EcoMARS-Ulves, afin de tester les potentialités du modèle actuel pour répondre spécifiquement à la disposition 10A-2 du SDAGE.

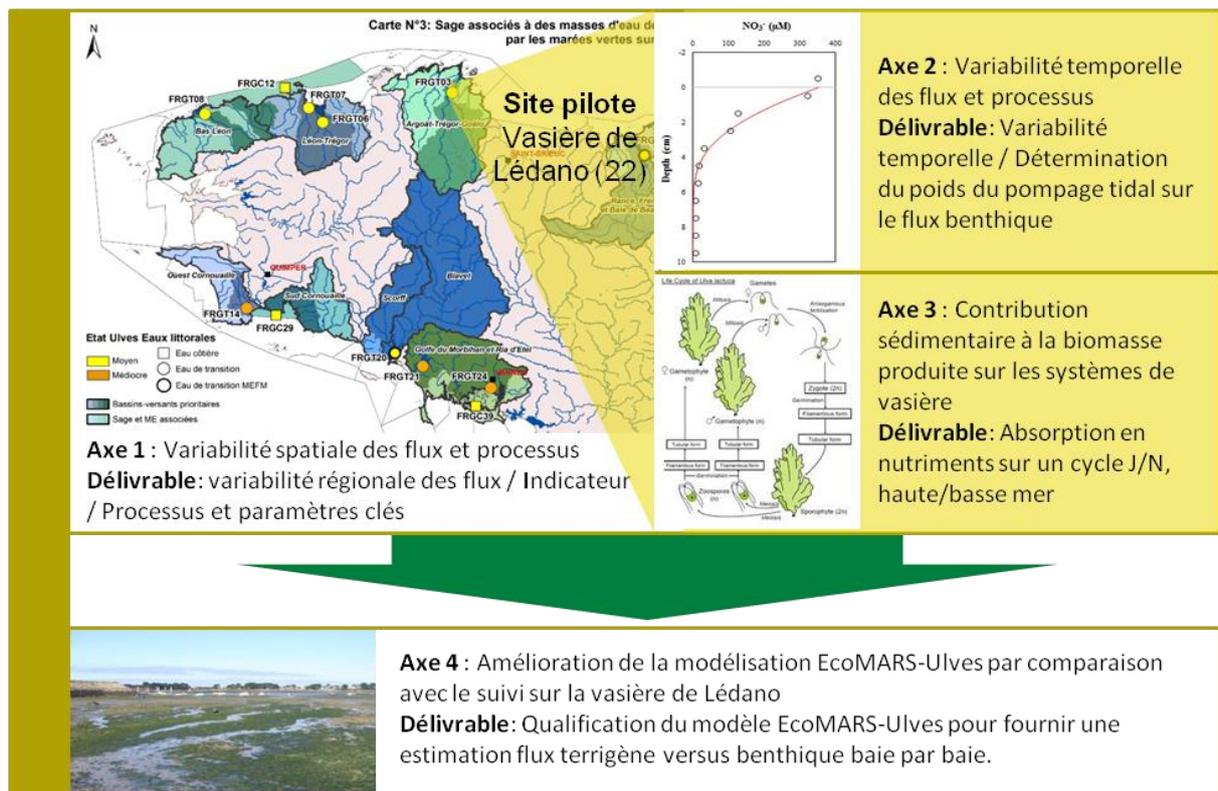


Figure 1 : Articulon des 4 axes de recherche du projet IMPRO.

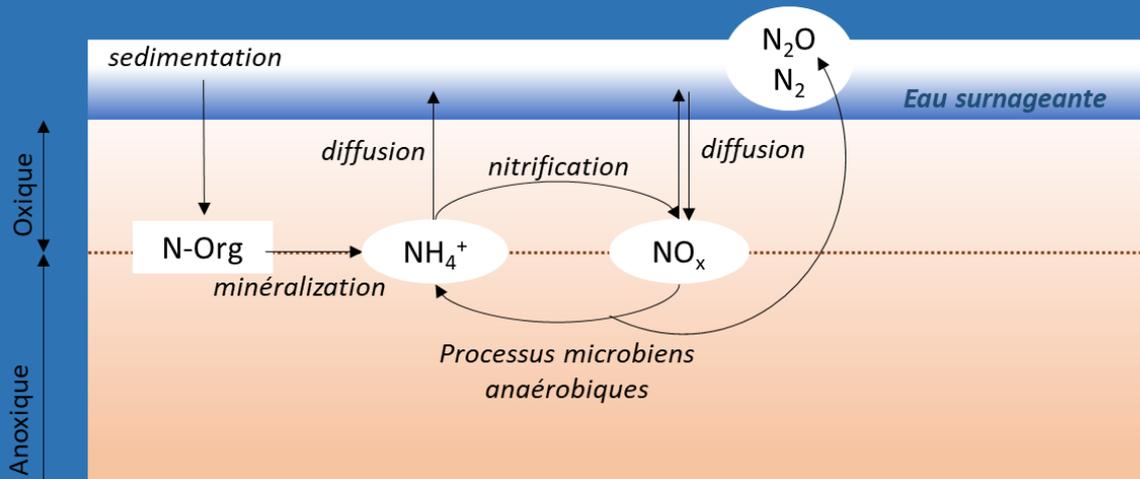
## LES PROCESSUS QUI GENERENT DES FLUX DE C, N ET P ENTRE LE SEDIMENT ET LA COLONNE D'EAU

Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'explicitier les origines et la réactivité de ces nutriments. L'azote de la matière organique (MO) provient d'un azote minéral dissous, généralement sous forme de nitrate ou d'ammonium dissous dans l'eau qui a été intégré dans une molécule organique. Les principaux processus contrôlant la réactivité de l'azote sont :

1. *Fixation* : le  $N_2$  de l'atmosphère devient alors une forme assimilable. Seuls certains micro-organismes sont capables de faire ce processus qui demande beaucoup d'énergie et qui n'est pas favorisé s'il y a d'autres formes de N biodisponible.
2. *Nitrification* : oxydation de l'ammonium en nitrate par l'oxygène. C'est par ce processus que le nitrate devient la forme stable dans les eaux de surface oxygénées.
3. *Dénitrification* : forme de respiration anaérobie où le nitrate est l'accepteur d'électron pour l'oxydation de la matière organique. Le nitrate est réduit en  $N_2$ .
4. *Assimilation* : c'est la transformation de N inorganique (nitrate ou ammonium) en N organique.
5. *Ammonification* : au cours de la respiration de la matière organique, l'azote organique est minéralisé sous forme d'ammonium, qui peut être ensuite nitrifié en milieu aérobie mais qui reste de l'ammonium en milieu anaérobie.

Nutriments essentiels à la croissance des végétaux, cet élément est apporté sur les sols agricoles sous forme d'azote minéral (engrais minéraux) et d'azote organique (épandage de produits résiduels organiques).

### BOX 1 : CONTROLES SEDIMENTAIRES DES FLUX BENTHIQUES EN $\text{NH}_4^+$

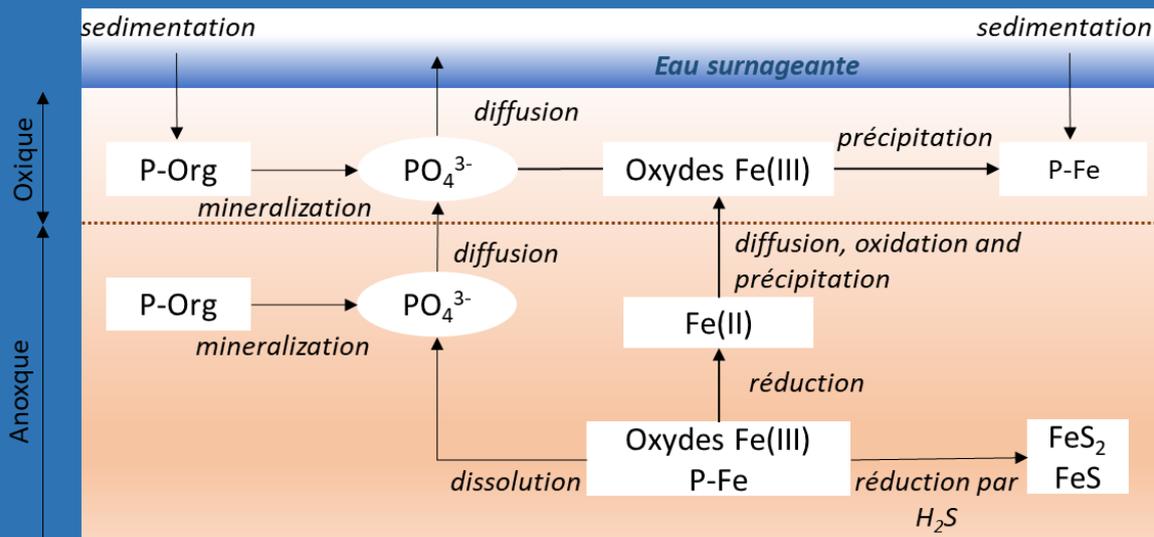


Les flux de  $\text{NH}_4^+$  à l'interface eau-sédiment dépendent de plusieurs processus microbiens contrôlant l'ensemble du cycle de l'azote dans le sédiment (Capone et al., 2008), incluant la minéralisation bactérienne, la nitrification et dénitrification. Ces processus sont spécifiques des conditions rédox et de la structure de la composition microbienne du sédiment. La diffusion de  $\text{NH}_4^+$  vers l'eau surnageante dépend de la structure physique du sédiment (ex : porosité) et du gradient de concentration de  $\text{NH}_4^+$  entre l'eau porale et l'eau surnageante.

Le phosphore, lui aussi nutriment essentiel à la croissance des végétaux, est introduit dans l'environnement soit sous forme d'engrais phosphatés soit par les apports des stations d'épuration via les déjections humaines mais aussi les lessives phosphatées. Cette deuxième source a été l'objet d'efforts importants ayant permis de diminuer la concentration en phosphates dans les eaux de surface. Aujourd'hui la source agricole est la plus importante. A l'instar de l'azote, différents processus contrôlent la réactivité du phosphore :

1. *Assimilation* : le phosphate est fixé par les végétaux et les microorganismes pour l'intégrer dans ses molécules organiques (ADN, ARN, ATP).
2. *Minéralisation* : au cours de la respiration de la matière organique, le phosphore organique est minéralisé sous forme de phosphate.
3. *Adsorption/précipitation (cf schéma)* : Le phosphate dissous a une forte affinité pour être adsorbé à la surface des oxydes de fer ou pour former un précipité avec ces derniers : ces processus sont responsables de sa faible mobilité dans les sols ou les sédiments. La géochimie du fer (Fe) et celle du P sont intimement liées. En condition d'anaérobie, les conditions réductrices peuvent conduire à la dissolution des oxydes de fer et à la libération des phosphates adsorbés à leur surface dans la solution.

## BOX 2 : CONTROLES SEDIMENTAIRES DES FLUX BENTHIQUES EN $PO_4^{3-}$



Les flux de phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) à l'interface eau-sédiment dépendent de processus biologiques, chimiques et physiques. Grâce à la minéralisation bactérienne, le phosphore sous forme organique (P-Org) est recyclé en  $PO_4^{3-}$ . En condition oxygène à la surface du sédiment (présence d'oxygène),  $PO_4^{3-}$  a tendance à précipiter avec les oxydes de fer (III) présents, et former du phosphore inorganique lié aux oxydes de fer noté P-Fe. En conditions anoxiques (absence d'oxygène), la dissolution du P-Fe est favorisée permettant la libération de  $PO_4^{3-}$  dans l'eau porale du sédiment. La diffusion du  $PO_4^{3-}$  vers l'eau surnageante dépend de la structure physique du sédiment (ex : porosité) et du gradient de concentration de  $PO_4^{3-}$  entre l'eau porale et l'eau surnageante.

La production d'ammonium  $NH_4^+$  et de phosphate  $PO_4^{3-}$  dans les sédiments de vase est ainsi fortement liée à la dégradation de la matière organique sédimentaire (MOS) et aux conditions d'oxydoréduction. La MOS est issue des apports autochtones (algues et bactéries) et allochtones, provenant du bassin versant (végétaux terrestres, érosion des sols) ou des océans. Les apports allochtones peuvent être naturels ou issus de pollutions (rejets de stations d'épuration ou d'assainissement, contaminations fécales, résidus de combustion, produits pétroliers, xénobiotiques...). Qu'elle soit autochtone ou allochtone, naturelle ou anthropique, la MOS est incorporée au sédiment via la sénescence des algues et autres végétaux présents dans la rivière, la sédimentation des matières en suspension et la bioturbation. Sa biodégradation est réalisée par les organismes hétérotrophes et se traduit avant tout par l'oxydation du carbone organique en  $CO_2$ . Elle se fait via un accepteur d'électron. Dans la nature, il y a plusieurs accepteurs d'électron possibles. Celui qui sera favorisé est celui qui développera le plus d'énergie lors de la réaction d'oxydo-réduction. Ceci crée une séquence d'utilisation des accepteurs d'électron (oxydants). Celui qui est le plus favorable est l'oxygène. On parle de **respiration aérobie**. Les autres processus se font quand il n'y a plus d'oxygène : ce sont les **processus anaérobies**. Les accepteurs d'électron anaérobies sont le nitrate, les oxydes de manganèse (Mn) et de fer (Fe), le sulfate et le  $CO_2$  lui-même. La réduction de  $O_2$  produit de l'eau ; la réduction de  $NO_3^-$  produit du  $N_2$  ; la réduction des oxydes de Mn et de Fe produit du  $Mn^{2+}$  et du  $Fe^{2+}$  ; la réduction du sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) produit du  $H_2S$  ; la réduction du  $CO_2$  produit du méthane  $CH_4$ . Tous ces processus de respiration libèrent du  $CO_2$ , mais aussi de l'ammonium (qui peut être nitrifié en présence d'oxygène) et des phosphates (qui peuvent être en partie piégés par les oxydes de fer quand il y en a). Les produits réduits libérés ( $NH_4^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ) peuvent être ré-oxydés quand ils diffusent vers un milieu oxygène.

**Dans les sédiments peu perméables (type vase) où l'eau interstitielle n'est pas renouvelée, l'O<sub>2</sub> est vite épuisé en raison de la respiration aérobie.** O<sub>2</sub> est transporté dans le sédiment par diffusion moléculaire, mais c'est un processus lent. C'est pour cela que le sédiment devient généralement anoxique sous l'interface eau-sédiment. **Les processus anaérobies prennent le relais**, avec toute la série de réactions citées ci-dessus. Les réactions dans le sédiment créent des gradients de concentration entre l'eau surnageante et l'eau interstitielle : un gradient crée un flux spontané du plus concentré vers le moins concentré. C'est pour cela que la colonne d'eau est une source d'O<sub>2</sub> pour le sédiment, mais le sédiment est souvent une source de N ou P pour la colonne d'eau.

**Ainsi, la détermination des flux benthiques et la compréhension des processus qui génèrent ces flux nécessitent de mesurer à la fois les formes de l'azote et du phosphore mais aussi de travailler sur la matière organique, le fer et le soufre.**

## AXE 1 : DIVERSITE GEOGRAPHIQUE DES VASIERES BRETONNES <sup>1</sup>

---

### Rappel des objectifs

A travers une collaboration entre l'Ifremer de Brest (Dyneco/Pelagos) et l'Université de Rennes 1 - CNRS (UMR Ecobio-OSUR et UMR Géosciences-OSUR), l'axe 1 du projet IMPRO a pour objectif de :

- Caractériser la variabilité spatiale des flux benthiques en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) à l'échelle de la Bretagne, en lien avec l'étude de la variabilité des paramètres physico-chimiques sédimentaires,
- Identifier les sources de la matière organique sédimentaire pouvant influencer l'enrichissement du sédiment en nutriment,
- Proposer des indicateurs sédimentaires facilement mesurables permettant une estimation des flux benthiques.

### Matériels et Méthodes

#### Sites d'étude

Afin de répondre à nos objectifs, une campagne a été réalisée durant le printemps 2019 de mi-avril à mi-juin afin de collecter 200 échantillons répartis sur un total de 45 stations de prélèvement réparties dans les 10 sites du littoral breton identifiés comme vasières déclassées à cause de la prolifération d'algues vertes et donc concernées par la disposition 10A2 du SDAGE Loire-Bretagne (Figure 2).

Sur chaque station, les prélèvements ont été réalisés à l'aide de carottes sédimentaires en PVC (Figure 3) : i) sur une profondeur de 5 cm pour les caractéristiques physico-chimiques du sédiment de surface, ii) sur une profondeur de 10 cm pour les mesures des flux benthiques en nutriment. Pour les mesures des flux benthiques, 3 à 5 carottes sédimentaires ont été prélevées par station et incubées à l'obscurité et à température contrôlée ( $19 \pm 2^\circ\text{C}$ ) dans l'heure suivant le prélèvement. Pour les caractéristiques physico-chimiques, un premier aliquot de sédiment humide, de poids et volume connu, a été réalisé et maintenu à  $4^\circ\text{C}$  pour déterminer la porosité. L'ensemble du sédiment de surface restant a été conservé à  $-20^\circ\text{C}$  avant les analyses en laboratoire.

---

<sup>1</sup> Axe 1 développé à travers une collaboration entre l'Ifremer de Brest (Unité Dyneco/Pelagos) et l'Université de Rennes 1 - CNRS (UMR Ecobio-OSUR et UMR Géosciences Rennes-OSUR)

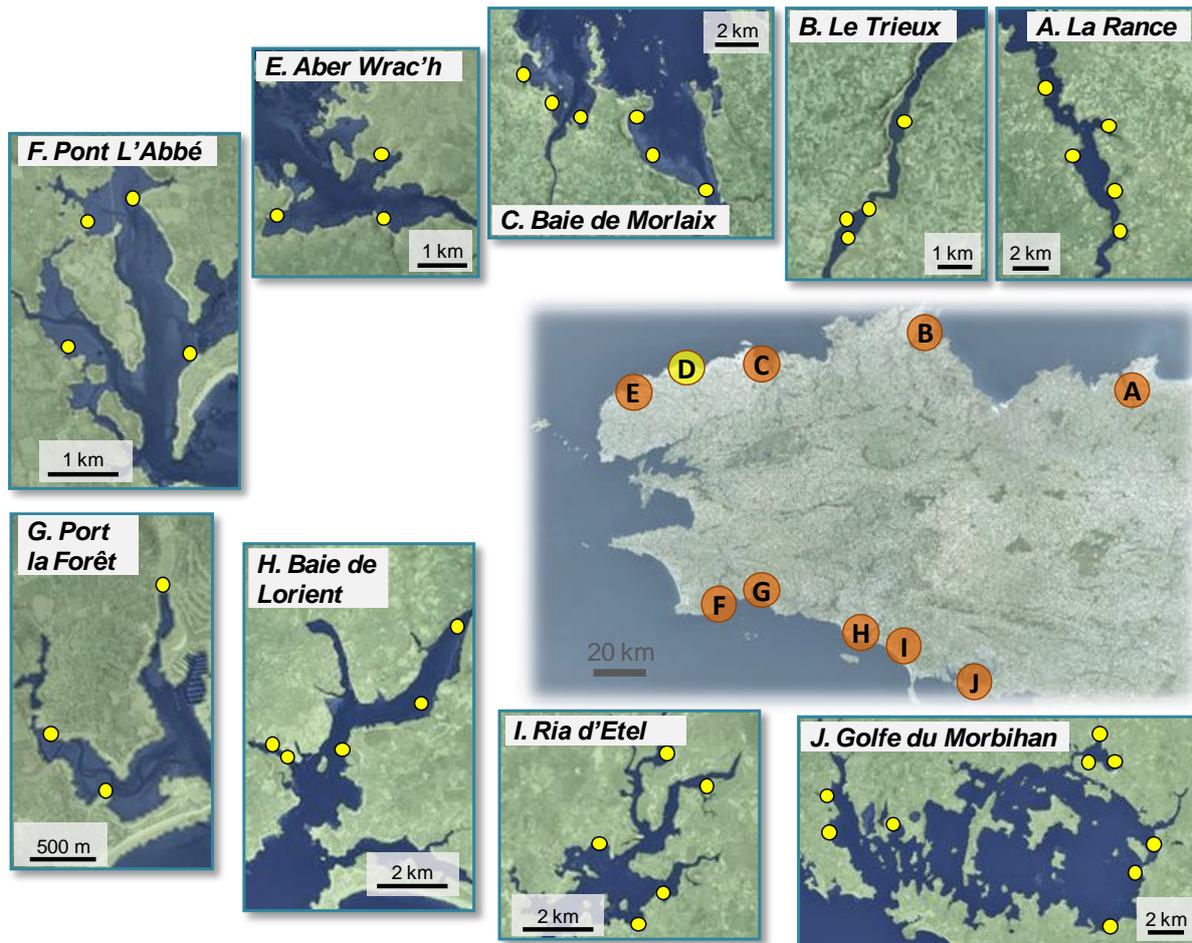


Figure 2 : Localisation des 45 stations étudiées dans le cadre de l'axe 1 du projet IMPRO. Ces stations sont réparties sur 12 sites « vasières » et 4 à 5 échantillons ont été analysés par stations, soit un total de 200 échantillons. Trois sites « vasières » différents sont répartis dans le Golfe du Morbihan : à l'ouest la Rivière d'Auray, au nord la Rivière de Vannes et au sud-est les 3 stations associées au Golfe du Morbihan. Le cercle jaune marqué D correspond à la station de l'Anse de Goulven, associée au site de l'Aber Wrac'h. Cette station est représentée à part pour des raisons d'échelle.

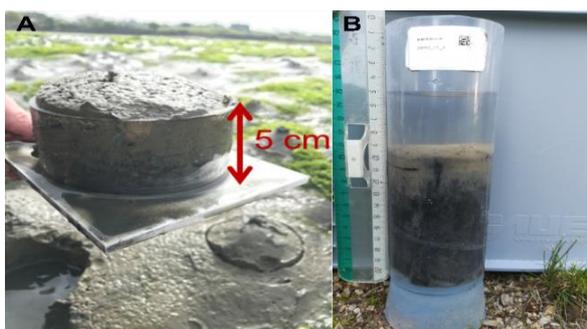


Figure 3. Sédiment collecté pour les caractéristiques physico-chimiques du sédiment de surface (A), et pour les mesures de flux benthiques de nutriments par incubation (B).

### Les flux benthiques potentiels en azote et phosphore

Les mesures des flux benthiques potentiels en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  ont été réalisées à l'aide de carottes sédimentaires incubées durant 4 heures à l'obscurité. L'eau surnageante (volume = 150 mL) a été préalablement remplacée par de l'eau artificielle ( $[\text{NaCl}] = 33 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{NaHCO}_3] = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ), légèrement aérée et agitée par un système de bullage, afin de préserver les conditions oxiques et d'éviter un gradient de concentration « bottom-up » en nutriments dans l'eau surnageante (Figure 3). Deux échantillons d'eau surnageante sont prélevés après 2 et 4 heures d'incubation, filtrés sur  $0.2 \mu\text{m}$  et conservés à  $4^\circ\text{C}$  durant moins de 3 jours avant analyse. Les concentrations en  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  et

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans les échantillons collectés ont été mesurées par méthode colorimétrique via l'analyseur photométrique automatisé Thermo Scientific™ Gallery™, avec une limite de détection de 0,9 ; 0,2 ; 0,07 et 3,6 μmol.L<sup>-1</sup>, respectivement. L'ensemble des concentrations en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> était en dessous des limites de détection de l'appareil.

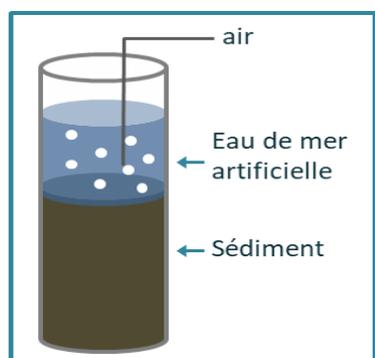


Figure 4 : Schéma d'une carotte sédimentaire pour mesures des flux benthiques via incubation à l'obscurité à température contrôlée (19 ± 2°C).

Les flux benthiques en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ont été évalués en considérant les variations de concentration en nutriment dans un volume donné d'eau surnageante, le temps d'incubation et la surface de la carotte sédimentaire (Aller et al., 1985).

## Caractéristiques physico-chimiques du sédiment de surface

### Porosité et distribution granulométrique

La porosité a été calculée en séchant à 60 °C l'aliquot de sédiment humide, préalablement pesé. La perte d'humidité, déterminée par différence de masse, et la densité du sédiment fixée à 2.55 ont été utilisées pour calculer la porosité du sédiment (Krom et Berner, 1980).

La distribution de taille des particules (< 2mm) a été déterminée par diffraction laser via l'analyseur Malvern Mastersizer™. Les particules ont été classées en 3 catégories (e.g.Pye et Blott, 2004): sable (63 – 2000 μm), limon (3 – 63 μm) ou argile (<3 μm). Le terme « vase » est défini comme la somme des argiles et des limons. Le pourcentage de vase a été utilisé par la suite comme paramètre sédimentaire.

### Analyses élémentaires et isotopiques

Les teneurs en carbone organique total (COT) et azote total (NT) ainsi que les ratios isotopiques du carbone (δ<sup>13</sup>C) et de l'azote (δ<sup>15</sup>N) ont été déterminés via un analyseur élémentaire (FLASH™ EA 2000 IRMS) couplé à un spectromètre de masse à rapport isotopique (DELTA V™ plus).

A partir du sédiment préalablement lyophilisé et broyé, un premier aliquot a été traité avec de l'acide chlorhydrique (HCl ; 2N) afin d'éliminer les carbonates présents dans l'échantillon, puis rincé avec de l'eau milli-Q à plusieurs reprises. Après centrifugation, l'échantillon est séché à 60 °C, broyé et placé dans une capsule en étain pour les analyses de COT et δ<sup>13</sup>C. Un second aliquot non traité à l'acide a été utilisé pour les analyses de NT et δ<sup>15</sup>N.

L'ensemble des données isotopiques est exprimé conventionnellement de la façon suivante :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{échantillon}} \text{ or } \delta^{15}\text{N}_{\text{échantillon}} (\text{‰}) = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{référence}} - 1} \times 1000$$

avec :

$$R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ or } \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}$$

La référence est du PDB (Pee Dee Belemnite) pour δ<sup>13</sup>C, et le diazote atmosphérique (N<sub>2</sub>) pour δ<sup>15</sup>N. L'erreur analytique est inférieure à 0.2 (‰).

Les teneurs de deux formes de phosphore potentiellement biodisponibles [phosphore lié aux oxydes de fer (P-Fe) et phosphore organique (P-Org)], ont été mesurées à partir d'extractions séquentielles

selon le protocole décrit dans Andrieux-Loyer et al (2008). Le P-Fe a été extrait par une solution de bicarbonate dithionite (Ruttenberg, 1992 modifié par Andrieux-Loyer et al., 2008). La teneur en P-Org a été calculée par soustraction entre la teneur en phosphore total et celle du phosphore inorganique. La teneur en phosphore total a été déterminée à partir d'un échantillon calciné à 550°C pendant 4h, puis traité durant une nuit à l'acide chlorhydrique (HCl ; 1N). La teneur en phosphore inorganique a été quantifiée à partir d'un échantillon non calciné et traité à l'acide chlorhydrique (HCl ; 1N) durant une nuit. Les différentes formes de phosphore extraites et solubilisées sous forme de  $PO_4^{3-}$  ont été analysées par dosage colorimétrique en flux continu segmenté (Aminot and Kérouel, 2007).

Les teneurs en COT, NT, P-Org et P-Fe sont exprimées en masse de carbone, azote et phosphore pour 100 g de masse sèche de sédiment (pourcentage massique). Les ratios molaires C:N et N:P-Org ( $mol.mol^{-1}$ ) ont été calculés à partir des teneurs en COT, NT et P-Org.

### Analyse lipidique

Les molécules organiques ciblées lors de ce projet ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à une détection par spectrométrie de masse (SM). La méthodologie complète est décrite en annexe (Annexe n). Brièvement, environ 30 g de sédiment ont été extraits avec du dichlorométhane en utilisant un extracteur automatique (Dionex ASE200). Après précipitation du soufre élémentaire, cet extrait organique a été fractionné par chromatographie liquide sur silice en trois fractions de polarité croissante contenant, respectivement, les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les composés polaires. Ces trois fractions ont été analysées par CPG-SM (Shimadzu QP2010+SE) après ajout de standards internes pour une analyse quantitative. Les fractions polaires ont été analysées après dérivatisation en utilisant du N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide – Triméthylchlorosilane (BSTFA + TMCS) transformant les alcools en leurs éther silylés et les acides carboxyliques en leurs esters silylés.

### BOX 3 : BIOMARQUEURS MOLECULAIRES ET APPROCHE MULTIMARQUEURS

#### Les biomarqueurs moléculaires

Une **molécule organique** est considérée comme un biomarqueur moléculaire si elle est **spécifique d'une source** donnée et **résistante aux dégradations** dans l'environnement sur l'échelle de temps des processus naturels étudiés. Une molécule donnée peut être utilisée en tant que marqueur moléculaire pour quantifier une source donnée que si tous les aspects de son comportement physico-chimique dans l'environnement sont connus (Eganhouse, 1997). **L'analyse conjointe de plusieurs biomarqueurs moléculaires permet de combiner les informations** sur les sources de MO.

#### L'approche multimarqueurs

L'approche multimarqueurs consiste à classer les molécules en catégories permettant de différencier les sources de MO sédimentaire. Dans le projet ImPro, 7 catégories ont été définies. **Les sources de MO naturelles sont caractérisées par les catégories « bactéries et microalgues », « algues » et « végétaux supérieurs »**. Les deux premières marquent principalement des apports autochtones et la troisième des apports allochtones. Parallèlement, **trois catégories de MO anthropiques** ont été identifiées : **« contaminations fécales », « procédés de combustion » et « pétrole et sous-produits pétroliers »**. Finalement, 41 molécules ont été classées comme ubiquistes, c'est-à-dire que les données actuellement disponibles ne permettent pas de leur allouer une source principale.

Les molécules ciblées correspondent à six familles chimiques : les *n*-alcanes et les terpènes parmi les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) parmi les hydrocarbures aromatiques, enfin les acides *n*-alcanoïques, les *n*-alcanols et les stérols et stanols parmi

les composés polaires. Les connaissances disponibles dans la bibliographie internationale sur l'origine de ces molécules (Annexe 1) ont permis de classer les 170 molécules cibles en 7 catégories (végétaux supérieurs, bactéries et microalgues, algues, contaminations fécales, pétrole et sous-produits pétroliers, combustion et enfin une catégorie regroupant les molécules non spécifiques) permettant de différencier les sources de MO sédimentaire selon une approche mutimarqueurs (Box 3, Tableau 1). Les résultats sont présentés en proportion relative de ces 7 catégories soit par rapport à l'ensemble des molécules d'une fraction, soit par rapport à l'ensemble des molécules analysées. Pour l'analyse statistique, les 6 premières catégories ont été subdivisées en 16 groupes sur la base de régressions linéaires (Tableau 1).

Tableau 1. « Marqueurs moléculaires » : Répartition des molécules analysées selon leurs sources et leurs groupes.

MO naturelle		
Végétaux supérieurs	<i>Plantes 1</i>	<i>n</i> -Alcanes du <i>n</i> C <sub>24</sub> au <i>n</i> C <sub>35</sub> avec un CPI <sup>1</sup> > 5
	<i>Plantes 2</i>	Campestérol ; Stigmastérol
	<i>Plantes 3</i>	<i>n</i> -Alcanols du <i>n</i> C <sub>20</sub> au <i>n</i> C <sub>30</sub>
	<i>Plantes 4</i>	Acides <i>n</i> -alcanoïques du <i>n</i> C <sub>20</sub> au <i>n</i> C <sub>30</sub> ; Acides $\omega$ -hydroxyalcanoïques ; $\alpha,\omega$ -Diacides alcanoïques
Bactéries et microalgues	<i>Bactérie 1</i>	acides alcanoïques <i>iso</i> et <i>anteiso</i> en C <sub>17</sub>
	<i>Bactérie 2</i>	acides alcanoïques <i>iso</i> et <i>anteiso</i> en C <sub>15</sub>
	<i>Microalgues</i>	<i>n</i> -Alcanes du <i>n</i> C <sub>15</sub> au <i>n</i> C <sub>19</sub>
	<i>Phytoplanctons</i>	<i>Brassicastérol</i> ; <i>Cholesta-5,22(E)-dien-3<math>\beta</math>-ol</i>
Algues	<i>Algue</i>	néophytadiènes
	<i>Macrophytes</i>	<i>n</i> -Alcanes du <i>n</i> C <sub>20</sub> au <i>n</i> C <sub>26</sub> avec un CPI > 2
	<i>Macroalgues vertes</i>	Fucostérol et Isofucostérol
MO anthropique		
Contaminations fécales	<i>Fécès</i>	Coprostanol ; Epicoprostanol ; 24-Ethylcoprostanol ; 24-Ethylepicoprostanol
Pétrole et sous-produits pétroliers	<i>Produit pétrolier</i>	<i>n</i> -Alcanes du <i>n</i> C <sub>11</sub> au <i>n</i> C <sub>14</sub> ; Bicyclohexane
	<i>Pétrole brut</i>	<i>n</i> -Alcanes du <i>n</i> C <sub>20</sub> au <i>n</i> C <sub>26</sub> avec un CPI = 1 ; <i>n</i> -Alcanes du <i>n</i> C <sub>24</sub> au <i>n</i> C <sub>35</sub> avec un CPI = 1 ; Hopanes ; Triterpanes tricycliques ; Pristane ; Phytane
Combustion	<i>Combustion 1</i>	Phénanthrène ; Anthracène ; méthyl-, diméthyl- et triméthyl-phénanthrène et -anthracène ; Fluoranthène ; Pyrène ; méthyl- et diméthyl-fluoranthène et -pyrène
	<i>Combustion 2</i>	Benzo(a)anthracène ; Chrysène ainsi que leurs dérivés mono et di méthylés ; Benzofluoranthènes et benzopyrènes et leurs dérivés méthylés ; Pérylène ; Dibenzo(a,h)anthracène ; Indeno[1,2,3-cd]pyrène ; Benzo(g,h,i)pérylène
		Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) du Naphthalène (2 cycles benzéniques) au Benzo(ghi)pérylène (6 cycles benzéniques) inclus les HAP méthylés
Non spécifique		Cholestérol; Sitostérol; Cholestanol; Epicholestanol; Campestanol; Sitostanol; Cholestan-3-one; Acides <i>n</i> -alcanoïques du <i>n</i> C <sub>10</sub> au <i>n</i> C <sub>19</sub> ; Acides alcanoïques avec un groupement méthyle sur la chaîne hydrocarbonée comportant 12, 13, 14 et 16 atomes de C ; Acides <i>n</i> -alcénoïques comportant 16, 18, 20 et 22 atomes de C ; <i>n</i> -Alcanols du <i>n</i> C <sub>11</sub> au <i>n</i> C <sub>19</sub>

<sup>1</sup>CPI : Carbon Preference Index

Cette approche comporte trois limites principales. **Une première limite de cette approche est la faible concentration des molécules analysées.** Leur somme ne représente qu'une faible proportion des sédiments analysés ( $17 \pm 12 \mu\text{g/g}$  de sédiment sec). Cependant, l'analyse des lipides est basée sur leur capacité à renseigner sur les sources de MO du fait de la spécificité de leurs voies de biosynthèse parmi les organismes vivants. Enfin l'étude de Jeanneau et Faure (2010) a établi une corrélation forte entre les résultats sur l'origine de la MO sédimentaire obtenus par analyse moléculaire des lipides (faible proportion du compartiment MO sédimentaire) et par datation au  $^{14}\text{C}$  (tout le compartiment MO sédimentaire) sur des sédiments de rivière.

**Une deuxième limite est que la proportion de lipides n'est pas la proportion de MO.** En effet, la proportion de lipides n'est pas la même chez les végétaux terrestres, les bactéries, les algues. Elle est aussi différente dans les déjections animales, les résidus de combustion ou les produits pétroliers. De ce fait, **la proportion de ces sources déterminées sur la base des distributions de lipides ne peut pas être extrapolée à l'ensemble du compartiment MO sédimentaire.** Pour faire une telle extrapolation, il faudrait connaître la quantité de lipides dans chaque source.

**Enfin, certaines molécules anthropiques sont non analysées.** Cette troisième limite vient du fait que le protocole analytique est développé pour analyser un spectre large de composés lipidiques. Ce protocole n'est par nature pas adapté à l'étude de molécules polaires et/ou amphiphiles telles que les produits phytosanitaires et leurs métabolites, les résidus médicamenteux ou les biocides. Ces molécules ne sont donc pas incluses dans les sources de MO anthropiques. Cependant connaissant la nature des activités agro-industrielles présentes sur le territoire breton, elles sont très probablement présentes dans les sédiments de vasières. Il en va de même pour les micro- et nano-plastiques qui sont très probablement présents dans les sédiments mais n'ont pas été ciblés par ce travail.

#### **BOX 4 : IDENTIFICATION DE L'ORIGINE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE (MOS)**

La composition de la matière organique sédimentaire résulte d'une large diversité de producteurs primaires allochtones et autochtones incluant le phytoplancton (marin et/ou d'eau douce), le microphytobenthos, les macroalgues benthiques, les herbiers marins, les plantes terrestres. Dans un écosystème côtier soumis à des pressions anthropiques, la composition du sédiment est également influencée par l'apport de matière provenant des activités agricoles, urbaines, et/ou industrielles (Bianchi and Bauer, 2011).

Pour discriminer les sources de matière organique dans le sédiment, leurs signatures élémentaires, isotopiques et moléculaires sont utilisées. Etudier l'origine de la matière organique sédimentaire permet également d'évaluer sa qualité et sa capacité à être biodégradée.

##### Les ratios élémentaires et isotopiques

Le ratio élémentaire C:N est régulièrement utilisé comme traceur de la labilité de la matière organique. Il est convenu que plus C:N est faible, plus la matière organique est facilement biodégradable (Enriquez et al., 1993). Ce ratio permet également de distinguer les plantes terrestres (C:N > 20) des macrophytes (C:N ≈ 10-20) et des microalgues (C:N ≈ 6-10). Son utilisation est généralement combinée avec les ratios isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) et de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) (e.g. Dubois et al., 2012; Liénart et al., 2017; Meyers, 1994).

La matière organique d'origine terrigène (algues d'eau douce, plantes ligneuses) a tendance à présenter des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  (entre -28 et -26 ‰) inférieures à celles de la matière organique d'origine marine (entre -15 et -22 ‰). La matière organique d'origine marine est d'avantage enrichie en  $^{13}\text{C}$ . La signature isotopique des macroalgues de type Ulve ( $\delta^{13}\text{C} \approx -15$  ‰) se différencie de celle du phytoplancton marin ( $\delta^{13}\text{C} \approx -21$  ‰) et microphytobenthos ( $\delta^{13}\text{C} \approx -18$  ‰).

L'impact du sédiment par des émissions anthropiques a notamment été évalué par la variabilité de  $\delta^{15}\text{N}$  dans le sédiment. Des valeurs élevées (> 8 ‰) peuvent résulter de la proximité du sédiment vis-à-vis d'une station d'épuration des eaux usées (e.g. Savage, 2005), d'une pollution à des produits dérivés du pétrole (e.g. Rumolo et al., 2011), de ruissellement agricole (e.g. Finlay et Kendall, 2007), et/ou d'effluents de bassins d'aquaculture (e.g. Yokoyama et al., 2006).

##### Les marqueurs lipidiques

Du fait de leur stabilité chimique dans le temps, les lipides ont été utilisés avec succès comme marqueurs spécifiques des sources de matière organique présentes dans les écosystèmes côtiers (Bianchi and Bauer, 2012). Chaque composé doit être spécifique d'une source donnée. Les alcanes et alcools linéaires (n-alcanes, n-alcool), les acides gras et les stérols permettent d'identifier des apports de matière organique provenant de la biomasse algale et bactérienne, des macrophytes et des plantes terrestres. Des apports issus des effluents de STEP et/ou agricoles peuvent être révélés par la présence de stanols spécifiques de matière fécale d'origine humaine et animale. La pression anthropique exercée sur un écosystème donné peut être également observée par une accumulation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le sédiment, issus de la combustion incomplète de matière fossile (pétrole, fioul, biomasse...).

## Analyses statistiques des caractéristiques physico-chimiques du sédiment

Chaque traitement analytique a été réalisé avec le logiciel R-studio. Avant chaque analyse statistique multivariée, les données ont été préalablement standardisées.

L'analyse en composantes principales ACP, réalisée pour traiter les données lipidiques a été effectuée à l'aide du package « FactoMineR ».

Afin d'établir les relations existantes (type linéaire) entre les flux benthiques en nutriment et les caractéristiques sédimentaires, nous avons divisé ces dernières en 2 matrices :

Matrice « origine de la MOS »

- Ratios isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ ) et élémentaires (C:N et N:P-Org)
- Proportions en marqueurs lipidiques

Matrice « composition physico-chimique »

- Teneurs élémentaires (COT, NT, P-Org, P-Fe)
- Porosité
- Pourcentage de vase

Pour chaque matrice, les variables dont les effets sur les flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  étaient les plus significatifs, ont été sélectionnées à l'aide du critère d'information d'Akaike (AIC) (Borcard et al. 2018; Oksanen et al., 2013). La non-colinéarité entre les variables a été vérifiée en fixant la valeur du facteur d'inflation de la variance (VIF) à 10. Une analyse canonique de redondance (RDA) a été ensuite réalisée entre les variables sélectionnées et les flux benthiques en nutriment, et validée par test de permutation. A partir de la projection des échantillons sur le plan factoriel établi par la RDA, une analyse de classification hiérarchique (algorithme Ward2 ; Murtagh et Legendre, 2014) a été effectuée afin de regrouper les sédiments selon leurs similarités.

Un partitionnement de la variance des flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  a été établi, permettant de quantifier indépendamment chaque fraction de variance expliquée par nos deux matrices « origine de la MOS » et « composition physico-chimique ».

Les fonctions « ordistep », « rda », « vif.cca », « anova.cca » et « varpart » du package « vegan » ont été utilisées respectivement pour la sélection des variables, la RDA, le calcul du VIF, les tests de permutation et le partitionnement de variance. Les fonctions « dist.dudi » (package « ade4 ») et « hclust » ont permis l'analyse de classification hiérarchique.

## Résultats

### Les flux benthiques potentiels en azote et phosphore

A l'échelle régionale, le flux benthique moyen en  $\text{NH}_4^+$  était de  $1.42 \pm 1.64 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , avec 50 % des valeurs comprises entre  $0.26$  et  $2.11 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . La valeur maximale, mesurée dans le Golfe du Morbihan, était de  $7.36 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Une large variabilité spatiale était observée à l'échelle régionale et locale (Figure 5A).

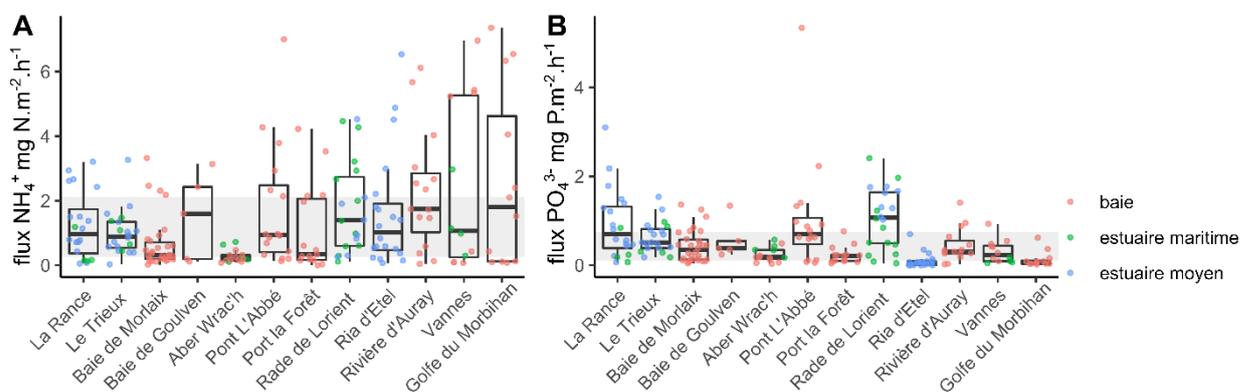


Figure 5 : Flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  (mg N.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) et  $\text{PO}_4^{3-}$  (mg P.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) à l'interface eau-sédiment déterminés par incubation des carottes sédimentaires prélevées sur le littoral breton. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1er et 3ème quartiles calculés sur l'ensemble des données.

Dans l'estuaire de Vannes et le Golfe du Morbihan, des flux élevés en  $\text{NH}_4^+$  ont été mesurés pour les stations #41 ( $5.74 \pm 0.81 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) et #44 ( $5.44 \pm 2.65 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), alors qu'ils n'étaient seulement de  $0.17 \pm 0.17 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  et  $0.10 \pm 0.02 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  pour les stations #42 et #45 respectivement (Figure 6). L'ensemble des sédiments collectés à Aber Wrac'h présentait des faibles valeurs de flux en  $\text{NH}_4^+$ , avec une moyenne de  $0.27 \pm 0.19 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .

Les flux benthiques en  $\text{PO}_4^{3-}$  étaient généralement 20 fois plus faibles que ceux en  $\text{NH}_4^+$ , avec une valeur moyenne de  $0.53 \pm 0.62 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . La moitié des données était comprise entre  $0.10$  et  $0.75 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (Figure 5B). Des flux élevés étaient mesurés pour les sédiments collectés dans la rade de Lorient (e.g. station #13, moyenne =  $1.58 \pm 0.22 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), Pont L'Abbé (e.g. station #28, moyenne =  $2.05 \pm 2.20 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) et le long de l'estuaire de la Rance (e.g. station #33, moyenne =  $1.67 \pm 1.30 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ).

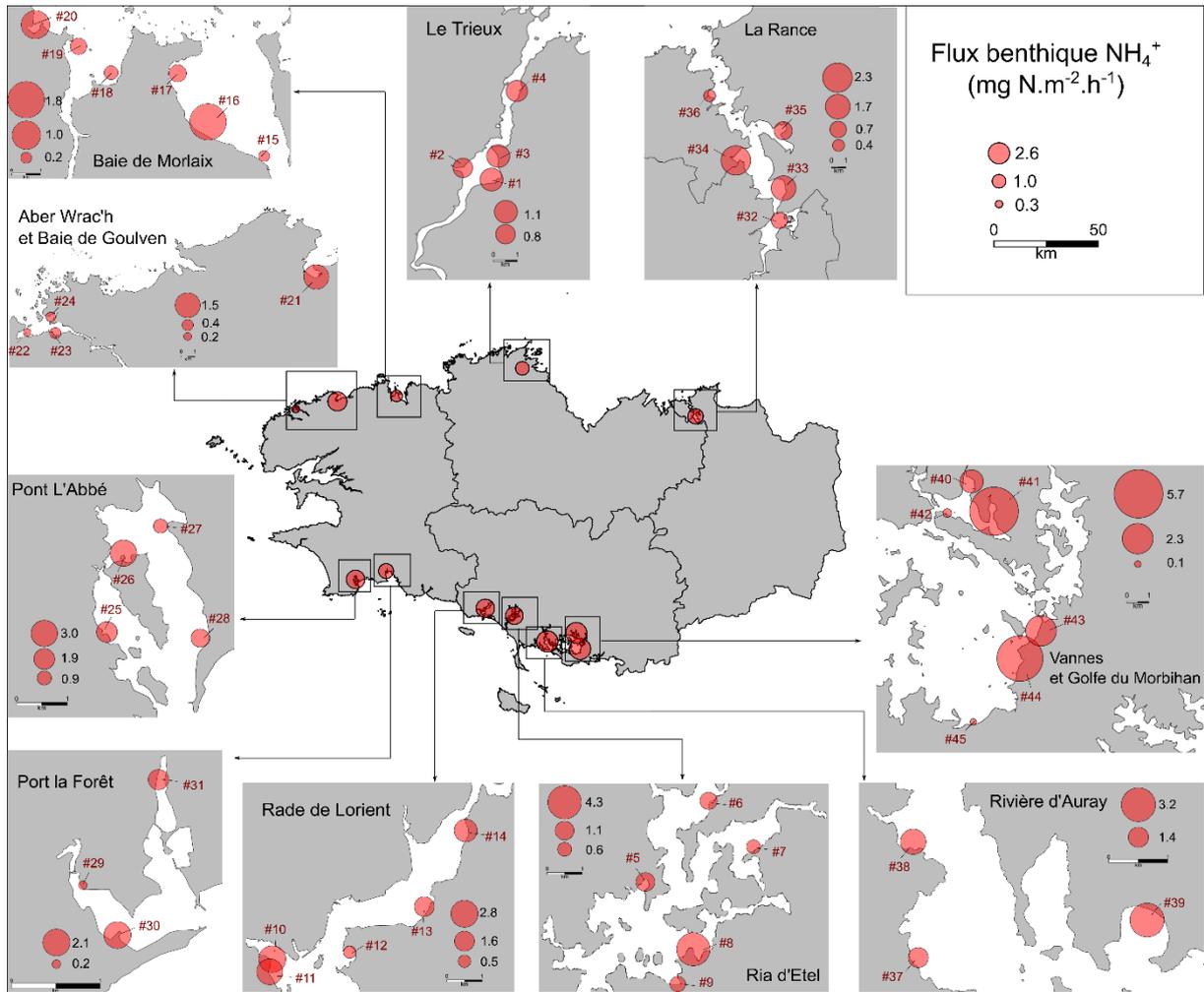


Figure 6 : Cartographie des flux benthiques moyens en  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) sur l'ensemble des sites de prélèvements (n=45) sur le littoral breton.



Figure 7: Cartographie des flux benthiques moyens en  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) sur l'ensemble des stations de prélèvements ( $n=45$ ) sur le littoral breton.

## Granulométrie et composition élémentaire

**La granulométrie** (taille des grains) permet de définir le caractère du sédiment selon sa proportion de sable (63 à 2000  $\mu\text{m}$ ), limon (3 à 63  $\mu\text{m}$ ) et argile (<3  $\mu\text{m}$ ). Sur l'ensemble de nos échantillons sédimentaires, le pourcentage de vase (argile + limon) était en moyenne de  $68 \pm 17\%$ . Les argiles et limons représentaient respectivement  $5 \pm 2\%$  et  $64 \pm 15\%$  de la distribution de taille des particules. **Une large proportion de nos sédiments de surface était classée comme « sablo-vaseux » (38 %) et « vase peu sableuse » (49 %).**

**La porosité** moyenne était de  $70 \pm 10\%$ . **Les teneurs en COT et NT** dans le sédiment sec étaient en moyenne de  $2.2 \pm 1.2\%$  et  $0.24 \pm 0.12\%$  respectivement. **Le pool de phosphore biodisponible** (somme des teneurs en P-Fe et P-Org) représentait, en moyenne,  $0.033 \pm 0.018\%$  du sédiment sec, avec une fraction de P-Fe (moyenne =  $0.007 \pm 0.005$ ) inférieure à celle de P-Org (moyenne =  $0.026 \pm 0.014\%$ ) (Tableau 2. Tableau 2. ).

Tableau 2. Granulométrie et composition élémentaire du sédiment de surface (5 premiers cm). Q1 et Q3 représentent les 1er et 3ème quartiles.

	Moyenne (± écart type)	Médiane	Min-Max	Q1-Q3
Vase [argile + limon] (%)	68 ± 17	73	15 - 93	56 – 82
Porosité (%)	70 ± 10	70	46 - 87	63 – 79
COT %	2.2 ± 1.2	2.1	0.2 – 7.7	1.1- 3.0
NT %	0.24 ± 0.12	0.22	0.06 – 0.64	0.15 – 0.32
P-Fe %	0.007 ± 0.005	0.006	0.001 – 0.033	0.004 – 0.009
P-Org %	0.026 ± 0.014	0.023	0.004 – 0.065	0.013 – 0.034

Le pourcentage de vase était positivement corrélé avec la porosité (coefficient de Pearson = 0.82, p-value < 0.05) et les teneurs en COT (coefficient de Pearson = 0.64, p-value < 0.05), NT (coefficient de Pearson = 0.73, p-value < 0.05) et P-Org (coefficient de Pearson = 0.72, p-value < 0.05) (Figure 8).

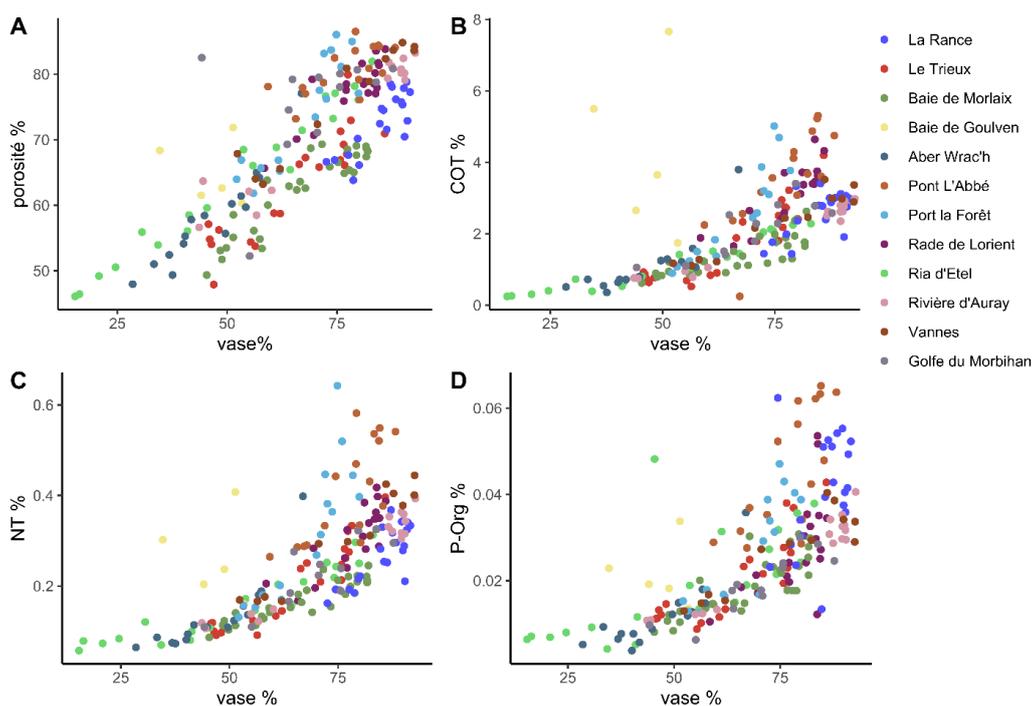


Figure 8 : Pourcentage de vase (%) en fonction de la porosité (%) (A) et des teneurs en carbone organique (COT ; %) (B), en azote (NT ; %) (C) et en phosphore organique (P-Org ; %) (D) dans les sédiments secs, sur l'ensemble des prélèvements (n=200) réalisés sur le littoral breton.

Les échantillons collectés dans la Ria d'Étel et à Aber Wrac'h représentaient les sédiments les moins vaseux (exemple : station #6 = 19 ± 4 % de vase ; station #22 = 40 ± 3 % de vase) avec les plus faibles porosités (exemple : station #6 = 48 ± 2 %; station #22 = 54 ± 3 %) et appauvris en COT (exemple : station #6 = 0.3 ± 0.1 %; stations #22 = 0.6 ± 0.2 %), NT (exemple : station #6 = 0.07 ± 0.01 %; station #22 = 0.09 ± 0.02 %) et P-Org (exemple : station #6 = 0.007 ± 0.001 %; station #22 = 0.007 ± 0.002 %).

Les stations de prélèvements situées à Pont L'Abbé se démarquent par des sédiments avec des valeurs élevées en COT (exemple station #26 =  $4,7 \pm 0,7$  %), NT (exemple station #26 =  $0,51 \pm 0,05$  %), P-Org (exemple station #26 =  $0,059 \pm 0,011$  %) et P-Fe (exemple station #26 =  $0,017 \pm 0,005$  %). Les sédiments collectés dans la Rance présentait également des teneurs élevées en P-Org (exemple station #35 =  $0,047 \pm 0,008$  %) et P-Fe (exemple station #35 =  $0,020 \pm 0,010$  %). Des teneurs en P-Fe plus élevées que sur l'ensemble du littoral breton étaient également observées pour les stations situées en amont de la Rade de Lorient (exemple station #14 =  $0,002 \pm 0,006$  %) (Figure 9).

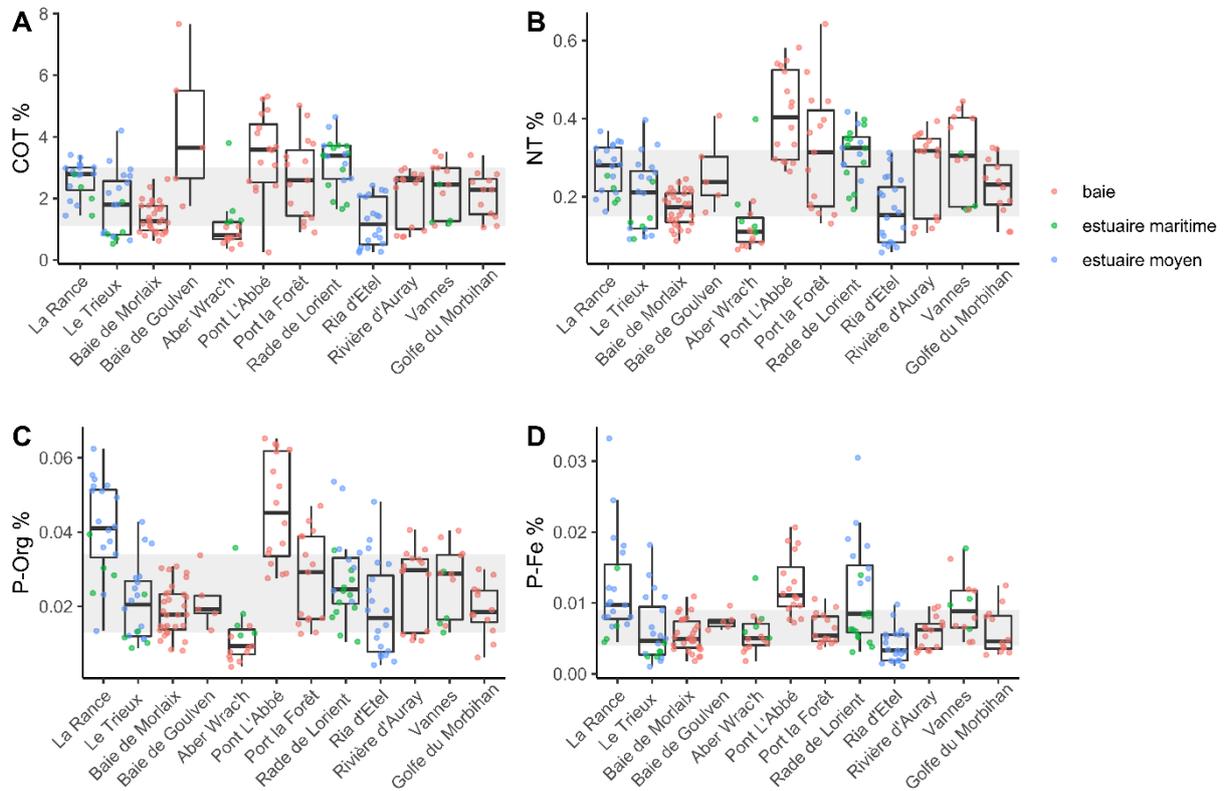


Figure 9 : Teneurs (%) en carbone organique (COT) (A), azote (NT) (B), phosphore organique (P-Org) (C) et phosphore lié aux oxydes de fer (P-Fe) (D) dans les sédiments secs, sur l'ensemble des prélèvements (n=200) réalisés sur le littoral breton. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartiles calculés sur l'ensemble des données.

Les ratios molaires C:N et N:P-Org présentait une valeur moyenne de  $10,0 \pm 2,1$  et  $23,1 \pm 6,9$  respectivement sur l'ensemble de nos données. Les valeurs de C:N les plus élevées étaient mesurées dans les sédiments collectés dans la Baie de Goulven (exemple station #21 =  $17,8 \pm 3,9$ ). Les valeurs de C:N les plus faibles étaient mesurées dans la Ria d'Étel, particulièrement à la station #6 (moyenne =  $4,8 \pm 0,7$ ). A l'échelle locale, des variations systématiques de C:N s'observaient selon la localisation des stations de prélèvement (Figure 10A). Par exemple dans le Trieux, les sédiments collectés plus amont de l'estuaire présentait des valeurs plus importantes en C:N (station #2 =  $11,8 \pm 0,4$  versus station #4 =  $7,4 \pm 1,1$ ). Concernant les ratios N:P-Org, des faibles valeurs ont été mesurées sur l'ensemble des sédiments collectés dans la Rance (moyenne =  $16,0 \pm 7,6$ ) (Figure 10B).

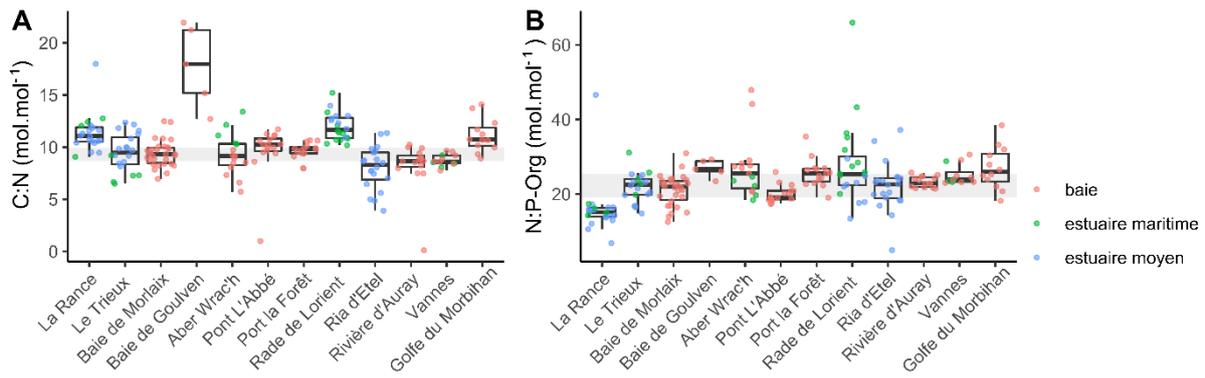


Figure 10 : Ratios molaires C:N (A) et N:P-Org (B) sur l'ensemble des sédiments (n=200) collectés sur le littoral breton. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1er et 3ème quartiles calculés sur l'ensemble des données.

## Composition isotopique

Les ratios isotopiques en carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) variaient entre  $-24.3$  et  $-16.2$  ‰, avec les valeurs les plus élevées observées dans le Golfe du Morbihan (moyenne =  $-17.0 \pm 0.6$  ‰). Les plus faibles valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  ( $< -22$  ‰) étaient mesurées dans les sédiments collectés en amont de la Rade de Lorient (stations #13 et #14), de l'estuaire du Trieux (stations #1 et #2) et de Port La Forêt (station #31). Les ratios isotopiques en azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) variaient entre  $5.8$  et  $10.5$  ‰. Les valeurs les plus élevées en  $\delta^{15}\text{N}$  étaient mesurées dans des sédiments collectés à Vannes (station #41 =  $9.5 \pm 0.7$  ‰) et dans l'ensemble de l'estuaire de la Rance (moyenne =  $8.4 \pm 0.4$  ‰). En général, les stations de prélèvement localisées dans l'estuaire moyen présentaient des valeurs plus élevées en  $\delta^{15}\text{N}$  et plus faibles en  $\delta^{13}\text{C}$  ; l'opposé était observé pour les stations localisées dans la baie (Figure 11).

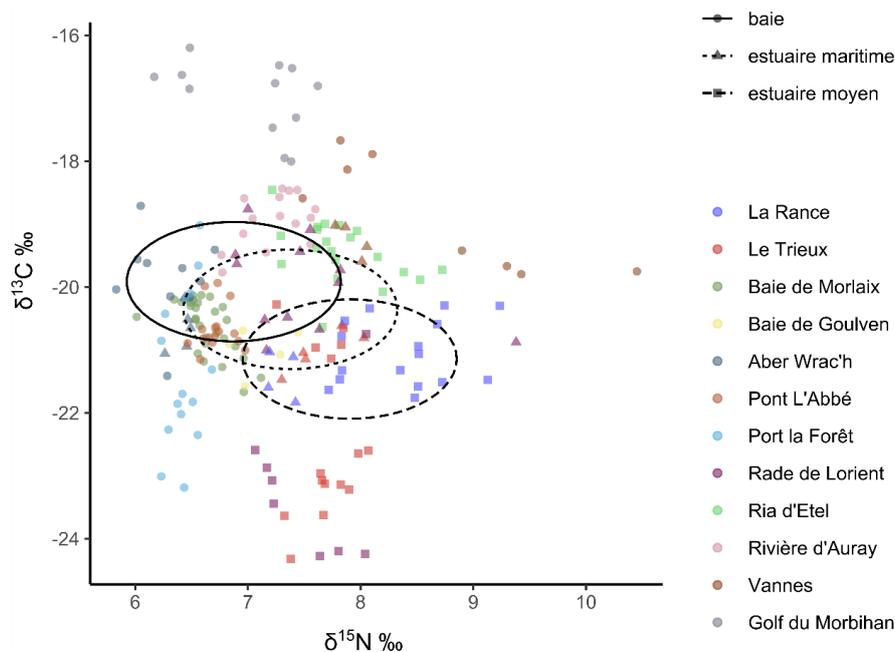


Figure 11: Ratio isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) versus ratio isotopique de l'azote ( $\delta^{15}\text{N}$ ) sur l'ensemble des sédiments (n=200) collectés sur le littoral breton. Les trois ellipses représentent les sédiments classés selon leur localisation « baie », « estuaire maritime », et « estuaire moyen », et ont été dessinées en calculant la distance euclidienne pour chaque échantillon.

## Les marqueurs lipidiques

Une large gamme de sources de matière organique a été identifiée, d'origine naturelle (biomasse bactérienne et algale, plantes terrestres) et anthropiques (produits de combustion et pétroliers, matière fécale). D'une manière générale, les marqueurs spécifiques des plantes terrestres représentent la fraction la plus importante du pool lipidique, avec une moyenne de  $31.3 \pm 9.9 \%$ . A l'inverse, les marqueurs bactériens ne représentaient qu'une faible proportion du pool lipidique avec une moyenne de  $1.3 \pm 0.9 \%$ . Les stations localisées en amont de la Rade de Lorient se démarquaient de l'ensemble des autres stations à l'échelle régionale, avec les proportions les plus élevées en marqueurs de plantes terrestres (exemple station #14 =  $49.5 \pm 2.8$ ) (Figure 12).

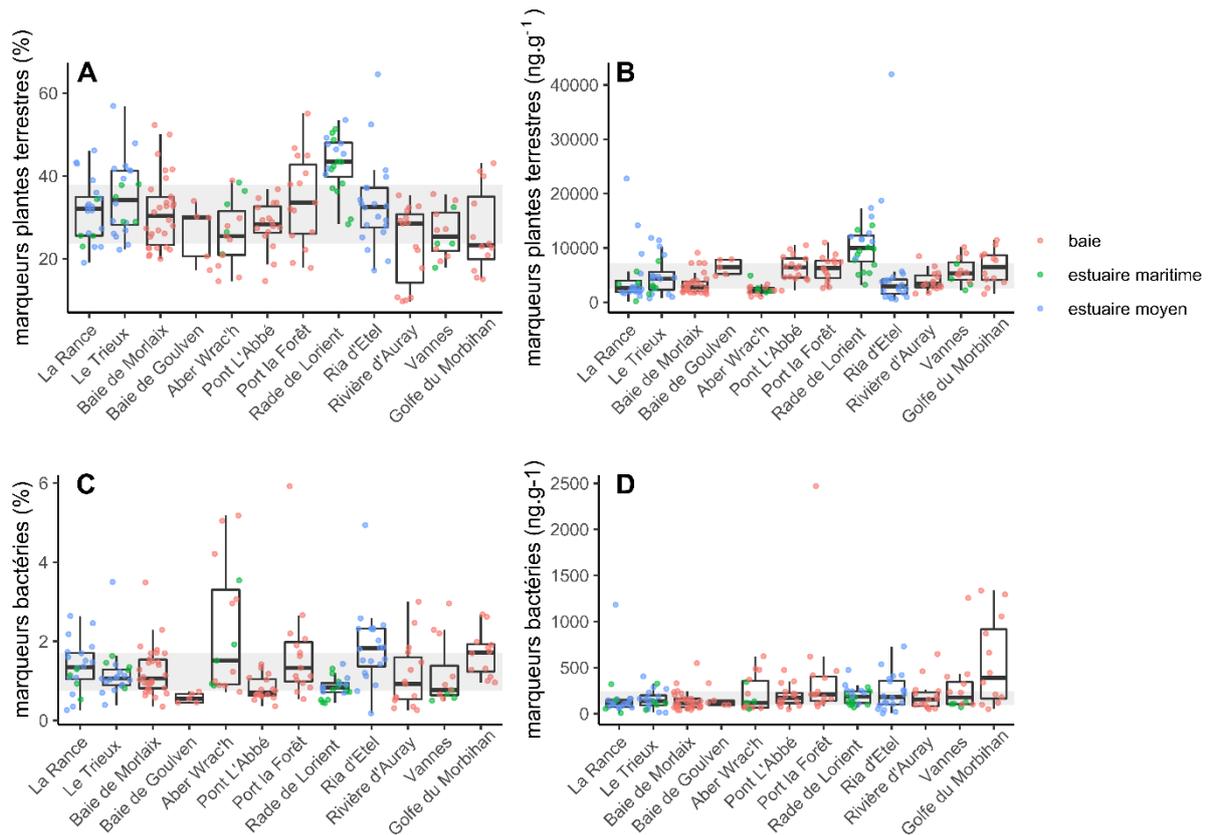


Figure 12: Proportions (%) dans le pool lipidique) et concentrations (ng. g<sup>-1</sup> de sédiment sec) des marqueurs spécifiques des plantes terrestres (A et B) et de la biomasse bactérienne (C et D) sur l'ensemble des échantillons (n=200) collectés sur le littoral breton. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1er et 3ème quartiles calculés sur l'ensemble des données.

Les marqueurs spécifiques des algues et des macrophytes représentaient, en moyenne,  $8.5 \pm 3.3 \%$  du pool lipidique du sédiment. Les proportions les plus élevées de marqueurs spécifiques des microalgues (benthiques et pélagiques) étaient mesurées dans les sédiments collectés dans le Golfe du Morbihan (moyenne =  $5.7 \pm 2.3 \%$ ), la baie de Morlaix (moyenne =  $5.2 \pm 1.5 \%$ ) et l'estuaire de la Rance (moyenne =  $5.7 \pm 2.3 \%$ ). Dans le Golfe du Morbihan, ceci était principalement associé à des concentrations plus importantes de ces biomarqueurs dans les sédiments (Figure 13).

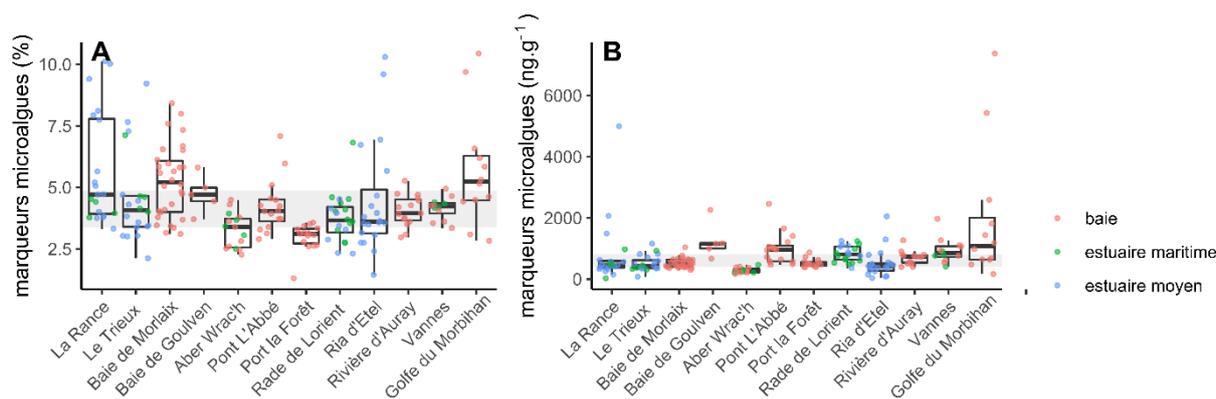


Figure 13: Proportions (% dans le pool lipidique) (A) et concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  de sédiment sec) (B) des marqueurs spécifiques des microalgues (somme des biomarqueurs du phytoplancton et des n-alcanes spécifiques des microalgues, voir Table 1) sur l'ensemble des échantillons ( $n=200$ ) collectés sur le littoral breton. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1er et 3ème quartiles calculés sur l'ensemble des données.

Des plus larges proportions de marqueurs spécifiques des macroalgues vertes étaient observées pour La Baie de Goulven, l'estuaire du Trieux et les sites localisés en aval de la Rade de Lorient (Figure 14A). Elles étaient directement associées à des concentrations plus élevées de ces biomarqueurs dans le sédiment (Figure 14B).

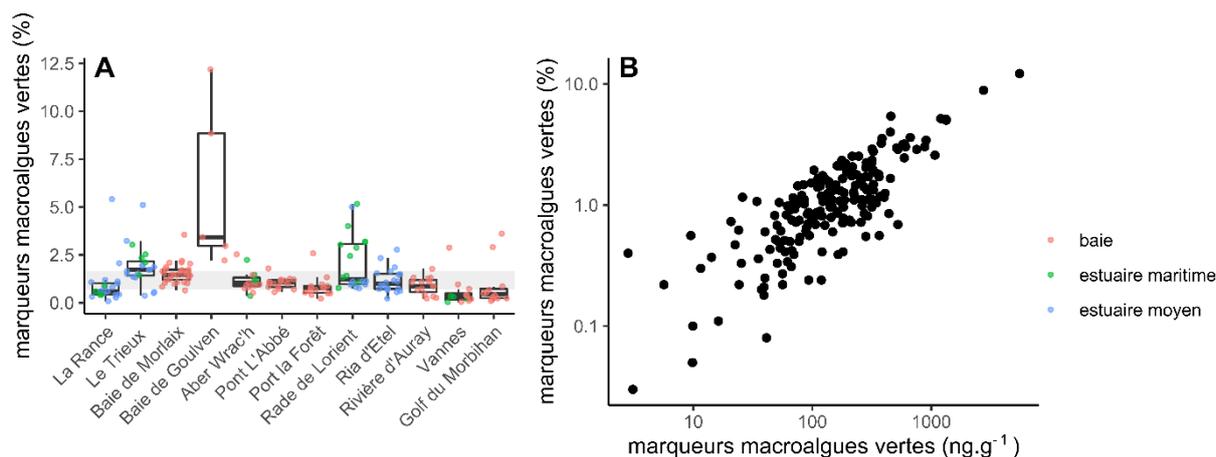


Figure 14: Proportions (% dans le pool lipidique) des marqueurs spécifiques des macroalgues. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1er et 3ème quartiles calculés sur l'ensemble des données (A). Proportions (% dans le pool lipidique) versus concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  de sédiment sec) des marqueurs spécifiques des macroalgues vertes sur l'ensemble des échantillons ( $n=200$ ) collectés sur le littoral breton (B).

Des marqueurs spécifiques de matière organique anthropique étaient également identifiés et quantifiés dans nos sédiments, représentant en moyenne une proportion de  $19.2 \pm 15.5$  % du pool lipidique. La variabilité spatiale de ces marqueurs était principalement due à une forte variation des proportions en marqueurs spécifiques des produits dérivés du pétrole (moyenne =  $12.3 \pm 15.4$  %).

Deux signatures pétrolières différentes ont été retrouvées dans les vasières bretonnes (Figure 15). La première est caractérisée par un mélange complexe de centaines de molécules non résolu par la colonne chromatographique qui se traduit par une « bosse » sur les chromatogrammes allant des n-alcanes  $nC_{17}$  à  $nC_{33}$ , par la présence de triterpanes tricycliques et de hopanes, des biomarqueurs pétroliers et par des CPI proche de l'unité. Cette signature correspond à un pétrole non raffiné. Cette signature est particulièrement présente dans les vasières du Bas Léon et dans celles de Morlaix. Elle pourrait être héritée d'anciennes marées noires.

La deuxième signature est caractérisée par une distribution monomodale de *n*-alcane légers allant du *n*C11 au *n*C15 avec une large prédominance du *n*C13. Cette signature ressemble très fortement à celle du diesel décrite par Woolfenden et al. en 2011 dans leur expérimentation de biodégradation d'un diesel dans des sédiments marins en Antarctique. Cette signature est particulièrement présente dans les vasières du Golfe du Morbihan, de la rivière d'Auray, en Sud et Ouest Cornouaille et dans les vasières de la Rance.

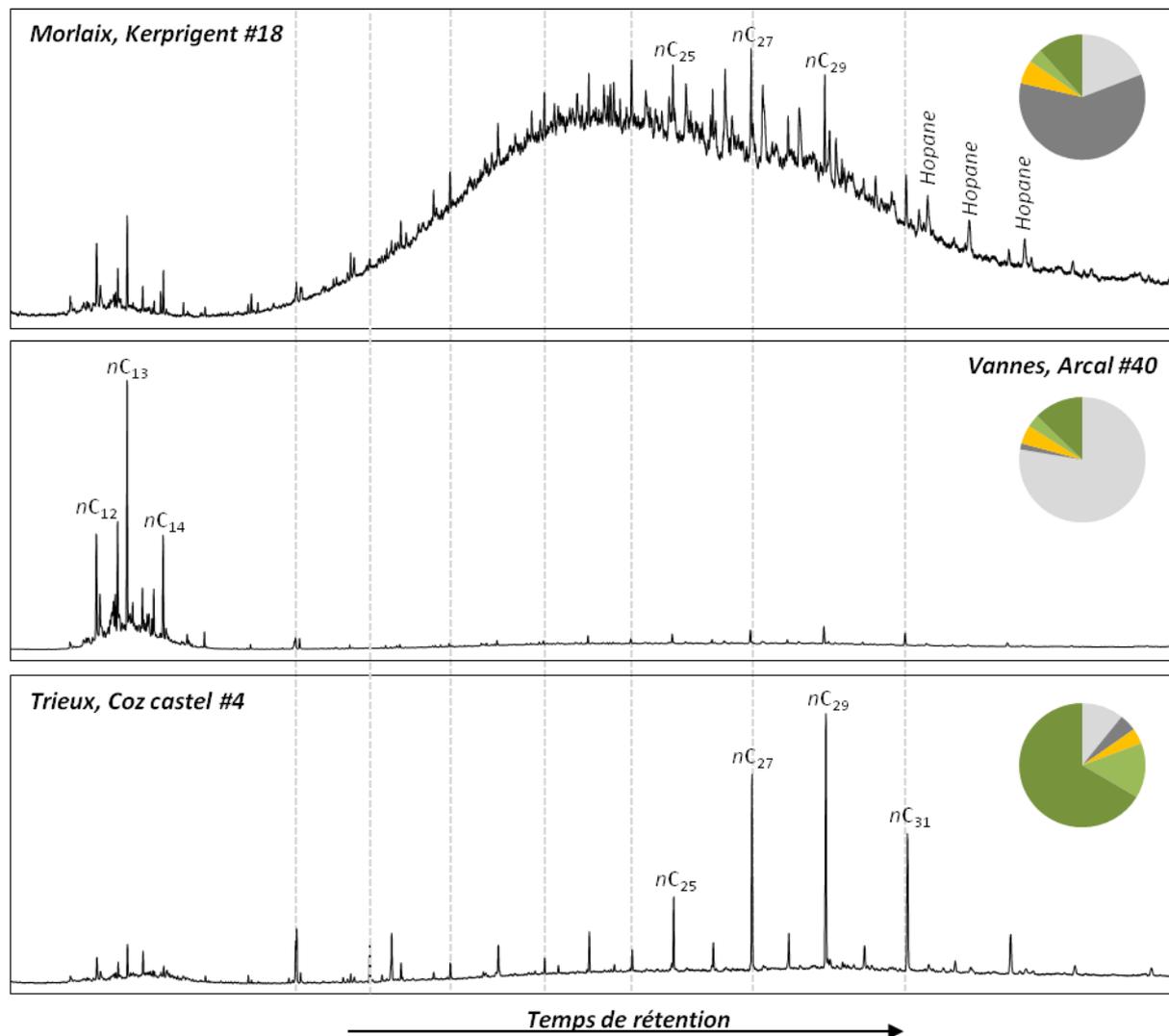


Figure 15: Exemple de chromatogrammes de fractions aliphatiques extraites de trois vasières. A. fraction aliphatique extraite de la vasière de Kerprigent (#18) dans la baie de Morlaix dominée par la signature d'un pétrole non raffiné. B. Fraction aliphatique extraite de la vasière d'Arcal (#40) à Vannes dominée par la signature d'un produit pétrolier léger, probablement du diesel. C. Fraction aliphatique extraite de la vasière Coz castel (#4) dans l'estuaire du Trieux dominée par des *n*-alcane lourds avec une forte prédominance des molécules avec un nombre impair de C, ce qui est caractéristique d'un apport en végétaux terrestres. Les diagrammes circulaires représentent la proportion de marqueurs moléculaires des végétaux terrestres (vert foncé), des algues (vert clair), des microalgues et bactéries (orange), du diesel (gris clair) et du pétrole non raffiné (gris foncé) au sein de la fraction aliphatique.

La proportion des marqueurs fécaux dans le pool lipidique était, en moyenne, de  $1.7 \pm 0.9$  % avec les valeurs maximales mesurées dans la Baie de Goulven (moyenne =  $4.3 \pm 1.1$  %) et la Rade de Lorient (moyenne =  $2.4 \pm 1.2$  %) (Figure 15). La distribution des 4  $5\beta$  stanols identifiés dans les sédiments a été comparée à leur distribution dans des sources de contaminations fécales correspondant au contexte breton, à savoir les fumiers bovins, les lisiers porcins et les rejets de station d'épuration (Figure 17). Ces marqueurs ont été développés pour déterminer l'origine des contaminations microbiologiques des

eaux douces. Leur utilisation dans les sédiments implique de faire l'hypothèse d'un transfert conservatif depuis les sources (érosion des sols, apports des stations d'épuration) jusqu'au sédiment. La figure 16 représente la projection de la distribution des stanols dans les sédiments sur le plan formé par les deux premières composantes issues de l'ACP faite sur la distribution des stanols dans les sources. La proximité entre une source et un sédiment indique la forte contribution de cette source dans la distribution des stanols du sédiment. Les points correspondant aux sédiments se retrouvent dans le triangle formé par les sources humaines, bovines et porcines soulignant leur importance dans les transferts de pollution d'origine fécale. De plus ils sont proches du pôle formé par les fumiers bovins ce qui indiquerait que les marqueurs des matières fécales proviennent majoritairement des fumiers bovins. Un modèle de mélange à trois pôles permet de calculer les contributions de ces trois sources. **A l'échelle de la région, les marqueurs fécaux retrouvés dans les vasières seraient à  $68 \pm 14$  % d'origine bovine, à  $11 \pm 15$  % d'origine porcine et à  $21 \pm 8$  % d'origine humaine.**

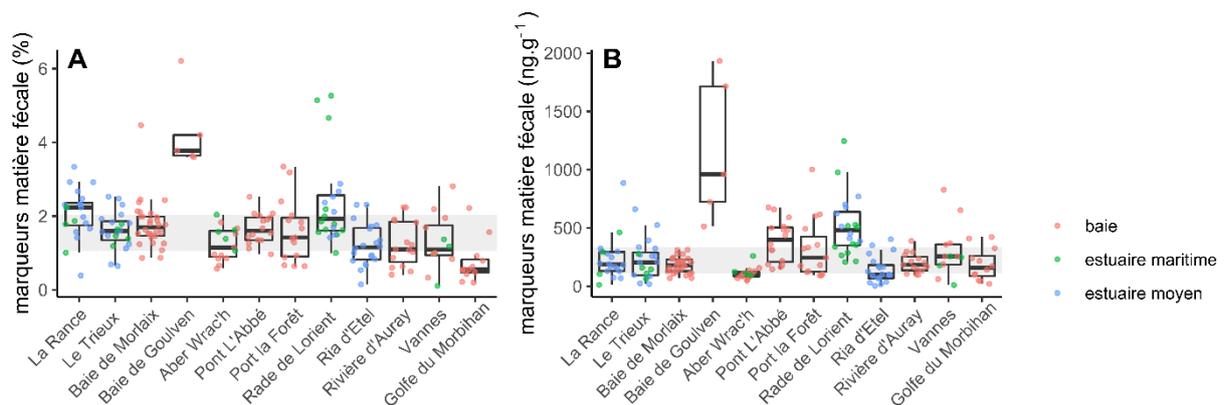


Figure 16: Proportions (% dans le pool lipidique) (A) et concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  de sédiment sec) (B) des marqueurs spécifiques de la matière fécale sur l'ensemble des échantillons ( $n=200$ ) collectés sur le littoral breton. La zone grisée représente les valeurs comprises entre les 1er et 3ème quartiles calculés sur l'ensemble des données.

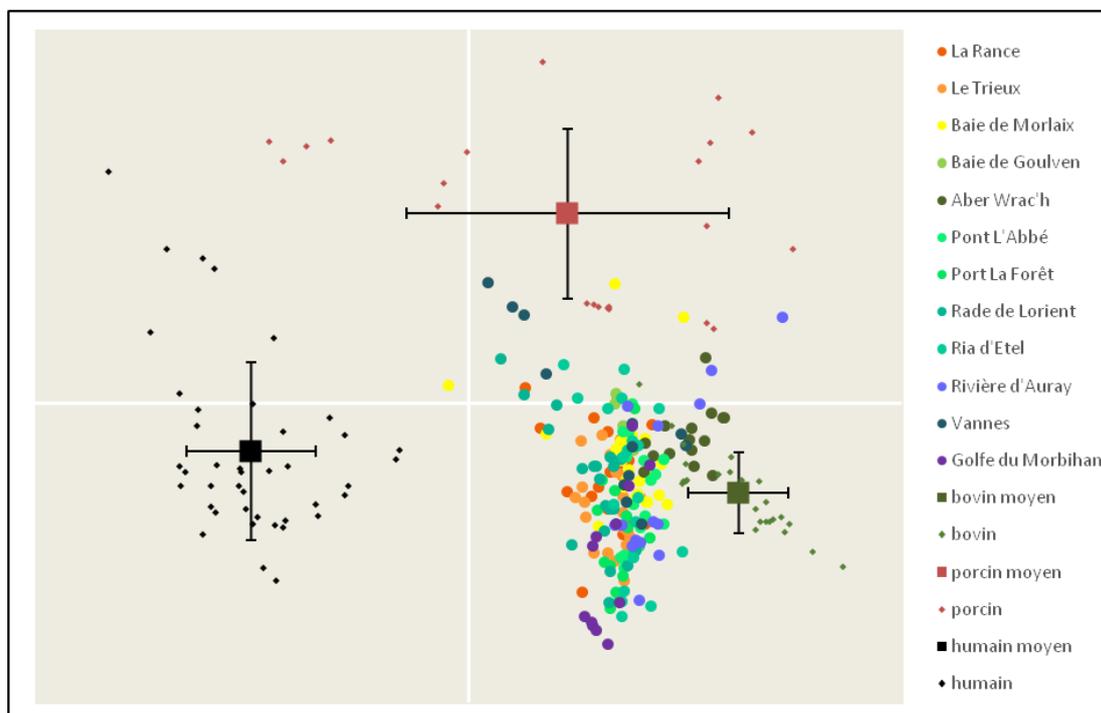


Figure 17. Projection des points caractéristiques des vasières dans le plan formé par les deux composantes principales (65+20% de variance expliquée) issues de l'analyse en composante principale de la variabilité de la distribution des 4 5b stanols dans les effluents de station d'épuration (noir,  $n=41$ ), les fumiers bovins (orange,  $n=25$ ) et les lisiers porcins (rouge,  $n=22$ ).

La MO issue des processus de combustion est marquée par la présence de HAP dans les vasières bretonnes. Ces molécules représentent en moyenne  $2.3 \pm 4.2$  % des molécules identifiées (Figure 18). Les concentrations retrouvées ont été comparées aux données de la commission OSPAR pour la protection de l'environnement marin de l'Atlantique Nord-Est, ainsi qu'aux valeurs seuils pour la définition de l'état écologique des sédiments marins (arrêté français du 9 août 2006). A l'exception de la concentration en Dibenz(a,h)anthracène à Kerouarc'h, en rivière d'Auray (#37), toutes les concentrations en HAP sont inférieures aux valeurs seuils définissant le niveau de référence N1. En comparaison avec les niveaux de référence déterminés pour les sédiments de l'Atlantique Nord-Est, environ 25% des échantillons ont une teneur en phénanthrène, en anthracène et en benzo(a)pyrène supérieure à ce niveau de référence et environ 50 % des échantillons ont une teneur en fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène et chrysène supérieure au niveau de référence. En moyenne, lorsqu'elles sont supérieures aux valeurs de référence, les concentrations en HAP dans les vasières sont 3 fois supérieures, ce qui correspond au niveau de contamination enregistré dans la Manche par la commission OSPAR (OSPAR, 2017).

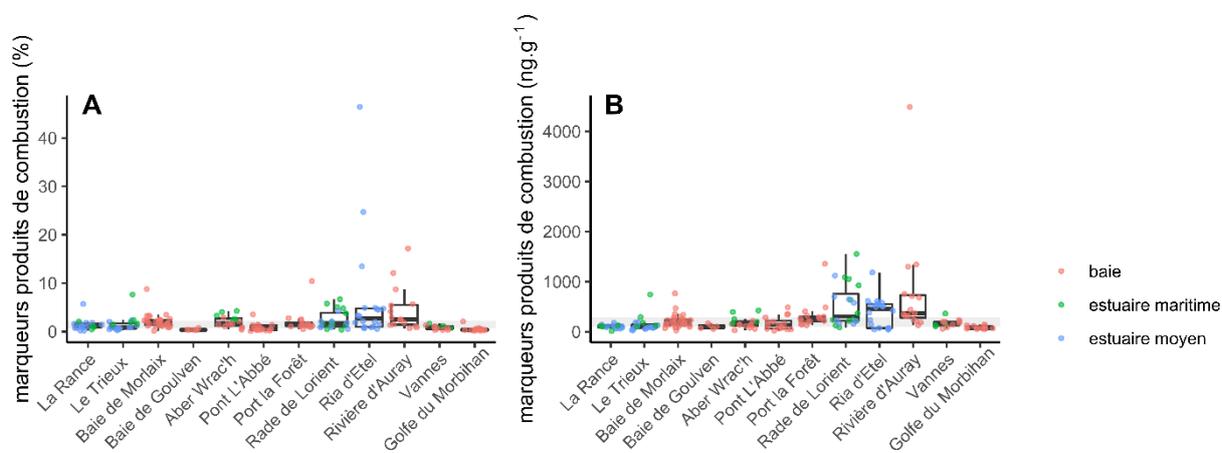


Figure 18: Proportions (%) dans le pool lipidique (A) et concentrations ( $\text{ng.g}^{-1}$  de sédiment sec) (B) des marqueurs spécifiques des produits de combustions (type HAP) sur l'ensemble des échantillons ( $n=200$ ) collectés sur le littoral breton.

Les 3 ratios (tableau 42 en annexe) entre hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été étudiés pour déterminer les sources principales de MO issue des processus de combustion. Le ratio  $\text{Ret}/(\text{Ret}+\text{Chr})$  permet de tracer les apports de la combustion de bois (chauffage) par des valeurs de l'ordre de 1. Dans les sédiments de vasières ce ratio est compris entre 0.1 et 0.6 ( $0.4 \pm 0.1$  ; moyenne  $\pm$  écart type) ce qui traduit une contribution faible de la combustion de bois. La Figure 19 illustre les ratios  $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$  et  $\text{BaP}/(\text{BaP}+\text{BeP})$ . Concernant le premier ratio, les valeurs enregistrées dans les vasières sont dans leur très grande majorité supérieures à 0.35 ce qui est caractéristique des gaz d'échappement. Concernant le deuxième ratio, les valeurs enregistrées sont dans leur grande majorité inférieures à 0.5 ce qui est caractéristique de particules de gaz d'échappement vieilles par photolyse. Les HAP présents dans les sédiments des vasières bretonnes sont majoritairement issus des émissions de gaz d'échappement liés au trafic routier et/ou maritime de leur vieillissement par photolyse lors du transfert atmosphérique des particules puis de leur précipitation par voie sèche et/ou humide.

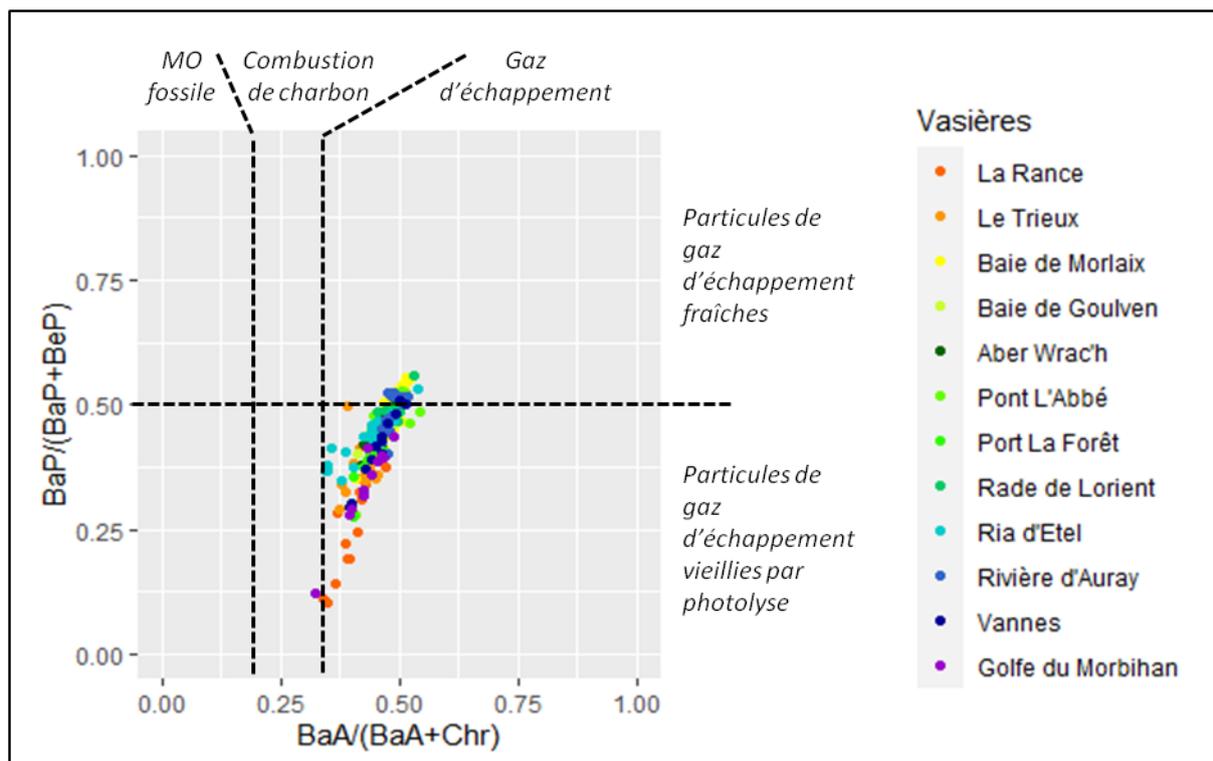


Figure 19: Diagramme représentant les ratios  $BaA/(BaA+Chr)$  et  $BaP/(BaP+BeP)$  permettant d'identifier les particules de gaz d'échappement comme la source principale de HAP dans les vasières bretonnes.

## Partitionnement de variance et analyse canonique de redondance (RDA)

Les variables sédimentaires, dont les effets étaient les plus significatifs sur les flux benthiques en nutriments, ont été préalablement sélectionnées selon la méthode décrite précédemment. Dans la matrice « origine MOS », les variables sélectionnées étaient :

- $\delta^{13}C$
- $\delta^{15}N$
- proportions en marqueurs lipidiques du groupe « fécès »
- proportions en marqueurs lipidiques du groupe « produits pétroliers »
- proportions en marqueurs lipidiques du groupe « bactérie 1 »
- proportions en marqueurs lipidiques du groupe « plantes 3 »
- proportions en marqueurs lipidiques du groupe « plantes 4 »
- proportions en marqueurs lipidiques du groupe « microalgues »

Dans la matrice « composition physico-chimique », les variables sélectionnées étaient :

- teneur en phosphore organique (P-Org)
- teneur en phosphore lié aux oxydes de fer (P-Fe)
- porosité

Avec l'ensemble de ces variables, un partitionnement de variance des flux  $NH_4^+$  et  $PO_4^{3-}$  a été réalisé et présenté dans la Figure 20.

L'ensemble des variables sélectionnées a permis d'expliquer la variance des flux  $NH_4^+$  et  $PO_4^{3-}$  à hauteur de 30 et 34 % respectivement, dont 14 et 18 % étaient liés aux variables « composition physico-chimique ». Les variables « origine MOS » expliquaient significativement, à elles seules, 16 % de la variance des flux de  $NH_4^+$  ( $F = 5.3$ ,  $p\text{-value} = 0.001$ ) et  $PO_4^{3-}$  ( $F = 5.8$ ,  $p\text{-value} = 0.001$ ) respectivement.

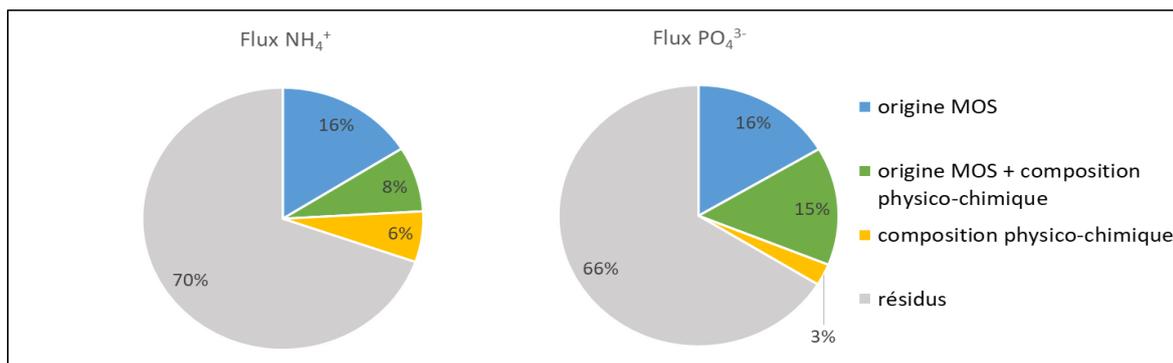


Figure 20: Partitionnement de la variance des flux en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La fraction bleue correspond à la part de variance uniquement expliquée par les variables sélectionnées dans la matrice « origine MOS » ; La fraction jaune correspond à la part de variance uniquement expliquée par les variables sélectionnées dans la matrice « composition physico-chimique » ; La fraction verte correspond à la part de variance expliquée à la fois par les variables sélectionnées dans les deux matrices.

Des cercles corrélations, présentés dans la Figure 21, sont issus de l'analyse canonique de redondance (RDA) permettant de visualiser les relations entre l'ensemble des variables sélectionnées et les flux benthiques en nutriment. Les flux de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> étaient négativement corrélés avec l'axe 1 (coef de corrélation : 0.64) et l'axe 2 (coef de corrélation : - 0.77) ; les flux de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> étaient négativement corrélés avec l'axe 1 (coef de corrélation : - 0.77) et positivement avec l'axe 2 (coef de corrélation : - 0.64). L'ensemble des coefficients de corrélation sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Coefficients de corrélation entre les variables et les axes d'ordination établis lors de la RDA.

Variabiles	Axe 1	Axe 2
« fécès »	- 0.61	0.31
« produits pétroliers »	- 0.15	- 0.40
« plantes 3 »	- 0.04	0.41
« plantes 4 »	0.12	- 0.03
« microalgues »	- 0.38	- 0.30
« bactérie 1 »	- 0.08	0.32
« δ <sup>15</sup> N »	- 0.42	- 0.28
« δ <sup>13</sup> C »	0.14	- 0.76
« P-Org »	- 0.62	0.23
« P-Fe »	- 0.67	0.14
« porosité »	- 0.64	- 0.22
« flux NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> »	- 0.64	- 0.77
« flux PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> »	- 0.77	0.64

Les flux  $\text{PO}_4^{3-}$  étaient principalement associés aux teneurs en P-Org et P-Fe et aux marqueurs spécifiques de la matière fécale. Les flux  $\text{NH}_4^+$  étaient principalement associés à la porosité, aux ratios isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ , et aux marqueurs spécifiques des produits dérivés du pétrole et des microalgues (Figure 20).

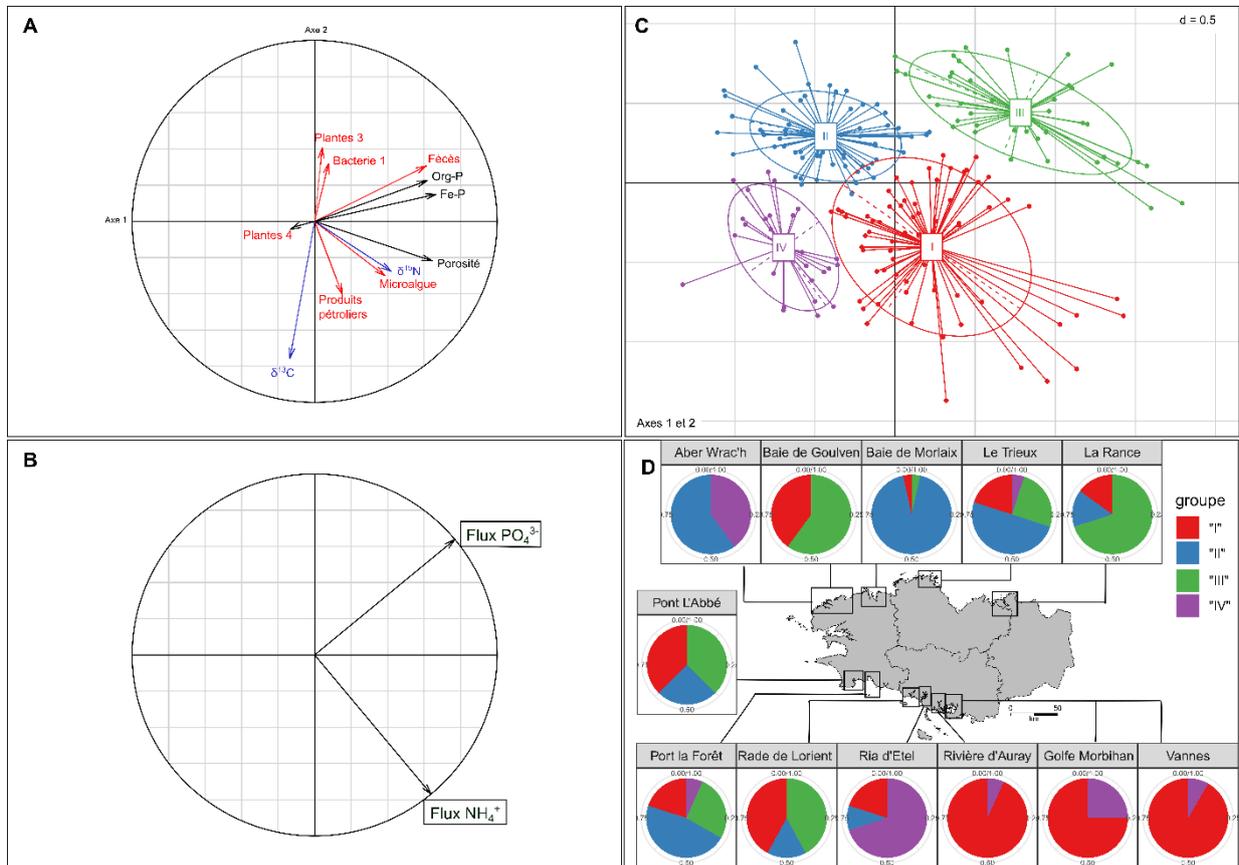


Figure 21 : Cercles de corrélation issus de la RDA (A et B). Représentation de la classification hiérarchique réalisée sur les axes d'ordination (C). Répartition spatiale des 4 groupes de sédiments sur le littoral breton classés sur les 12 aires d'étude (D).

Selon une analyse de classification hiérarchique réalisée sur les axes d'ordination de la RDA (voir section matériels et méthodes), 4 groupes de sédiments ont été identifiés (Figure 21C). Le groupe « I » correspondrait aux sédiments dont les caractéristiques sédimentaires favoriseraient les flux en  $\text{NH}_4^+$ . Il s'agirait majoritairement des sédiments collectés au sud du littoral breton (e.g. Golfe du Morbihan, Vannes). A l'inverse, nous observons le groupe « II », bien représenté par les sédiments collectés dans la baie de Morlaix. Le groupe « III » correspondrait aux sédiments dont les caractéristiques sédimentaires favoriseraient les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$ , comme ce serait le cas pour ceux collectés par exemple dans l'estuaire de la Rance. A l'inverse, nous observons le groupe « IV », bien représenté par les sédiments de la la Ria d'Etel (Figure 21D).

## Discussion

### Quelle est la variabilité spatiale des flux benthiques ?

**Les flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  mesurés sur le littoral breton dans le cadre du projet IMPRO sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature scientifique** (Tableau 4). Deux précédentes études conduites à l'embouchure de la rivière de la Penzé (baie de Morlaix ; Lerat et al., 1990) et dans la rivière d'Auray (Andrieux-Loyer et al., 2014), nous permettent d'établir une comparaison directe avec nos résultats : dans le cadre du projet IMPRO, les flux en  $\text{NH}_4^+$  étaient de  $0.35 \pm 0.22 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  en baie de Morlaix (stations #18 et #19), et  $2.27 \pm 1.85 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  sur l'ensemble des stations de la rivière d'Auray, ce qui correspond aux valeurs précédemment rapportées dans la littérature.

Tableau 4. Comparaison avec les flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) et  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) mesurés dans d'autres systèmes intertidaux Européens.

Référence	Localisation	Période	flux $\text{NH}_4^+$	flux $\text{PO}_4^{3-}$
IMPRO	Bretagne, France	Printemps 2019	$1.42 \pm 1.64$	$0.53 \pm 0.62$
Andrieux-Loyer et al., 2014	Aber Benoît	Mai 2008	$0.55 \pm 0.22$	< 0.19
	Rivière d'Auray	Mai 2008	$2.88 \pm 0.66$	< 0.19
Clavero et al., 2000	Rivière Palmones, Espagne	Mai 1197	$2.62 \pm 0.25$	$0.65 \pm 0.06$
Lerat et al., 1990	Baie de Morlaix	Mars 1985	0.67	
		Juillet 1985	0.30	
Laima et al., 2002	Marennes-Oléron	Mars 1999	$1.93 \pm 1.05$	
		Juin 1999	$0.81 \pm 0.35$	
Bally et al., 2004	Estuaire de la Seine	Avril 2001	$0.06 \pm 0.01$	0.40
		Juin 2001	$0.06 \pm 0.06$	$0.53 \pm 0.06$
Sundback & Miles, 2002	Côte ouest de la Suède	Avril-Juin 2000	< 1	< 0.16

Le nombre important de sédiments collectés ( $n=200$ ) répertoriés sur un ensemble de 45 stations et 12 sites d'étude (baie, estuaire, ria) différents, nous permet d'évaluer la variabilité spatiale des flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  à différentes échelles, celle de la station (45 stations avec 4 à 5 points d'échantillonnage), du site (10 vasières avec 1 à 6 stations) et de la région Bretagne (Figure 21).

Pour rappel, sur l'ensemble de nos données, les flux benthiques moyens en  $\text{NH}_4^+$  étaient de  $1.42 \pm 1.64 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  et les flux benthiques moyens en  $\text{PO}_4^{3-}$  étaient de  $0.53 \pm 0.62 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . A cette échelle, l'écart type est supérieur à la moyenne, ce qui met en avant la forte variabilité spatiale de ces flux. Cette variabilité se visualise à la Figure 22 via la représentation des écarts types en valeur absolue et

des écarts types relatifs pour toutes les échelles spatiales depuis celle de la région (bleu), celle des sites (orange) et à l'échelle des stations (jaune). L'écart type relatif correspond à l'écart type en valeur absolue divisé par la moyenne arithmétique. **Il apparaît ainsi clairement que la variabilité de ces flux s'observe tant à l'échelle régionale qu'entre les sites étudiés et au sein d'un même site.**

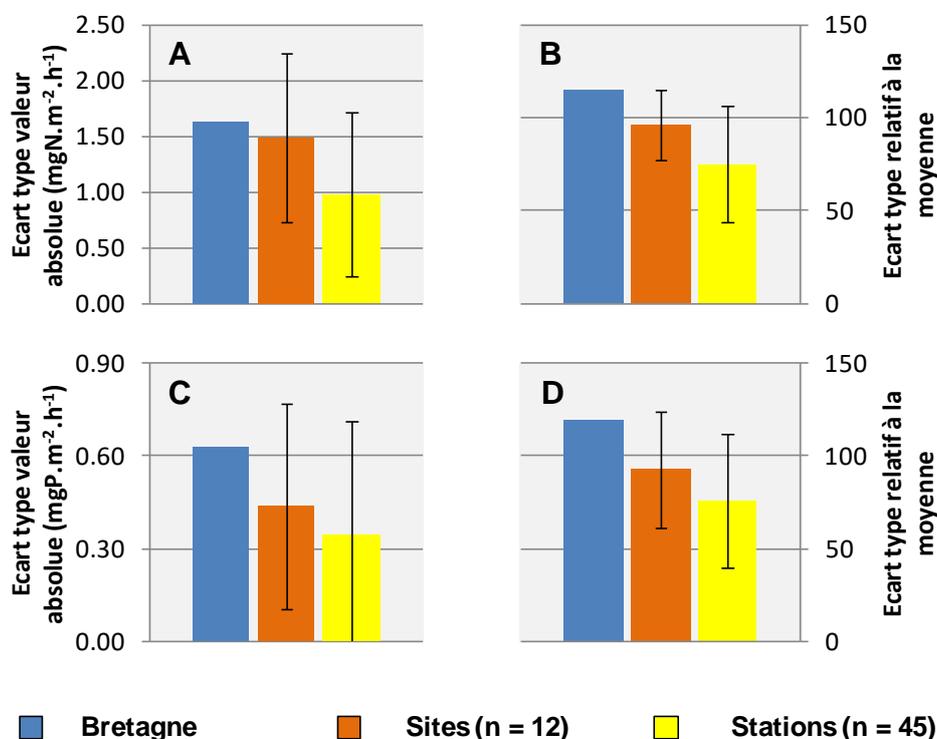


Figure 22 : Ecart type en valeur absolue (A, C) et écart type relatif (B, D) des flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  (A, B) et  $\text{PO}_4^{3-}$  (C, D) à l'échelle régionale, des sites et des stations.

## Comment l'origine de la matière organique sédimentaire peut-elle influencer les flux benthiques en nutriment ?

L'analyse statistique des données, par partitionnement de variance, a mis en évidence que l'origine de la matière organique sédimentaire expliquait significativement la variabilité spatiale des flux benthiques en nutriments. La composition de la matière organique sédimentaire dépend notamment de son origine qui influence ainsi sa biodégradabilité, et ainsi la capacité du sédiment à recycler des nutriments inorganiques (ammonium  $\text{NH}_4^+$ , phosphore  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Le pourcentage de variance des flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  expliqué uniquement par les paramètres liés à l'origine de la matière organique sédimentaire atteignait 16 %. L'analyse de redondance (RDA) a permis d'établir les relations entre ces paramètres et les flux benthiques en nutriments, et ainsi d'évaluer quelles sources de matière organique peuvent influencer, d'une manière directe ou indirecte, le relargage de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  par le sédiment.

➤ Une première observation est que les variables de la composition de la MO sédimentaire corrélées avec les flux de nutriments sont différentes pour les flux de  $\text{NH}_4^+$  et pour les flux de  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  sont positivement corrélés à la proportion de marqueurs fécaux dans le sédiment. Cette proportion est comprise entre 0.1 (Vannes, Arcal) et 13.9 (Anse de Goulven) % des marqueurs

analysés et est de  $3.0 \pm 1.8$  % (moyenne  $\pm$  écart type) à l'échelle régionale. Cela suggère que les apports anthropiques, tels que les effluents urbains ou agricoles riches en matière fécale, pourraient favoriser les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  à l'interface eau-sédiment. Ceci est cohérent avec une précédente étude menée dans la Rade de Brest qui suggérait une augmentation des flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  lorsque les bassins versants étaient sous pression urbaine et/ou agricole (Ait Ballagh et al., 2020).

La distribution des 4 marqueurs fécaux identifiés (les 5 $\beta$  stanols), permet de différencier les sources humaines (effluents de stations d'épuration ou installations non connectées au réseau), porcines (lisiers) et bovines (fumiers) de contaminations fécales. En faisant l'hypothèse d'un transfert conservatif depuis les sources jusqu'au sédiment, il est possible de déterminer les proportions de ces trois sources. A l'échelle régionale, les marqueurs fécaux identifiés dans les sédiments de vasières sont majoritairement issus de l'érosion des sols ayant reçu des déjections bovines ( $68 \pm 14$  %), des déjections porcines ( $11 \pm 15$  %), les apports d'origine humaine expliquant  $21 \pm 8$  % des distributions de stanols analysées.

Ces données sont cohérentes avec ce qui est connu dans la littérature des transferts de phosphates dans les bassins versants bretons qui se font en majorité (en moyenne 70% pour le suivi de 53 crues sur le bassin versant expérimental de Kervidy-Naizin, ORE AgrHys) sous forme particulaire et sont donc associés à des phénomènes d'érosion des sols.

**Les flux de  $\text{NH}_4^+$  sont quant à eux positivement corrélés à la composition isotopique du sédiment ( $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ ) et aux proportions de marqueurs spécifiques des microalgues et à la proportion des marqueurs caractéristiques du produit dérivé du pétrole de type diesel. Les flux en  $\text{NH}_4^+$  sembleraient augmenter lorsque la composition isotopique en  $^{13}\text{C}$  et en  $^{15}\text{N}$  s'enrichit.**

L'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  peut être dû à une proportion plus importante de macroalgues, de microalgues ou de phytoplanctons dans la matière organique sédimentaire. La corrélation positive entre le  $\delta^{13}\text{C}$  et la proportion de marqueurs issus des microalgues, d'une part, et l'absence de corrélation avec les marqueurs des macroalgues (Fucostérol et Isofucostérol) et des phytoplanctons (Brassicatérol et Cholesta-5,22(E)-dien-3 $\beta$ -ol), d'autre part, met en avant que la capacité des sédiments à produire des flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  augmenterait avec la proportion de microalgues dans la matière organique sédimentaire.

L'enrichissement en  $^{15}\text{N}$  peut être dû à un apport d'azote anthropique provenant des rejets de stations d'épuration ou de ruissellements agricoles. Dans le contexte des vasières bretonnes, les apports d'azote au milieu estuarien sont en grande majorité issus du lessivage des surfaces agricoles. Plus l'azote sédimentaire est enrichi en azote anthropique issu du lessivage des surfaces agricoles, plus le flux benthique de  $\text{NH}_4^+$  est important.

La corrélation des flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  avec les marqueurs caractéristiques du produit dérivé du pétrole de type diesel permet de proposer une hypothèse expliquant l'enrichissement en azote anthropique venant du bassin versant. Les molécules marquant l'apport de diesel au sédiment sont des molécules légères (de  $n\text{C}_{11}$  à  $n\text{C}_{14}$ ). L'augmentation de leur proportion au sein des sédiments indique des conditions favorables à leur sédimentation, c'est-à-dire des conditions avec un hydrodynamisme relativement faible. Dans de telles conditions, le développement des microalgues dans la colonne d'eau pourrait être favorisé, entraînant la fixation d'azote anthropique issu des bassins versants et résultant ainsi en leur transfert vers la matière organique sédimentaire. Cette hypothèse permet de mettre en cohérence les corrélations entre les différents marqueurs de composition de la MO sédimentaire et les flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$ . Elle permet aussi d'apporter des éléments de compréhension concernant l'apparente répartition géographique de la capacité des sédiments à produire ces flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  avec des flux supérieurs au sud qu'au nord. En effet, les flux minimaux ont été déterminés pour les sédiments de l'Aber Wrac'h et de la Baie de Morlaix, des littoraux ouverts, et les flux maximaux pour les sédiments de Vannes et du Golfe du Morbihan, un écosystème fermé par les Pointes de Kerpenhir à l'Ouest et de Bilgroix à l'Est.

➤ **D'une manière générale, que ce soit pour les flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  ou pour les flux de  $\text{PO}_4^{3-}$ , les activités humaines semblent stimuler la dynamique des nutriments à l'interface eau-sédiment. Ceci peut être illustré avec les sédiments collectés dans l'estuaire de la Rance (pour les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et à Vannes (pour les flux en  $\text{NH}_4^+$ ) :**

La Rance : Excepté pour les sédiments collectés à proximité de l'embouchure de la Rance (et proche du barrage), des flux plus importants en  $\text{PO}_4^{3-}$  ont été observés sur l'ensemble des prélèvements (moyenne =  $1.05 \pm 0.81 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ). En parallèle, des valeurs élevées en  $\delta^{15}\text{N}$  ont été mesurées (de 7.7 à 9.2 ‰), signes d'émissions d'azote anthropique. Selon la littérature scientifique, l'augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  dans les sédiments s'observe notamment dans les systèmes aquatiques sous fortes pressions agricoles (Finlay and Kendall, 2007). L'ensemble des sédiments collectés dans la Rance se démarquait également par des faibles ratios N:P-Org, pouvant être le résultat de l'érosion des sols agricoles du bassin versant. En effet, le lisier, lors de son épandage dans les champs de culture, tendrait à diminuer le ratio N:P-Org des sols via une rétention de phosphore et un rapide lessivage de l'azote vers les rivières et eaux souterraines (Penuelas et al., 2009; Toth et al., 2006). Par conséquent, la composition du sédiment semblerait être impactée par les activités agricoles du bassin versant de la Rance, favorisant ainsi les flux benthiques en  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Vannes : Des fortes valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  (entre 8 et 10 ‰) dans les sédiments peuvent également résulter de la proximité d'une station d'épuration des eaux usées (e.g. Rumolo et al., 2011; Savage, 2005). C'était notamment le cas pour la station #41 à Vannes située à proximité de la STEP de Tohannic pour laquelle les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  sont les plus fortes analysées ( $9.5 \pm 0.7$  ‰) et les valeurs de flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  parmi les 11 plus fortes enregistrées. La différence de flux d'ammonium observée avec les stations à proximité, 4 et 33 fois supérieurs à ceux des stations #40 et #42, respectivement, peut être interprétée comme une mise en évidence d'un effet local des effluents urbains sur la dynamique de  $\text{NH}_4^+$  à l'interface eau-sédiment.

Lorient : Des études précédentes avaient montré une stimulation des flux benthiques en nutriments lors de la décomposition de macroalgues vertes à la surface des sédiments côtiers (Corzo et al., 2009; Garcia-Robledo et al., 2013; Lomstein et al., 2006; Trimmer et al., 2000). Nous pouvions donc nous attendre à observer une augmentation des flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  lorsque la composition sédimentaire semblait être impactée par les macroalgues vertes. Dans le cas de notre étude, aucun lien entre les marqueurs spécifiques des macroalgues vertes et les flux benthiques en nutriments n'a été observé à l'échelle régionale. A l'échelle du site de la Rade de Lorient, les sédiments collectés à l'embouchure (stations #10 et #11) sont caractérisés par une proportion en marqueurs des macroalgues vertes supérieure à la moyenne régionale (Wilcoxon test, p-value < 0.0005) et par des flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  significativement plus élevés que la moyenne régionale (Wilcoxon test, p-value < 0.005). Ainsi, localement, l'impact de l'enrichissement de la MO sédimentaire en macroalgues vertes sur la capacité des sédiments à produire des flux benthiques peut être mis en lumière. Cependant à l'échelle régionale, cette différence d'enrichissement ne permet pas d'expliquer la variabilité des flux.

## Peut-on trouver un « proxy<sup>2</sup> » des flux benthiques facilement mesurable à partir des caractéristiques des sédiments ?

L'utilisation d'un proxy sédimentaire permettrait de quantifier plus facilement ces flux benthiques pour une aire d'étude spécifique. Cela implique que ce proxy soit un paramètre facilement mesurable et à moindre coût, et corrélé significativement aux flux benthiques en nutriment.

---

<sup>2</sup> Un proxy est une variable de substitution qui remplace une variable utile mais non observable ou complexe à mesurer. Pour qu'une variable soit un bon proxy, elle doit avoir une bonne corrélation avec la variable utile.

Dans le cadre du projet IMPRO, l'hypothèse émise était que les flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  seraient directement liés aux caractéristiques sédimentaires, comprenant la composition élémentaire (teneur en NT, P-Org, P-Fe et COT), les caractéristiques physiques (granulométrie, porosité) et la labilité de la matière organique (ratio molaire C:N). Ces variables peuvent influencer le recyclage des nutriments dans les sédiments à travers la minéralisation de la matière organique et leur diffusion vers l'eau surnageante (cf. Box 1 et 2).

**Dans la matrice « composition physico-chimique », les variables présentant une corrélation significative avec les flux benthiques en nutriment sont les teneurs en P-Org, P-Fe et la porosité.**

**Les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  sont particulièrement liés aux teneurs en P-Org et P-Fe**, mettant en évidence l'effet de la minéralisation de la matière organique et de la dissolution de P-Fe sur le recyclage de  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le sédiment. Dans des conditions anoxiques spécifiques, pouvant résulter d'une minéralisation intense de la matière organique, un sédiment riche en P-Fe peut ainsi représenter une source de phosphate pour l'eau surnageante (Ekholm et Lehtoranta, 2012 ; Lehtoranta et al., 2009 ; Rozan et al., 2002).

**Concernant les flux en  $\text{NH}_4^+$ , ils seraient liés plus spécifiquement à la porosité du sédiment. Plus le sédiment est poreux et riche en matière azotée, plus la diffusion de  $\text{NH}_4^+$  à l'interface eau-sédiment sera favorisée.** Une porosité élevée améliore la diffusion des solutés à l'interface eau-sédiment (Boudreau et al., 1996), mais témoigne également d'un sédiment enrichi en matière organique, d'après nos résultats.

**Néanmoins, l'ensemble de ces variables a permis d'expliquer seulement 14 et 18 % de la variance des flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  respectivement.**

**Cette part de variance expliquée a pu être augmentée en considérant les variables caractéristiques de l'origine de la MO sédimentaire.**

Parmi les variables capables d'évaluer la biodégradabilité de la matière organique sédimentaire, **le ratio molaire C:N** représente un traceur facilement mesurable, à la différence des ratios isotopiques et marqueurs lipidiques. Cependant, **dans le cadre de notre étude, celui-ci ne présentait pas de corrélation significative avec les flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .** Cette absence de corrélation est très probablement due à la diversité d'origine de la MO sédimentaire dont la minéralisation par les microorganismes des sédiments est la source de nutriments nourrissant les flux benthiques. En effet, ces différences de sources de MO impliquent des différences dans sa composition, modulant ainsi sa biodégradabilité. Pour un ratio C:N donné, plusieurs combinaisons de sources de MO sont possibles et ainsi plusieurs biodégradabilités, limitant son utilisation comme un traceur des flux benthiques potentiels.

Cette diversité régionale des écosystèmes de type vasière complique fortement le développement d'un **proxy sédimentaire permettant de prédire facilement et correctement les flux benthiques en nutriment. De plus, une large part de la variance des flux en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  est restée inexpliquée (70 et 66 % respectivement).** Etant donné que les paramètres biologiques (abondance et diversité de la micro et macrofaune) n'ont pas été considérés dans le projet IMPRO, nous faisons l'hypothèse qu'ils pourraient avoir un rôle dans la variabilité spatiale des flux benthiques en nutriment. Prenons l'exemple de la bioturbation, engendrée par l'activité de la macrofaune benthique, favorisant le remaniement particulaire et la ventilation du sédiment (Kristensen et al., 2012) : celle-ci aurait tendance à stimuler les flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$ , alors que son effet sur les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  varierait selon la composition sédimentaire et la nature de la macrofaune (Nizzoli et al., 2007).

## Synthèse

### Une forte variabilité des flux sédimentaires de N et P des vasières tant à l'échelle régionale que locale

Dans un premier temps, cette étude a permis de mettre en évidence une large variation spatiale des flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  à l'échelle locale et régionale. De plus, à l'échelle de la Bretagne, ces flux d'azote et phosphore ne sont que faiblement corrélés entre eux ( $r = 0.31$ ,  $p < 0.0001$ ).

Ceci confirme l'idée que l'absence de données de flux benthiques fiables et représentatives des secteurs concernés par les proliférations d'ulves constitue à l'heure actuelle une source d'incertitude dans l'analyse des résultats produits par le modèle EcoMARS-Ulve.

A l'échelle régionale, **les flux benthiques moyens en  $\text{NH}_4^+$  étaient de  $1.42 \pm 1.64 \text{ mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$** , avec 50 % des valeurs comprises entre 0.26 et 2.11  $\text{mg N.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Les flux minimaux d'azote sont enregistrés à l'Aber Wrac'h et les flux maximaux sont enregistrés dans le Golfe du Morbihan et dans l'estuaire de Vannes. Ainsi, à l'échelle de la région, la côte nord se caractérise par des valeurs de flux benthiques d'azote N deux fois plus faibles que celles de la côte sud.

**Les flux benthiques moyens en  $\text{PO}_4^{3-}$  étaient de  $0.53 \pm 0.62 \text{ mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$** . La moitié des données était comprise entre 0.10 et 0.75  $\text{mg P.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Les flux minimaux de phosphore sont enregistrés dans la Ria d'Étel et dans le Golfe du Morbihan. Les flux maximaux sont enregistrés dans l'estuaire de la Rance, en rade de Lorient et dans la rivière de Pont L'Abbé.

### Une diversité de compositions physico-chimiques des sédiments, avec une signature d'apports anthropiques

Dans un second temps, ce travail a mis en évidence la diversité des paramètres physico-chimiques sédimentaires. Cette diversité concerne non seulement la granulométrie et les teneurs en éléments (N, P, COT) des sédiments mais aussi les sources de MO sédimentaires déterminées via l'étude de molécules organiques de la classe des lipides qui leur sont spécifiques.

Dans la plupart des vasières, les molécules d'origine naturelle sont majoritaires et sont principalement issues des apports terrigènes soulignant ainsi l'importance des apports de MO via l'érosion des sols.

Cependant, certaines vasières, notamment dans le Golfe du Morbihan, la rivière d'Auray et à Pont L'Abbé, présentent une majorité de marqueurs anthropiques mettant en avant la présence, parfois non négligeable, dans les sédiments de molécules issues de sous produits pétroliers ( $69 \pm 23$  % des molécules anthropiques analysées). Deux signatures pétrolières sont retrouvées sur l'ensemble du littoral breton. Une signature de brut pétrolier majoritaire au nord et une signature de diesel majoritaire au sud. Si les différents échouages de navires et les déballastages en pleine mer sont très probablement la source de la signature de brut pétrolier, il n'est pas possible en l'état actuel des connaissances de différencier les sources terrestres des sources marines pour la signature de type diesel. Enfin, les vasières bretonnes contiennent une proportion variable de molécules marquant des matières fécales ( $3.0 \pm 1.8$  % des molécules analysées). La distribution de ces molécules permet de souligner les apports de déjections bovines et porcines via l'érosion des sols ainsi que des rejets des stations d'épuration et des installations non connectées aux réseaux d'eau usée.

Cette diversité des compositions physico-chimiques souligne le fait qu'il n'y a pas une vasière type en Bretagne mais des vasières aux compositions variées.

## Des corrélations entre flux et caractéristiques du sédiment insuffisantes pour proposer un indicateur sédimentaire (proxy) facilement mesurable pour estimer les flux benthiques

Enfin, dans un troisième temps, l'objectif était de hiérarchiser les caractéristiques sédimentaires vis-à-vis des flux benthiques et d'identifier si possible des corrélations entre ces paramètres. Les données de flux et de compositions physico-chimiques ont ainsi été analysées conjointement à l'échelle régionale, via un traitement statistique par analyse canonique de redondance dont la robustesse a pu être assurée via le nombre important d'échantillons (200). Cette analyse a permis de mettre en avant les principaux paramètres physico-chimiques corrélés aux flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . Elle a permis de souligner le fait que ces deux flux sont corrélés à des paramètres physico-chimiques différents.

**Les flux en  $\text{NH}_4^+$  se sont avérés corrélés à la porosité des sédiments, aux rapports isotopiques  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{15}\text{N}$  et aux marqueurs moléculaires des microalgues et du diesel.** Les flux d'ammonium seraient ainsi les plus importants pour les vasières se développant dans des écosystèmes présentant un hydrodynamisme faible (porosité, marqueurs du diesel) dans lesquels un développement de microalgues dans la colonne d'eau absorberait l'azote anthropique ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) et le stockerait dans les sédiments. A l'échelle régionale, aucune corrélation entre les flux d'ammonium et la proportion des marqueurs des macroalgues vertes n'a pu être mise en avant. Cependant à l'échelle des stations, les deux sites aval de la Rade de Lorient sont caractérisés par des flux d'ammonium et des proportions des marqueurs des macroalgues vertes parmi les plus importants de l'étude.

**Les flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  se sont avérés corrélés aux teneurs en phosphore organique et inorganique (lié aux oxydes de fer) et aux marqueurs des contaminations fécales.** Les flux de phosphate seraient ainsi les plus importants pour les vasières se développant dans des écosystèmes recevant le plus de phosphore issu d'effluents urbains ou domestiques et de l'érosion des surfaces agricoles amendées par des produits résiduels organiques dérivés des déjections animales.

Cependant, la combinaison de ces variables n'a permis d'expliquer la variance des flux  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  qu'à hauteur de 30 et 34 % respectivement. L'hypothèse émise à ce jour serait que les paramètres biologiques (abondance et diversité de la micro et macrofaune des sédiments) qui n'ont pas été considérés dans le projet IMPRO, pourraient avoir un rôle dans la variabilité spatiale des flux benthiques en nutriment.

Etant donné qu'une part importante de la variance des flux benthiques (mesurés sur 200 échantillons recueillis à l'échelle régionale) n'est pas expliquée par les caractéristiques des sédiments vaseux étudiées ici, il n'est pas possible de proposer un "proxy" sédimentaire à l'échelle régionale (par ex le ratio C:N des sédiments) facilement mesurable qui permettrait une estimation simplifiée des flux benthiques. La variabilité des flux à toutes les échelles depuis celle de la région jusqu'à celle des stations compromet aussi la recherche d'un tel proxy à l'échelle locale.

Ce travail sur l'Axe 1 met en avant la variabilité spatiale de la capacité des sédiments à produire des flux benthiques de nutriments. Cependant, la variabilité saisonnière n'a pas été considérée. Elle fait l'objet des travaux menés dans l'Axe 2.

---

**Publications :** Cet Axe a fait l'objet de deux articles dans des revues scientifiques à comité de lecture :

Louis, J., Jeanneau, L., Andrieux-Loyer, F., Gruau, G., Caradec, F., Lebris, N., Chorin, M., Jardé, E., Rabiller, E., Petton, C., Bouger, G., Petitjean, P., Laverman, A.M., 2021. *Are benthic nutrient fluxes from intertidal mudflats driven by surface sediment characteristics?* Comptes Rendus. Géoscience, Tome 353 (2021) no. 1, pp. 173-191. <https://doi.org/10.5802/crgeos.57>

Louis, J., Laverman, A. M., Jardé, E., Pannard, A., Liotaud, M., Andrieux-Loyer, F., Gruau, G., Caradec, F., Rabiller, E., Lebris, N., and Jeanneau, L., in review, 2021. *Linking sediment biodegradability with its origin in shallow coastal environments.* Biogeosciences Discuss. [preprint], <https://doi.org/10.5194/bg-2021-318>

## AXE 2 : MESURE DES FLUX BENTHIQUES REELS ET CARACTERISATION DES PROCESSUS A L'ECHELLE D'UN ESTRAN TYPE <sup>3</sup>

---

### Rappel des objectifs

La contribution de l'UMR EPOC (Université de Bordeaux) dans ce travail est centrale et consiste en l'étude saisonnière de la biogéochimie de sédiments sur **un site pilote vaseux impacté par les marées vertes** : la vasière du Ledano sur l'estuaire du Trieux (SAGE Argoat-Trégor-Goëlo, en Côtes d'Armor) a été choisie en considérant qu'elle pouvait être représentative des vasières touchées par les marées vertes. En parallèle, **ce site atelier vaseux a été comparé à un estran sableux** qui a été impacté par des marées vertes et qui connaît encore aujourd'hui des efflorescences estivales d'algues vertes filamenteuses. Il s'agit de la Baie de Lancieux (SAGE Rance-Frémur-Baie de Beaussais) située à l'est des Côtes d'Armor. Ajouter une carte de localisation des 2 sites ?

Cet axe a visé à **mieux connaître les flux de nutriments provenant du sédiment en lien avec les processus et les variables qui les contrôlent**. Les analyses bibliographiques montrent en effet que les données décrivant les processus diagénétiques<sup>4</sup> et les flux benthiques de nutriments en zone intertidale, et ce quel que soit le type de sédiment, sont très peu nombreuses. Or, les réactions diagénétiques associées à la minéralisation de la matière organique conditionnent la transformation des espèces chimiques et contrôlent leurs cycles benthiques. L'ensemble des réactions diagénétiques est, par conséquent, responsable des flux de matière (carbone, nutriments, contaminants) vers la colonne d'eau. Les études sont rares, parce qu'elles sont complexes. En effet, le cycle des éléments dans les écosystèmes tidaux est particulièrement non stationnaire du fait de l'influence simultanée des forçages tidaux et saisonniers, combinée au phénomène de transition eau douce – eau salée. Les processus benthiques des zones à marées vertes sont pleinement dépendants de ces contraintes aux différentes échelles de temps. L'étude de la dynamique des nutriments et des cycles des éléments associés à l'interface eau-sédiment a représenté le principal objectif de recherche de cet axe.

L'objectif opérationnel consistant à obtenir des flux de nutriments issus des sédiments est passé par des approches originales nécessaires pour ne pas manquer dans ce contexte une fraction importante des flux totaux. Ainsi, **en plus des mesures de flux benthiques, nous avons estimé les flux dus au pompage hydraulique lié à l'action des marées (pompage tidal)**. En effet, dans le contexte des estrans, l'advection est un processus de transport dominant. Ceci est vrai pour les vasières qui sont drainées à marée basse par un réseau de chenaux alimentés par l'exfiltration d'eau porale (Deborde et al., 2008). C'est encore plus vrai pour les estrans constitués de sédiments perméables où la composante hydraulique joue un rôle majeur dans la dynamique des processus de transfert et de minéralisation de la matière organique (Anschutz et al., 2009 ; Charbonnier et al., 2013 ; Mouret et al., 2020).

---

<sup>3</sup> Axe 2 développé par l'UMR EPOC de l'Université de Bordeaux

<sup>4</sup> La diagenèse est l'ensemble des processus qui affectent la structure, la texture et la composition minéralogique des sédiments

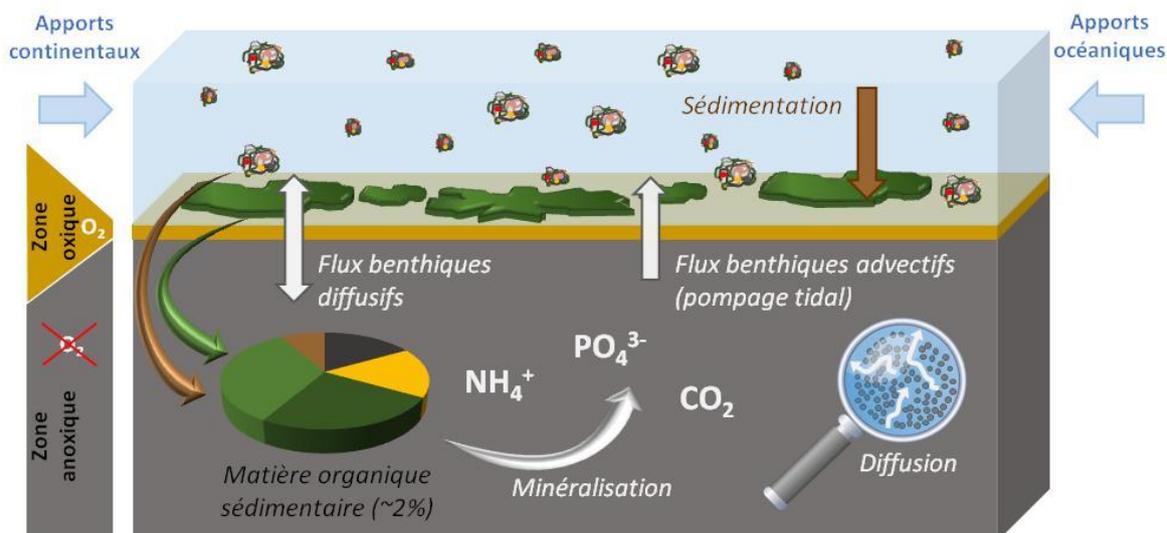


Figure 23 : Représentation schématique des processus biogéochimiques et physiques contrôlant la production de flux benthiques diffusifs et advectifs.

L'acquisition de données quantifiant avec précision les flux de nutriments provenant du sédiment et leur comparaison avec les données décrivant les flux venant des bassins versants nous a permis d'estimer la part relative de ces deux flux dans les conditions réelles du terrain.

Enfin, les mesures précises de flux sédimentaires réalisées dans le cadre de cet axe et la quantification des variabilités spatiales et temporelles de ces flux a permis de **mieux intégrer la composante « flux sédimentaires » dans les estimations de croissance des algues vertes réalisées par modélisation, ainsi que les incertitudes engendrées par la variabilité de cette composante** (voir Axes 3 et 4). L'étude de la saisonnalité des flux en un site précis a permis aussi **d'apporter les informations complémentaires nécessaires sur la dynamique temporelle des systèmes étudiés dans l'axe 1.**

Pour cela, la stratégie a consisté à déployer tous ces efforts sur les deux sites ateliers : 1) l'anse du Lédano dans l'estuaire du Trieux, représentatif des vasières touchées par les marées vertes et 2) la Baie de Lancieux, qui a connu des marées vertes par le passé et qui représente les sites de sédiments sableux littoraux perméables.

## Méthodes

Concrètement, nous avons réalisé pour chaque site d'étude quatre missions de prélèvements et mesures, une par saison, afin d'étudier la chimie des sédiments (eaux interstitielles et particules). Les missions « printemps », « automne », « hiver » et « été » ont respectivement été réalisées en avril 2019, octobre 2019 et février 2020, et pour l'été juillet 2020 (vasière du Ledano) ou septembre 2020 (baie de Lancieux). Chaque mission saisonnière a été suivie par plusieurs mois d'analyse des échantillons, produisant ainsi entre 8500 et 9000 données analytiques originales.

### Site vaseux du Ledano

A chaque mission sur le Lédano, nous avons étudié 6 stations représentatives de la vasière (Figure 24). Nous avons collecté à marée basse 9 carottes sédimentaires sur chaque site, trois pour les profils verticaux, quatre pour les incubations et deux pour les profils de micro-électrodes. Les six stations ont été échantillonnées lors de 6 jours consécutifs. Les profils verticaux de distribution des espèces réactives en lien avec les cycles de l'azote et du phosphore ont été déterminés à partir des triplicatas de carottes sédimentaires. Pour cela, dans les deux heures qui ont suivi les prélèvements, nous avons découpé les carottes en 14 tranches horizontales de 5 mm d'épaisseur dans les 2 premiers cm, puis de

1 cm de 2 à 4 cm de profondeur, puis de 2 cm dessous. Pour chaque niveau, une aliquote a été placée dans un tube pré-pesé pour la détermination ultérieure de la teneur en eau et des propriétés de la fraction solide du sédiment. Une autre aliquote a été placée dans des tubes de centrifugation de 50 mL. Les tubes ont été centrifugés à 2000 tours/minute pendant 12 minutes immédiatement après la découpe des carottes. L'eau interstitielle surnageante a été filtrée avec une membrane en acétate de cellulose de porosité 0,2  $\mu\text{m}$ . Deux aliquotes ont été placées dans des flacons en polypropylène de 5 mL. L'une a été congelée, l'autre a été acidifiée avec 1/100 v/v 1N HCl, pour amener le pH autour de 2. Une troisième aliquote a été préservée avec une solution d'acétate de zinc pour piéger les sulfures.

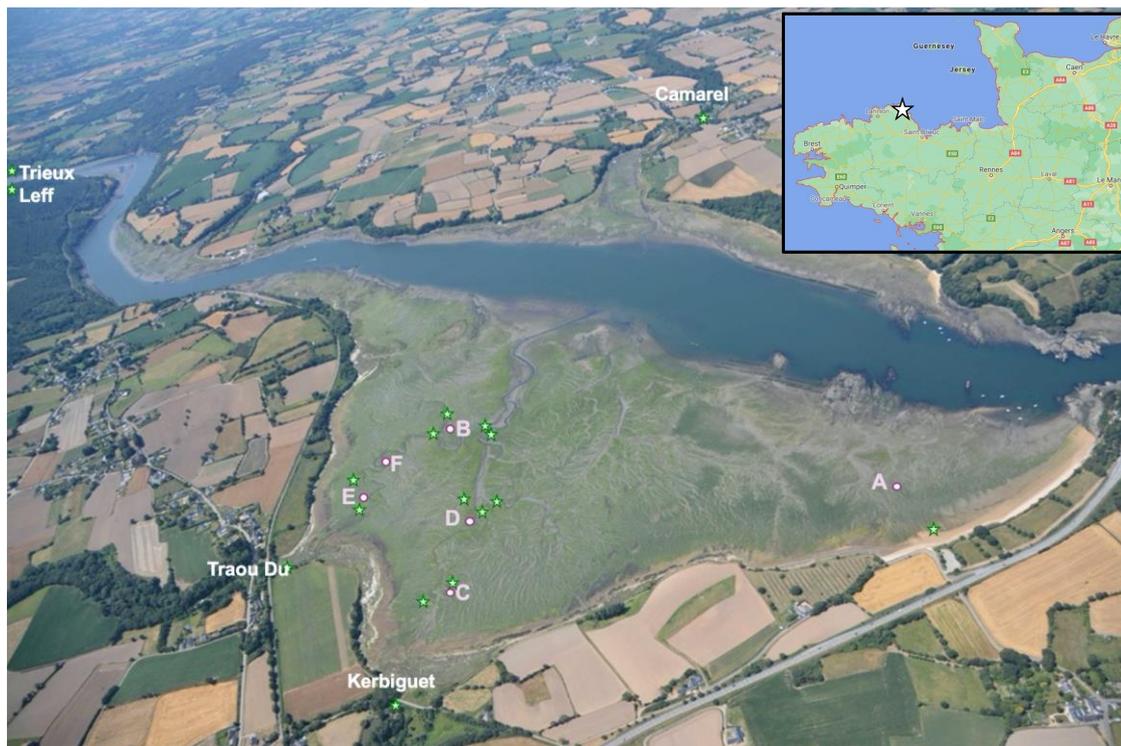


Figure 24 : Localisation des stations de prélèvement des carottes sédimentaires (lettres violettes) et des eaux des cours d'eau et des chenaux drainant la vasière (étoiles vertes). Photo : S. Ballu

Les mesures de flux benthiques totaux ont été réalisées à partir de l'incubation des 4 répliqués de carottes par station. Pour cela, les carottes ont été remplies soigneusement avec l'eau de marée haute prélevée sur site (plage du Lédano) lors de la marée précédant le prélèvement des carottes. Les carottes ont été fermées hermétiquement pour éviter les échanges avec l'atmosphère. La teneur en  $\text{O}_2$  de l'eau surnageante a été suivie à l'aide de micro-optodes placées au préalable dans la paroi intérieure des carottes. Après équilibrage, les sédiments ont été placés dans un incubateur à la température de l'eau à marée haute. L'eau surnageante a été prélevée à T0 quand la saturation en oxygène était de 100 %, puis un deuxième échantillon (T1) a été prélevé quand le niveau d'oxygène dissous a atteint 75 %. D'une manière générale, T1 avait lieu environ 3h après T0. Enfin, nous avons réalisé des profils d'oxygène dissous à partir de microélectrodes (Figure 25). Ces profils permettent de définir les profondeurs de pénétration de l'oxygène dans les différents types de sédiments mais également leurs demandes en oxygène. Ces micro-profil ont été réalisés à une résolution de 100 à 200  $\mu\text{m}$  sur le premier centimètre de chaque carotte grâce à l'utilisation de micro-électrodes de type Clark produites par Unisense. Le diamètre des capteurs est de 50  $\mu\text{m}$ . Avant chaque manipulation, une calibration linéaire a été réalisée entre le pôle oxique (la colonne d'eau à la surface des sédiments) et le pôle anoxique (les points les plus profonds des profils). Les profils d'oxygène ont ensuite été enregistrés dans le logiciel PRO2FLUX (Deflandre et Duchêne, 2010). Entre 10 et 12 profils ont été

réalisés sur chaque carotte afin de prendre en compte les hétérogénéités biogéochimiques associées à de faibles échelles spatiales. Nous avons également prélevé les eaux des cours d'eau et des chenaux qui drainent le platier à marée basse (Figure 25). Ces eaux ont été collectées avec une seringue de 50 mL et ont été filtrées sur place avec un filtre seringue de porosité 0.2  $\mu\text{m}$  et placées dans 2 tubes de 15 mL. Un tube a été acidifié avec 50  $\mu\text{L}$  de HCl 12N et l'autre a été congelé.

Nous avons analysé les paramètres nécessaires pour quantifier et comprendre les flux benthiques de sels nutritifs. Sur les eaux : salinité, température, pH, nitrate, nitrite, ammonium, phosphate, Si-dissous,  $\text{CO}_2$  dissous,  $\text{O}_2$ , Fe et Mn dissous, sulfate, sulfure, méthane ; sur la fraction solide des sédiments : porosité, carbone organique, carbone total, soufre total, formes réactives de P associé au Fe et Mn en utilisant des méthodes d'extraction sélective.



Figure 25 : Mesures physico-chimiques et prélèvements des eaux dans les chenaux intertidaux drainant la vasière du Ledano à marée basse

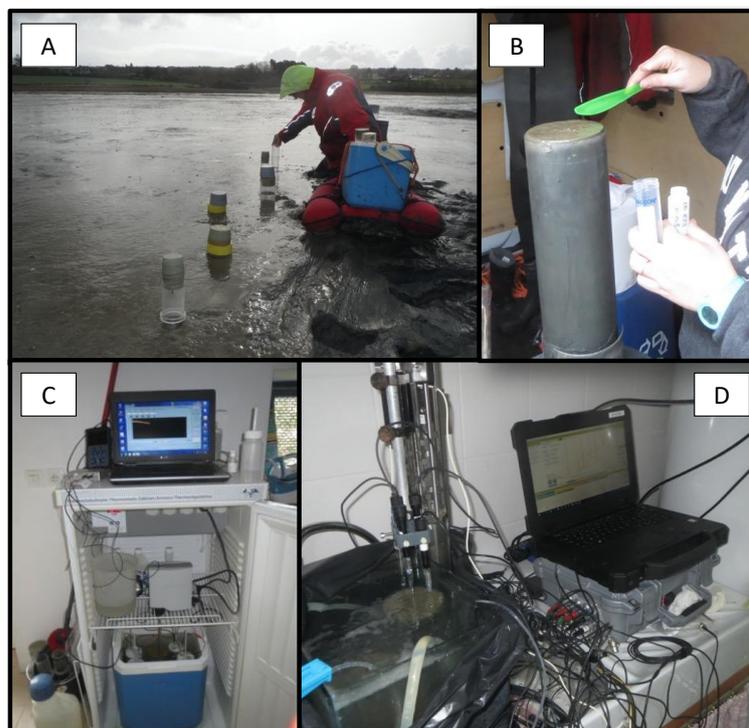


Figure 26 : (A) Prélèvement des carottes sédimentaires en février 2020 ; (B) Découpe d'une carotte sédimentaire en tranches horizontales pour la récupération des eaux interstitielles ; (C) Incubation de 4 carottes sédimentaires ; (D) Mesure de l'oxygène dissous et du pH à l'aide de microélectrodes

## Site sableux de Lancieux

Pour la baie de Lancieux, nous avons à chaque fois collecté 8 carottes sédimentaires pour réaliser des profils verticaux : 3 au fond de la baie (sédiment sableux très fin et compact) et 5 en sortie de baie (sédiment sableux plus grossier et perméable) (Figure 27).

Si le prélèvement et la découpe de carottes sédimentaires vaseuses sont des méthodologies bien maîtrisées des chercheurs en biogéochimie benthique, de tels prélèvements en milieu sableux restent un défi en raison de la perméabilité de ces sédiments. Les chercheurs de l'UMR EPOC ont récemment développé une nouvelle méthode permettant la réalisation simple de tels prélèvements, adaptée à des milieux sableux très variés allant de sables fins à des sables très perméables. Ces travaux méthodologiques ont été développés lors de multiples programmes scientifiques, notamment le projet IMPRO, et ont fait l'objet d'une publication<sup>5</sup> dans une revue scientifique internationale de rang A.

Les carottes ont été prélevées à marée basse à l'aide d'un tube PVC de 35 cm de long et 10 cm de diamètre préalablement découpé en 2 demi-cylindres (voir Anschutz et Charbonnier, 2021 pour une description détaillée). Les carottes ont été enfoncées manuellement dans le sédiment. Entre 15 et 20 cm de sédiments ont été récupérés et le fond des carottes a été fermement bouché avec une bonde en caoutchouc pour éviter la percolation de l'eau interstitielle à travers les sédiments perméables. Les carottes ont été découpées en section horizontales directement sur site. Pour cela, les carottes ont été couchées après avoir placé un piston sur le dessus du sédiment. Puis elles ont été immédiatement ouvertes en deux, photographiées et découpées en tranches de 1 cm d'épaisseur entre la surface du sédiment et 4 cm de profondeur, puis en tranches de 2 cm d'épaisseur en dessous. Pour chaque niveau, une aliquote a été placée dans un tube pré-pesé pour la détermination ultérieure de la teneur en eau et des propriétés de la fraction solide du sédiment. Une autre aliquote a été placée dans des tubes à centrifuger de 50 mL de type Vivaspin® 20, Sartorius-Allemagne, ou Macrosep® Advance Centrifugal Device, PALL Corporation-USA, équipés d'une membrane en polyéthersulfone d'une porosité de 0,2 µm. Les tubes ont été conservés à 4°C dans une glacière et centrifugés à 2000 g pendant 12 minutes moins de 2 h après la découpe des carottes. Cette procédure a permis d'extraire l'eau de porosité avec une résolution centimétrique dans des carottes de sédiments perméables, en évitant la percolation de l'eau dans le sédiment et en limitant l'oxydation des composés dissous réduits (Anschutz et Charbonnier, 2021). Deux aliquotes ont été placées dans des flacons en polypropylène de 5 mL. L'une a été congelée, l'autre a été acidifiée avec du HCl 1N 1/100 v/v, pour amener le pH autour de 2.

---

<sup>5</sup> Anschutz P. et Charbonnier C., 2021. *Sampling pore water at a centimeter resolution in sandy permeable sediments of lakes, streams, and coastal zones*. *Limnology and Oceanography Methods* 19, 96-114



Figure 27: Localisation des stations de prélèvement des carottes sédimentaires (cercles violets), du profil longitudinal (trait bleu) et des eaux des cours d'eau et des chenaux drainant l'estran (étoiles vertes).

Nous avons également réalisé des profils longitudinaux des eaux interstitielles le long de la plage sableuse située à la pointe de Buglais (trait bleu, Figure 27) dans le but d'étudier les flux de N et P issus de l'exfiltration directe des eaux interstitielles d'un environnement sableux perméable (Charbonnier et al., 2013 ; Mouret et al., 2020). Pour cela, les eaux interstitielles ont été prélevées à marée basse en creusant des trous tous les 10 m le long d'un profil longitudinal allant du haut de plage à la zone saturée en eau à marée basse. Des mesures de topographie de la surface de la plage et du sommet de la nappe le long du profil ont permis d'estimer le volume d'eau exfiltré à chaque marée. Avec les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles, ce volume a été traduit en flux de matière.

Les eaux des rivières Floubalay et Drouet qui alimentent la baie ont été échantillonnées selon le protocole décrit plus haut. Dans leur prolongation, les chenaux qui drainent l'estran ont été échantillonnés à marée basse dans la partie aval de la baie afin de quantifier la contribution du pompage tidal dans le flux des composés biogènes.

## Analyses

Dans cette section, nous présentons brièvement les méthodes analytiques que nous avons utilisées pour les sédiments et les eaux. Pour l'eau interstitielle, elles ont été optimisées pour de faibles volumes d'échantillons.

La teneur en eau du sédiment a été déterminée à partir de la différence de masse entre le sédiment humide saturé en eau et le sédiment lyophilisé dans les flacons pré-pesés. La porosité ( $\phi$ ) a été calculée à l'aide de la formule :

$\phi = \text{volume des pores} / \text{volume total} = (M_w/d_w) / [(M_w/d_w) + (M_{part}/d_{part}) - (M_w (S/1000)/2,2)]$

à partir de la masse d'eau ( $M_w$ ) et de sa densité ( $d_w$ ) et de la masse ( $M_{part}$ ) et de la densité ( $d_{part}$ ) des particules. La densité typique des particules est de  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ , ce qui correspond à la densité du quartz et est proche de celle de la calcite et des feldspaths (Berner, 1980). La formule tient compte du sel qui précipite à partir de la salinité ( $S$ ) de l'eau porale lorsque l'échantillon est séché, 2,2 étant la densité du sel. La taille des particules a été déterminée par diffraction laser à l'aide d'un granulomètre Malvern. La perméabilité  $k$  des sédiments n'a pas été mesurée directement, mais  $k$  (en  $\text{m}^2$ ) a été estimée à l'aide de l'équation de Kozeny-Carman, qui est l'une des équations les plus utilisées pour prédire la perméabilité des sédiments présentant des distributions de taille assez uniformes (Freeze et Cherry, 1979) :  $k = 5,6 \times 10^{-3} \phi^3 d^2 / (1 - \phi)^2$ , où  $d$  est la moyenne géométrique de la taille des grains (Urumocić et Urumocić, 2016).

Le soufre particulaire et le carbone total (ST et CT) ont été mesurés sur les sédiments lyophilisés par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un LECO C/S 200. La concentration en carbone organique particulaire (COP) a été mesurée avec la même méthode après élimination des carbonates avec du HCl 2N sur 50 à 100 mg d'échantillon en poudre (Etcheber et al., 1999). La fraction solide des échantillons a été soumise à plusieurs techniques d'extraction opérées séquentiellement pour la détermination de P, Mn et Fe particuliers réactifs. La fraction la plus réductible a été extraite avec une solution d'ascorbate tamponnée à pH 8 (Kostka et Luther, 1995 ; Anschutz et al., 1998 ; 2005). Une deuxième étape d'extraction a été effectuée avec du HCl 1N pour déterminer le Fe, le Mn et le P solubles dans l'acide (Ruttenberg, 1992). Environ 100 mg d'échantillon séché ont été lessivés avec 10 mL de solution d'ascorbate (50 g de  $\text{NaHCO}_3$ , 50 g de Na-citrate, 20 g d'acide ascorbique pour 1L de solution) pendant 24 h en agitant continuellement à température ambiante. Après centrifugation pendant 15 min à 4000 rpm, 1 mL de surnageant a été dilué dans 9 mL de solution de HCl 0,2N. La solution d'ascorbate restante a été jetée. Après rinçage avec du  $\text{H}_2\text{O}$  tamponné, le sédiment restant a été lessivé avec 10 mL de solution de HCl 1N pendant 24 heures de la même manière que dans l'étape précédente. Le surnageant a été dilué avec de l'eau. Fe, Mn et P ont été analysés par colorimétrie dans les solutions d'attaque selon Anschutz et Deborde (2016) et Charbonnier et Anschutz (2019). Ces analyses ont été réalisées sur tous les échantillons. La spéciation solide du phosphore a été déterminée de manière plus détaillée sur un des répliques de carotte du Lédano selon la méthode d'extraction séquentielle décrite par Andrieux-Loyer et al. (2008) et détaillée plus haut (Axe 1). Cette méthode a permis d'estimer le phosphore total et le phosphore organique.

Les concentrations des composés biogéochimiques et redox dissous ont été mesurées par des méthodes manuelles en utilisant de petits volumes d'échantillons (Tableau 5). L'idée était de pouvoir mesurer autant de paramètres que possible sur un volume total d'échantillon qui ne dépassait parfois pas 5 mL pour les eaux interstitielles. Les méthodes manuelles ont permis de contrôler les volumes d'échantillons et d'éviter les volumes morts de rinçage utilisés dans les échantillonneurs automatiques. L'échantillon acidifié a été utilisé pour analyser le phosphore inorganique dissous (PID), le fer et le manganèse dissous ( $\text{Fe}_d$  et  $\text{Mn}_d$ ) et le sulfate. L'échantillon congelé a été utilisé pour mesurer les composés azotés inorganiques dissous (NID=ammonium, nitrate, nitrite), le carbone inorganique dissous (CID), la silice dissoute ( $\text{Si}_d$ ) et la salinité. La salinité a été mesurée pour les carottes prélevées dans les zones côtières avec un réfractomètre (Hanna HI96822). L'ammonium et le CID ont été mesurés par analyse par injection en flux continu selon la méthode de Hall et Aller (1992). Les autres composés ont été analysés par des méthodes spectrophotométriques manuelles en utilisant des cuvettes semi-micro en polysulfone (PS) de 1,5 ml avec un trajet optique de 10 mm et un spectrophotomètre Genesys 20 de Thermo Fisher Scientific. Cet ensemble a permis de réaliser des mesures d'absorbance fiables avec un volume total (échantillon + réactifs) de 500  $\mu\text{L}$ . Le volume requis pour ces analyses était de 2,4 mL d'échantillon congelé et de 2,85 mL d'échantillon acidifié. Pour ce dernier, la majeure partie a été utilisée pour la mesure du sulfate, qui a nécessité 2,0 mL. Ce volume était nécessaire pour les environnements d'eau douce, tels les cours d'eau alimentant les baies, mais pour les environnements marins, il était nécessaire de diluer l'échantillon 50 fois pour rester dans la plage de mesure. Par

conséquent, le volume d'échantillon utilisé était de 40  $\mu\text{L}$  et le volume total d'échantillon acidifié requis pour les différentes analyses était de 890  $\mu\text{L}$  seulement. Pour les eaux de surface, le PID a été mesuré à partir de cuves de 5 cm de trajet optique afin d'améliorer la limite de détection. Pour ces échantillons les volumes disponibles étaient suffisants. L'analyse de  $\text{Si}_d$  a été effectuée en dernier sur les échantillons décongelés. On a laissé le sous-échantillon reposer à température ambiante pendant au moins 48 h pour la dépolymérisation de la silice avant de procéder à l'analyse.

Tableau 5. Méthodes utilisées pour les analyses des eaux (rivières, estuaire, eaux interstitielles)

Composé	Références	Volume ( $\mu\text{L}$ )	intervalle(*)
PID <sup>a</sup>	1, 2	500	0.3 – 30 $\mu\text{M}$
PID <sup>b</sup>	1, 2	5000	0.05 – 30 $\mu\text{M}$
$\text{Fe}_d$	3, 4	250	0.3 – 180 $\mu\text{M}$
$\text{Mn}_d$	5, 6	100	0.3 – 100 $\mu\text{M}$
$\text{SO}_4^{2-}$	7	2000	25 – 500 $\mu\text{M}$
$\text{NO}_2^-$	8	500	0.1 – 20 $\mu\text{M}$
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	9	300	0.2 – 100 $\mu\text{M}$
$\text{Si}_d$	8	500	0.5 – 100 $\mu\text{M}$
$\text{NH}_4^+$	10	500	10 – 1000 $\mu\text{M}$
CID	10	500	0.5 – 20 $\text{mM}$
Salinité		100	0 – 50

(\*): La valeur à gauche représente la limite de quantification et la valeur de droite, la limite supérieure de la méthode pour une échantillon non dilué (<sup>a</sup>) : eaux interstitielles ; (<sup>b</sup>) : cours d'eau/eau de mer. PID : Phosphore inorganique dissous ; CID : Carbone inorganique dissous. Références : (1) Murphy et Riley, 1962 ; (2) Anschutz et Deborde (2016) ; (3) Stookey, 1970 ; (4) Viollier et al. (2000) ; (5) Madison et al. (2011) ; (6) Charbonnier et Anschutz (2019) ; (7) Rodier, (1976) ; (8) ; Strickland et Parsons (1992) (9) Schnetger et Lehnert (2014) ; (10) Hall et Aller (1992).

### Tableau de conversion des unités

Nous avons exprimé les concentrations en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  et calculé les flux en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Nous présentons les données sous cette forme, mais également en unité massique ( $\text{mg.L}^{-1}$  et  $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) qui est plus utilisée, mais qui peut porter à confusion si certaines précisions ne sont pas apportées. Ainsi, on exprime des quantités d'azote égales quand on parle de 1  $\mu\text{mol}$  de N, de  $\text{NO}_3^-$  ou de  $\text{NH}_4^+$ . En revanche quand on manipule des unités massiques, il faut préciser de quel composé il s'agit. Le Tableau 6 est une aide aux conversions.

Tableau 6. Conversion des unités molaires en unités massiques des composés azotés et les phosphates

N	$\mu\text{mol.L}^{-1}$ ou $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$	<b>1</b>	10	16,13	55,55	100	161,3	806,5
	$\text{mg.L}^{-1}$ de N ou $\text{mg-N. m}^{-2} \text{h}^{-1}$	0,014	0,14	0,23	0,78	1,4	2,26	11,3
	$\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{NO}_3^-$ ou $\text{mg- NO}_3^- \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$	0,062	0,62	<b>1</b>	3,44	6,2	10	50
	$\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{NH}_4^+$ ou $\text{mg- NH}_4^+ \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$	0,018	0,18	0,29	<b>1</b>	1,8	2,90	14,5
P	$\mu\text{mol.L}^{-1}$ ou $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$	0,1	<b>1</b>	10	10,53	32,26		
	$\text{mg.L}^{-1}$ de P ou $\text{mg-P m}^{-2} \text{h}^{-1}$	0,003	0,031	0,31	0,326	<b>1</b>		
	$\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{PO}_4^{3-}$ ou $\text{mg- PO}_4^{3-} \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$	0,009	0,095	0,95	<b>1</b>	3,065		

## Calcul des flux

**Le flux benthique diffusif** représente un flux spontané moléculaire dû à un gradient de concentration, le flux allant du niveau le plus concentré vers le niveau le moins concentré (Figure 28). Il s'agit du flux minimal que l'on peut calculer. **Le flux benthique total** correspond au flux diffusif auquel s'ajoute une composante du flux lié à des mouvements d'eau. Cette part additionnelle est généralement induite par l'activité de la faune benthique.

**Les flux diffusifs ont été calculés** en utilisant la première loi de Fick tel que :  $J = -\phi D_s (\Delta C/\Delta Z)$ , où J est le flux,  $\Delta C/\Delta Z$  est le gradient de concentration,  $\phi$  est la porosité, et  $D_s$  est le coefficient de diffusion dans le sédiment corrigé de la tortuosité  $\theta$  du milieu interstitiel, où  $D_s = D_o/\theta^2$ .  $D_o$  est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce considérée dans l'eau (Berner, 1980). Les valeurs de  $D_o$  obtenues dans la littérature (Schultz, 2006) ont été corrigées pour la température in-situ ; la tortuosité ( $\theta^2$ ) a été estimée à partir de la porosité et considérée égale à  $1-\ln(\phi^2)$  (Boudreau, 1996). Pour chaque site et saison, les valeurs des gradients de concentration ont été obtenues avec les profils verticaux de concentration dans les eaux interstitielles.

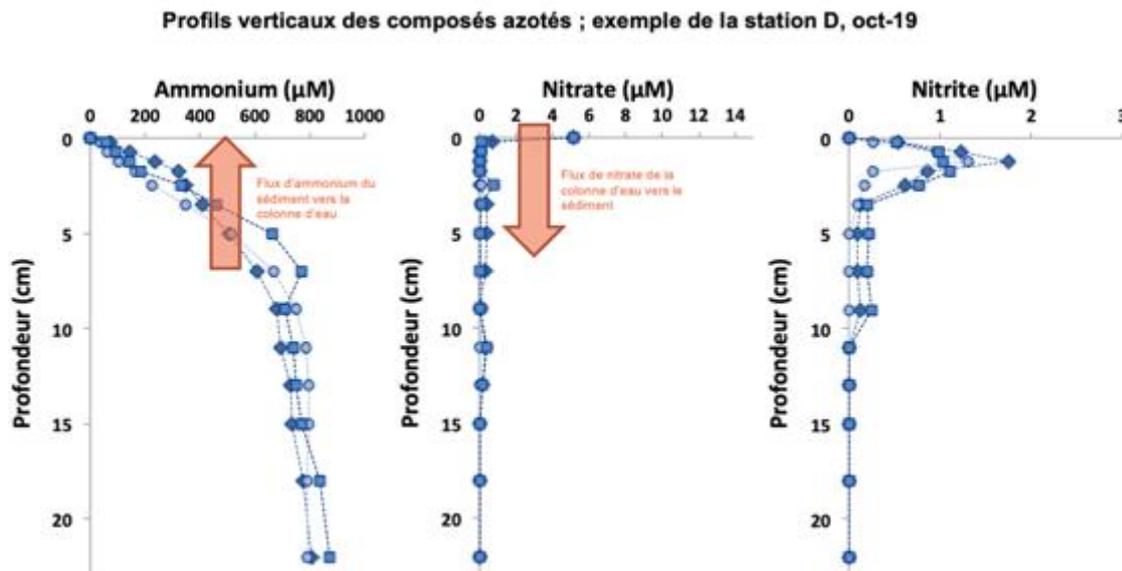


Figure 28 : Exemples de profils verticaux obtenus pour les paramètres azotés (ammonium, nitrate, nitrite en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) à la station D en octobre 2019 sur les trois répliqués. Les flèches donnent la direction des flux d'ammonium et de nitrate entre la colonne d'eau et le sédiment.

**Les flux totaux ont été estimés** à partir de l'évolution pendant un temps t de la concentration de l'eau surnageante de carottes incubées rapportée à l'aire de l'interface eau-sédiment. La valeur du flux est alors égale à  $\Delta C \times H/\Delta t$  où  $\Delta C$  est la différence de concentration entre  $t_0$  et  $t_1$  ( $= \Delta t$ ) et H est la hauteur de la colonne d'eau.

Les flux sont donnés en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ou en  $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Ils se produisent à l'interface eau/sédiment, c'est-à-dire à l'immersion. Une période d'immersion moyenne de 12 h par jour a été attribuée. Afin d'évaluer les flux diffusifs annuels, les gradients de concentration obtenus à partir de carottes prélevées à une fréquence saisonnière ont été affectés à la période saisonnière de 3 mois. Les flux à l'échelle des baies ont été estimés à partir des flux moyens calculés pour les carottes de chaque secteur. Pour le Lédano, nous avons attribué une superficie de  $1,16 \text{ km}^2$  pour les sédiments vaseux

situés sur la rive droite de l'estuaire où les carottes ont été prélevées. Une superficie supplémentaire de 0,35 km<sup>2</sup> correspond à la partie ouest (rive gauche) de la vasière. Pour la Baie de Lancieux, les flux issus des carottes de fond de baie et ceux issus de l'entrée de la baie ont été extrapolés en considérant qu'ils représentaient chacun 50% de la surface de la baie (6 km<sup>2</sup>). Une période moyenne d'immersion de 6h/j en fond de baie et une autre de 18h/j en entrée de baie ont été appliquées pour le calcul des flux benthiques.

Ces flux benthiques ayant lieu à l'interface eau-sédiment à marée haute sont complétés par un autre flux issu du sédiment : celui associé à la pompe tidale. En effet, le gradient hydraulique créé à marée descendante alimente en eau les chenaux des estrans. Cette eau, issue du sédiment, est chimiquement différente de l'eau de mer et peut être un vecteur majeur du transfert de nutriments des sédiments vers la colonne d'eau.

Pour prendre en compte ce flux, nous avons réalisé des mesures de courant dans les rivières et de salinité dans les chenaux connectés aux rivières. Ces mesures ont été associées à des prélèvements pour la mesure des paramètres azotés et du phosphate. La pompe tidale est calculée à partir de l'intersection à salinité=0 de la droite qui va du point eau de mer au point mesuré dans le chenal. La valeur obtenue est multipliée par le débit du cours d'eau pour obtenir un flux total dans le chenal, dont on soustrait au flux initial de la rivière pour obtenir le flux tidal (Figure 29).

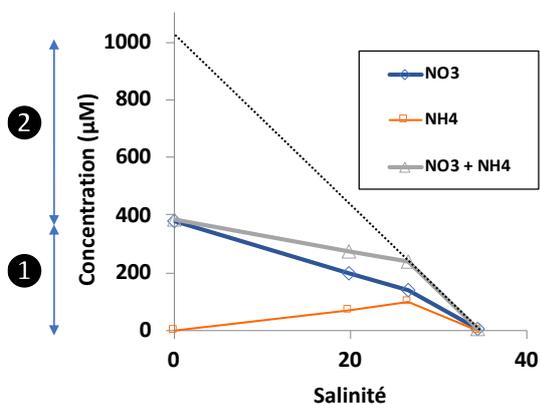


Figure 29 : Méthode de calcul du flux lié à la pompe tidale. Les composés azotés inorganiques dissous ne suivent pas une droite de mélange entre le pôle rivière (S = 0) et le pôle marin. L'extrapolation du segment entre le pôle marin et un point mesuré dans le chenal (droite pointillée) croise l'axe à salinité 0 à une valeur de concentration qui permet de calculer le flux lié à la pompe tidale. En multipliant le débit de la rivière par la concentration 1 on obtient le flux d'azote de la rivière. La concentration représentée par le flèche 2 multipliée par le débit de la rivière permet d'obtenir les apports liés à la pompe tidale.

## Résultats et discussion

Pour les deux sites étudiés, nos résultats nous ont permis **d'identifier les processus de dégradation de la matière organique responsables des flux d'azote et de phosphore entre le sédiment et la colonne d'eau**. Ils nous ont aussi permis de **les quantifier pour les quatre saisons**.

Nous montrons par exemple que les flux d'azote sont gouvernés par **deux processus biogéochimiques** : D'une part, **la minéralisation de l'azote** de la matière organique contenue dans le sédiment qui génère une source d'ammonium pour la colonne d'eau et d'autre part, **la dénitrification des nitrates** présents dans la colonne d'eau (mélange d'eaux douces et marines) qui est responsable d'un flux d'azote de la colonne d'eau vers le sédiment. Selon l'intensité de chacun de ces deux processus, le sédiment peut donc être une source (apports) ou un puits (pertes) d'azote pour la colonne d'eau. Le mécanisme d'échange entre le sédiment et la colonne d'eau est la diffusion à l'interface eau-sédiment qui prend en compte les processus moléculaires et l'activité de la faune benthique, mais aussi le transfert direct d'eau interstitielle par pompage tidal à marée basse.

## 1. Site vaseux du Ledano

### Caractéristiques physico-chimiques du sédiment

Nous avons noté que les données acquises à partir des trois carottes (réplicats) de chaque station ne présentaient pas de variabilité significative, ce qui indique que les valeurs mesurées n'étaient pas affectées par une forte hétérogénéité spatiale à l'échelle décimétrique.

Les mesures de **granulométrie** et de teneur en **carbone organique total (COT)** montrent que les sédiments de la vase du Ledano sont de **type sablo-vaseux** avec une teneur modérée en matière organique. La médiane des tailles des grains (D50) va de 31 à 50  $\mu\text{m}$  selon les stations, avec un sédiment légèrement plus grossier en station A (D50 à 50  $\mu\text{m}$ , 5% argiles < 3 $\mu\text{m}$ , 51% limons entre 3 et 63  $\mu\text{m}$  et 36% sables fins entre 63 et 200  $\mu\text{m}$ ) et des sédiments plus fins pour les autres stations (D50 proche de 35  $\mu\text{m}$  pour les 5 stations : 5% argiles, 68% limons et 24% sables fins) (Figure 30).

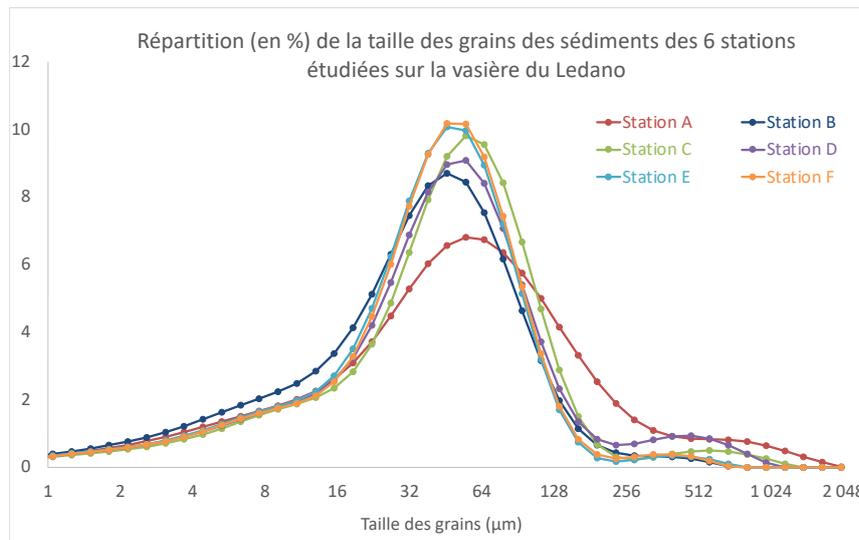


Figure 30: Répartition de la taille des grains (en %) pour les sédiments prélevés sur les 6 stations d'étude de la vase du Ledano

Ainsi, les vases (argile+limon) représentent entre 56 et 73 % des sédiments, ce qui place les sédiments du Ledano dans la gamme des valeurs mesurées pour l'ensemble des vasières bretonnes ( $68 \pm 17$  % ; voir Axe 1). Les teneurs en carbone organique total sont généralement comprises entre 0,5 et 4 %, avec les valeurs les plus faibles obtenues pour la station A (Figure 31). Quelques valeurs plus élevées, autour de 5-6 %, sont observées en été sur les niveaux de surface : cela correspond à des morceaux de macro algues mêlés au sédiment de surface lors du prélèvement des carottes sédimentaires. Pour l'ensemble des 1000 niveaux analysés dans toutes les carottes, **la moyenne de la teneur en COT est de  $1,8 \pm 0,6$  %**. Cette valeur se situe dans l'intervalle des mesures faites sur les différentes vasières bretonnes ( $2,2 \pm 1,0$  %). Les valeurs de **porosité** et de teneur en COT ne présentent pas de différence saisonnière notable (Figure 31) ce qui suggère que la masse de sédiment que nous avons étudiée est restée la même au cours du temps.

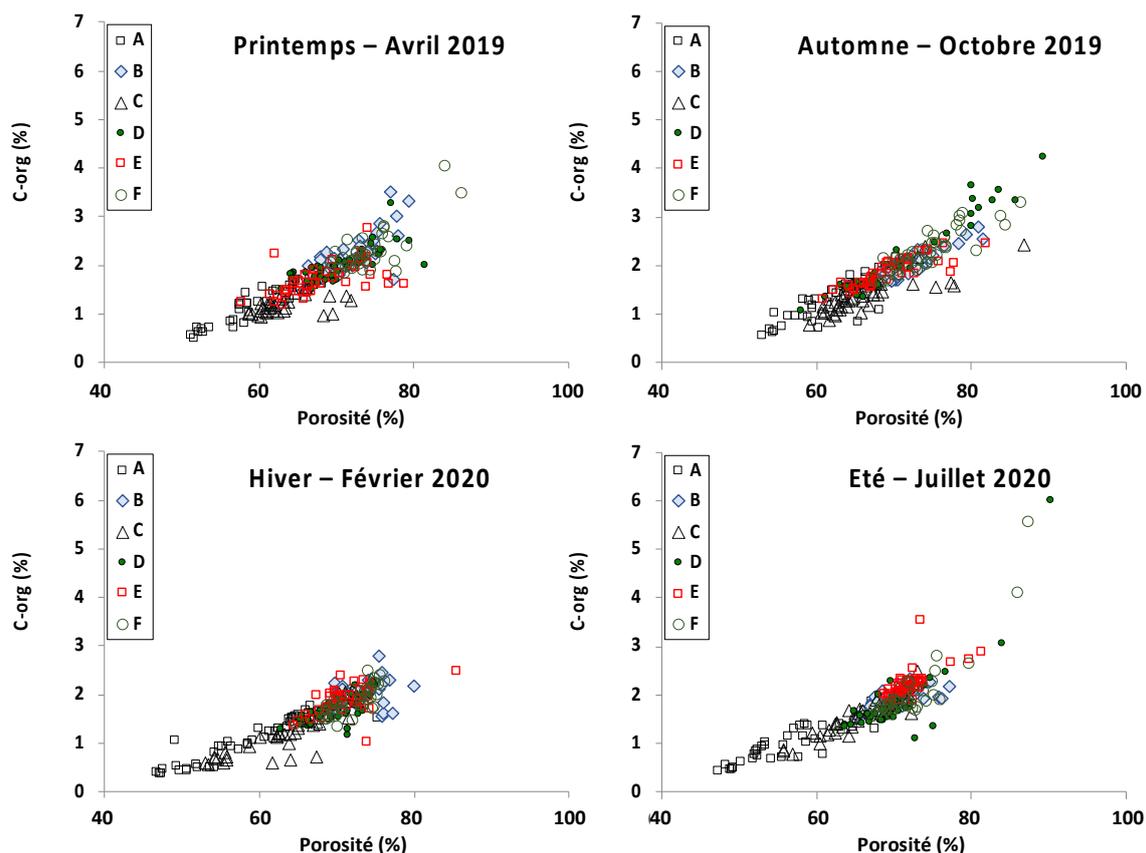


Figure 31 : Teneurs en carbone organique (COT) mesurées dans les sédiments des 6 stations d'étude de la vasière du Ledano en fonction de la porosité

### Profils verticaux des composés dissous

Les sédiments de la vasière du Ledano sont également caractérisés par **une faible profondeur de pénétration d'oxygène**, comprise entre 1 et 2 mm : au-delà de cette profondeur, les sédiments sont anoxiques. Les processus suboxiques ou anoxiques tels que la dénitrification ont donc lieu dans les premiers millimètres du sédiment dès 1 ou 2 mm de profondeur. La profondeur de pénétration de l'oxygène dissous est mesurée à l'aide de microélectrodes réalisant plusieurs profils de mesure dans une carotte sédimentaire dédiée (Figure 32). Cette profondeur évolue peu au cours de l'année, avec un léger approfondissement en hiver (valeurs proches de 2 mm) et des valeurs légèrement plus faibles en été (autour de 1 mm) (Tableau 7).

Tableau 7. Valeurs moyennes des profondeurs de pénétration de l'oxygène dissous en mm pour les stations A à E pour les quatre saisons

Station	Printemps (avril 2019)			Automne (octobre 2019)			Hiver (février 2020)			Été (juillet 2020)		
	Moyenne	Ecart-type	Nombre de profils	Moyenne	Ecart-type	Nombre de profils	Moyenne	Ecart-type	Nombre de profils	Moyenne	Ecart-type	Nombre de profils
A	1,8	0,3	15	1,9	0,3	12	2,7	0,5	13	1,4	0,2	14
B	1,6	0,3	13	1,6	0,2	12	2,1	0,6	14	1,0	0,2	10
C	1,6	0,3	10	1,8	0,3	12	1,9	0,2	18	1,1	0,2	13
D	1,5	0,1	9	1,6	0,5	12	2,2	0,2	15	1,5	0,5	10
E	1,6	0,2	15	2,2	0,6	12	2,2	0,2	15	1,8	0,2	14

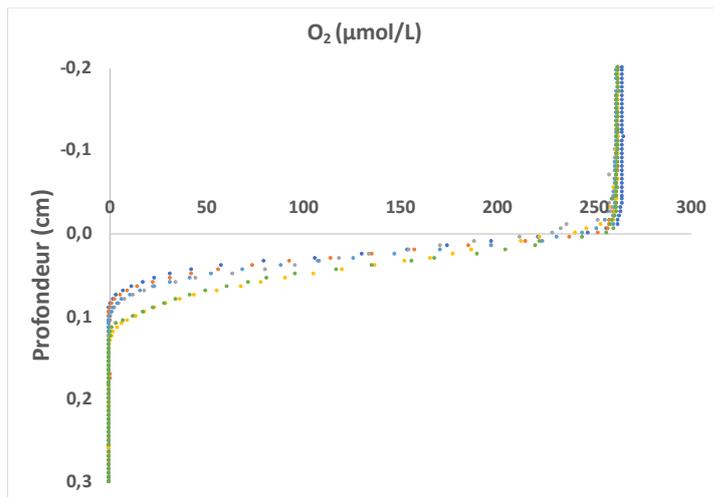


Figure 32: Exemple de six profils d'oxygène dissous en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  mesurés avec des micro-électrodes à la station B en été. Le niveau 0 est l'interface eau/sédiment

Les profils des **concentrations en éléments dissous dans les eaux interstitielles** permettent de comprendre les processus de dégradation de la matière organique qui se produisent dans les sédiments. Nous montrons ici en détail les profils acquis à la station B (Figure 33), sachant que les autres stations montrent des profils qui peuvent être expliqués par les mêmes processus (voir annexes).

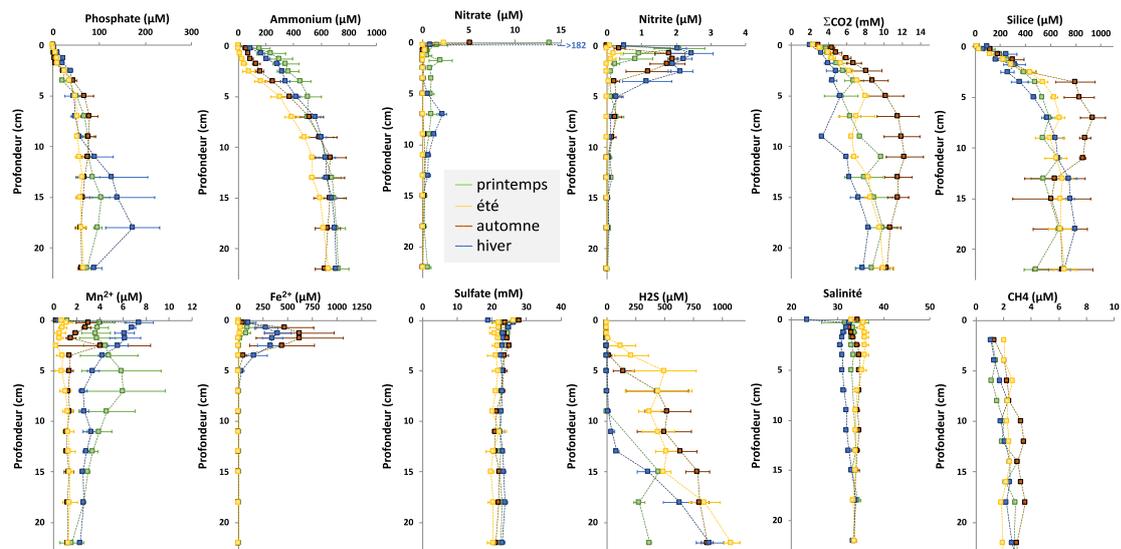


Figure 33: Profils verticaux de composés biogéochimiques mesurés aux quatre saisons, en micromoles par litre ( $\text{mmol.L}^{-1}$  pour  $\Sigma\text{CO}_2$  et le sulfate) : exemple de la station B. Les barres d'erreur correspondent à l'écart à la moyenne des trois répliquats de carotte pour chaque saison. L'étude des processus et les calculs de flux diffusifs sont déduits de ces profils.

**L'allure des profils reste la même à toute saison et traduit les différentes réactions d'oxydo-réduction liées à la dégradation de la matière organique.** Ainsi, l'augmentation des concentrations en ammonium, phosphate et  $\text{CO}_2$  dissous ( $\Sigma\text{CO}_2$ ) sont le résultat de la minéralisation du C, du N et du P de la matière organique. Pour la station B, prise ici en exemple, on observe une augmentation de la concentration de  $\Sigma\text{CO}_2$  de près de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  entre la surface et le fond des carottes. Ceci correspond à la minéralisation de l'équivalent de  $0,12 \text{ mg/g}$  de carbone organique ( $=0,012 \%$ ) sur un total de près de  $20 \text{ mg/g}$  ( $2 \%$ ) de carbone organique présent dans le sédiment et signifie que la part du carbone qui est minéralisée sous la surface sédimentaire ne représente qu'une faible fraction, la plus labile, de la

matière organique résiduelle. L'oxydation du C organique se fait essentiellement proche de la surface par voie aérobie dans le premier mm sous l'interface et par des processus anaérobies dessous. Ceci se traduit par la chute de la concentration en nitrate dès le premier échantillon d'eau interstitielle qui représente les 5 mm supérieurs de la colonne sédimentaire. Cette chute est particulièrement forte en hiver, où les concentrations sont de  $182 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans la colonne d'eau et en moyenne inférieures à  $3 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans l'échantillon entre 0 et 5 mm sous l'interface. La dénitrification se produit donc juste sous l'interface eau-sédiment. En été, quand les eaux surnageantes sont pauvres en nitrate ( $2,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ), la dénitrification est limitée, par manque de nitrate. Les oxydes de Mn et Fe peuvent aussi servir d'oxydant de la matière organique. Nos données montrent que les concentrations en  $\text{Mn}^{2+}$  sont légèrement plus élevées dans les eaux interstitielles que dans la colonne d'eau, ce qui suggère que des oxydes de Mn sont utilisés pour la respiration anaérobie. En profondeur, les valeurs se stabilisent autour de  $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  qui sont proches de 0 dans la colonne d'eau montrent systématiquement un pic de concentration entre 0,5 et 5 cm de profondeur dans le sédiment. Ce pic est peu marqué en été, avec des concentrations maximales de quelques  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , mais il peut être très important en hiver et atteindre des concentrations supérieures à  $1000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Ceci signifie que la réduction des oxydes de fer contribue de manière importante à la minéralisation de la matière organique sédimentaire. Le sulfate qui est un constituant majeur de l'eau de mer a une concentration qui diminue apparemment de manière peu sensible avec la profondeur. Cette diminution est tout de même de 1 à 2  $\text{mmol.L}^{-1}$  (soit 1000 à 2000  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ), ce qui signifie que le processus de sulfato-réduction contribue à la minéralisation anaérobie de la matière organique. En été, les concentrations en sulfate sont significativement plus faibles qu'aux autres saisons, et ce pour toutes les stations, alors que la salinité des eaux interstitielles montre une tendance inverse. Ceci suggère que le sulfate est préférentiellement utilisé en été, probablement en raison de l'augmentation de la température des vases, ce qui favorise les processus microbiens de minéralisation de la matière organique. Nous avons noté à marée haute au niveau de la plage du Lédano des températures de  $12^\circ\text{C}$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $15^\circ\text{C}$  et  $9^\circ\text{C}$  lors de nos prélèvements d'avril, juillet, octobre et février respectivement. Ce processus est mieux mis en évidence avec les profils de sulfure dissous ( $\text{H}_2\text{S}$ ) qui montrent des valeurs en été qui peuvent dépasser  $1000 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans certaines stations. Nous avons aussi mesuré les concentrations en méthane dans les eaux interstitielles afin d'estimer la contribution de la méthanogenèse dans la minéralisation de la matière organique. Les concentrations restent généralement inférieures à  $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , ce qui est caractéristique des sédiments côtiers marins (Deborde et al., 2012), la méthanogenèse étant un processus peu compétitif pour les micro-organismes par rapport aux autres processus anaérobies.

Les profils permettent aussi d'identifier d'autres réactions liées aux produits de la dégradation de matière organique. La diminution des concentrations des composés réduits vers la surface des sédiments reflète l'oxydation de ces produits. Le pic de nitrite sous la surface peut être lié à l'oxydation d'une faible proportion d'ammonium dans les premiers cm du sédiment. Cette oxydation se produit probablement via des processus anaérobies avec les oxydes de Mn ou Fe comme oxydant, puisque le pic de nitrite est situé à plusieurs mm ou cm de la profondeur de pénétration de l'oxygène. La profondeur où apparaît le fer dissous correspond à celle où disparaît le nitrate, ce qui suggère que le nitrate est l'oxydant primaire de  $\text{Fe}^{2+}$  (Hyacinthe et al., 2001). Les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  sont proches de 0 en profondeur. Ceci est lié à la présence de  $\text{H}_2\text{S}$ . En effet, en présence de sulfures dissous,  $\text{Fe}^{2+}$  est insoluble et précipite sous forme de  $\text{FeS}$ . La couleur noire du sédiment sous la zone oxygène témoigne de la présence de ces sulfures. A noter que les sulfures sont beaucoup plus proches de la surface du sédiment en été qu'aux autres saisons. Ceci est lié à l'augmentation du taux de sulfato-réduction et à la présence des algues qui recouvrent les sédiments à cette saison. L'oxydation de cette matière organique fraîche épuise les oxydants de subsurface, ce qui permet aux sulfures dissous de migrer vers la surface. Les concentrations en silice dissoute augmentent linéairement dans les premiers cm sous l'interface et se stabilisent sous 10 cm de profondeur à des concentrations entre 400 et 800  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  selon les stations et les saisons. Ces concentrations sont au-delà de la solubilité des minéraux silicatés terrigènes qui composent la matrice des sédiments (Gunnarsson et Arnorsson ; 2000). La silice dissoute

provient probablement de la dissolution de silice biogénique jusqu'à une valeur d'équilibre qui est celle mesurée au fond des carottes.

### Profils verticaux des composés particulaires

Les mesures faites sur **la fraction particulaire** montrent que les concentrations en carbone organique total sont proches, mais légèrement inférieures de celles en carbone total (Figure 34). La différence entre les deux valeurs correspond aux concentrations en carbone inorganique total. Ce carbone provient de la teneur en carbonate, essentiellement des carbonates de calcium coquillers, présents dans le sédiment. La teneur moyenne en carbone inorganique est de 0,5 %, soit l'équivalent de 4 % de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans le sédiment. Les concentrations en carbone organique total (moyenne = 1,7 %, soit  $1416 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) sont à peu près constantes dans les 24 cm de sédiment étudiés. Des concentrations légèrement plus élevées sont parfois notées dans les sédiments de surface. Les concentrations en soufre total augmentent dans les 5 à 10 premiers cm de sédiment en passant en moyenne de 0,5-1 % de la masse de sédiment sec à la surface à des concentrations entre 1 et 2 % en profondeur ( $312$  à  $625 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). Le soufre sédimentaire provient essentiellement des sulfures de fer. L'augmentation de leur teneur est le reflet de la précipitation des sulfures avec le fer issu des oxydes de fer.

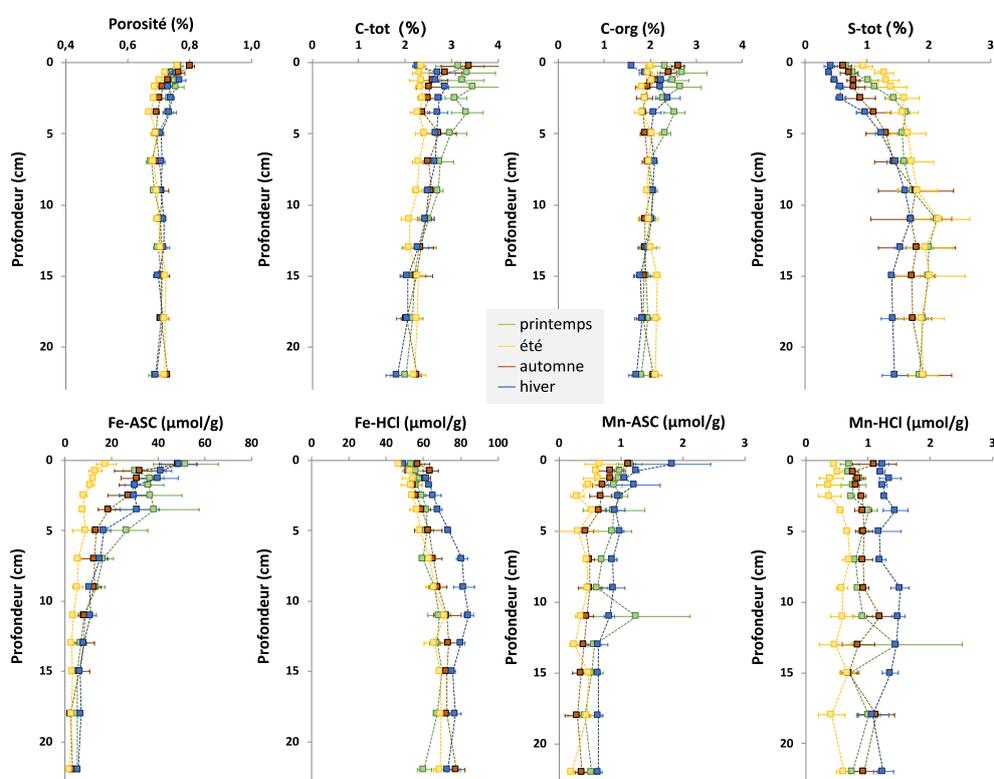


Figure 34 : Profils verticaux de composés particuliers mesurés aux quatre saisons, en micromoles par gramme de sédiment sec : exemple de la station B. Les barres d'erreur correspondent à l'écart à la moyenne des trois répliqués de carotte pour chaque saison. Fe-ASC et Mn-ASC : Fe et Mn extraits avec une solution d'ascorbate ; Fe-HCl et Mn-HCl : Fe et Mn extraits avec une solution 1N HCl.

Les oxydes de fer les plus réactifs ont été quantifiés à partir d'une extraction sélective à l'ascorbate. Les concentrations les plus élevées sont systématiquement mesurées dans les 1<sup>er</sup> cm de sédiment, avec des valeurs de 20 à  $100 \mu\text{mol.g}^{-1}$ . La chute des concentrations dans la zone anoxique des sédiments peut être mise en relation avec la réduction de ces oxydes de fer par les sulfures ou par des processus microbiens. Les pics de concentration en surface sont liés à l'oxydation et à la précipitation du fer dissous qui migre par diffusion vers la zone oxydée et contenant des nitrates, comme le

montrent les profils dans les eaux interstitielles. Le fer extrait ensuite par une solution de HCl augmente régulièrement avec la profondeur. Ce fer provient de plusieurs phases minérales, en particulier les monosulfures de fer (FeS) et des phases plus réfractaires que celles extraites avec l'ascorbate. Les teneurs en oxydes de Mn extraits avec l'ascorbate sont généralement inférieures à  $2 \mu\text{mol.g}^{-1}$  en surface et  $1 \mu\text{mol.g}^{-1}$  sous 2 cm de profondeur. Ces faibles concentrations suggèrent que le Mn intervient quantitativement de manière mineure dans les processus de minéralisation de la matière organique.

### Focus sur la distribution des formes particulières du phosphore

Le phosphore sous forme de phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) issu de la minéralisation de la matière organique diffuse vers la colonne d'eau, mais une fraction peut précipiter sous une forme authigénique (phosphate de Ca ou de Fe) ou être adsorbée sur les oxydes de Fe qui précipitent près de l'interface eau-sédiment. Ainsi, le cycle du fer peut jouer un rôle important sur la mobilité du  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les attaques sélectives permettent de distinguer le  $\text{PO}_4$  associé aux oxydes de fer, les phosphates de Ca authigéniques, le  $\text{PO}_4$  minéral détritique et le P organique. Le phosphore total a une concentration stable sous 5 cm de profondeur, entre 10 et 15  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  (Figure 35). Les deux tiers sont constitués de  $\text{PO}_4^{3-}$  associé aux phases minérales et le tiers restant est du P associé à la matière organique. Le  $\text{PO}_4^{3-}$  minéral inorganique se distribue en une faible fraction associée aux oxydes de fer et authigénique (moins de  $2 \mu\text{mol.g}^{-1}$  pour chaque fraction) et une fraction de  $\text{PO}_4^{3-}$  minéral détritique. En surface, les concentrations en P total sont en général enrichies de plusieurs  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ . La fraction qui est enrichie est une fraction inorganique qui est associée aux oxydes de fer, extraite par l'ascorbate ou la solution de dithionite. Ceci indique que lorsque les oxydes de fer sont réduits dans la colonne sédimentaire, le phosphore associé est libéré dans les eaux interstitielles. Quand le fer reprécipite près de l'interface en raison de l'oxydation du fer réduit qui diffuse, le phosphore co-précipite à nouveau avec ces phases ferriques. Cette boucle entre la précipitation et la libération du  $\text{PO}_4^{3-}$  associé aux oxydes de fer fait que les oxydes sont un piège temporaire du  $\text{PO}_4^{3-}$ . En revanche, quand une partie du fer est piégée sous forme de sulfures, comme nous l'avons montré avec l'augmentation des teneurs en soufre total, le  $\text{PO}_4^{3-}$  associé est libéré dans les eaux interstitielles. La modélisation diagénétique (axe 4) peut permettre de quantifier la part de chacun de ces processus dans le cycle sédimentaire du phosphore.

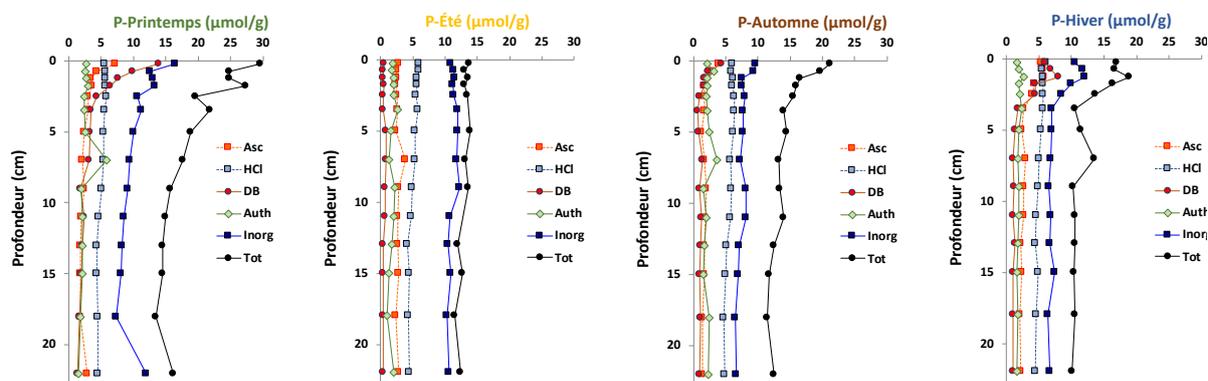


Figure 35 : Profils verticaux des formes particulières du phosphore mesurés aux quatre saisons, en micromoles par gramme de sédiment sec : exemple de la station B. La différence entre le P-total (noir) et le  $\text{PO}_4^{3-}$  associé aux phases minérales (Inorg, bleu foncé) correspond au P associé à la matière organique. Les deux profils rouges représentent le  $\text{PO}_4^{3-}$  associé aux oxydes de fer déterminé à partir de deux méthodes indépendantes : l'extraction à l'ascorbate (Asc) et l'extraction à la dithionite (DB). L'extraction HCl représente les phases phosphatées autres que celles associées au fer. Parmi ces phases, le P associé aux phosphates de calcium authigéniques a pu être distingué (Auth)

## Les flux benthiques d'azote et de phosphore inorganique dissous (nitrate, ammonium, phosphate) et des composés associés.

**Les mesures de flux benthiques calculés à partir du gradient de concentration des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles donnent les flux diffusifs.** Ils ont été obtenus à chaque saison en moyennant les flux de 18 carottes (3 réplicats pour les 6 stations : A, B, C, D, E, F). Les flux totaux ont été estimés à partir des incubations à l'obscurité de 20 carottes par saison (4 réplicats, 5 stations : A, B, C, D, E). Tous les flux mesurés à partir des incubations n'ont pas pu être exploités en raison de l'écart trop grand entre les réplicats. La marge d'erreur sur ces calculs de flux est essentiellement due au très faible écart de concentration pour certains constituants à certaines saisons entre le début et la fin de l'incubation des carottes. Nous avons donc écarté ces valeurs lesquelles ? pas sure de bien comprendre et gardé les valeurs des flux diffusifs.

Tableau 8. Flux benthiques des composés dissous biogéniques exprimés en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . En haut, flux diffusifs à partir des profils verticaux dans les eaux interstitielles ; en bas, flux totaux à partir des incubations.

	Flux benthiques diffusifs ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )				Bilan de N	Si	O <sub>2</sub>	ΣCO <sub>2</sub>
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>				
Printemps	0,4	-11	37	0,5	27	14	-557	740
Eté	3,9	-2,4	61	0,1	58	61	-832	1566
Automne	0,6	-2,1	33	1,0	32	28	-668	882
Hiver	0,8	-128	30	0,6	-97	-24	-471	291

	Flux benthiques totaux ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )		
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>
Printemps	-64	84	-2258
Eté	-	-	-2100
Automne	-	67	-1363
Hiver	-353	56	-967

**Les flux totaux sont systématiquement supérieurs aux flux diffusifs.** Ceci est très fréquent dans les sédiments côtiers (Archer and Devol, 1992; Glud et al., 2003 ; Glud, 2008). **Les flux diffusifs sont liés aux mouvements moléculaires et représentent la valeur minimale du flux. La composante additionnelle du flux total provient en partie de l'irrigation de terriers et la respiration de la faune benthique** (Aller, 1982 ; Callender et Hammond, 1982). Nous avons en effet observé quelques organismes de type polychètes ou bivalves dans plusieurs carottes que nous avons découpées. La densité de cette faune n'a pas été étudiée spécifiquement. Celle-ci semblait toutefois moins dense que d'autres sites côtiers, telles que les vases du bassin d'Arcachon (Bernard et al., 2014). Une fraction non négligeable du flux mesuré dans les systèmes d'incubation peut être due à des réactions directes entre les particules au niveau de l'interface eau-sédiment et l'eau du fond. Même en l'absence de bio-irrigation, les valeurs mesurées dans les incubations peuvent donc dépasser les flux calculés à partir de la diffusion moléculaire (Colman et Holland, 2000).

Les flux diffusifs d'**oxygène dissous** sont compris entre 471 et 832  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , avec les valeurs les plus faibles en hiver et les plus élevées en été. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées sur d'autres

sites côtiers peu profonds, tels que le bassin d'Arcachon ( $370-930 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , Delgard et al., 2016), l'étang de Thau ( $360-1200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , Dedieu et al. 2007), la rade de Brest ( $300-615 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , Khalil et al. 2013) et dans d'autres systèmes côtiers (l'étang de Berre, Rigaud et al. 2013 ; le golfe de Fos, Rabouille et al. 2003 ; la baie d'Aarhus, Glud et al. 2003). Les flux diffusifs sont dus à la respiration aérobie microbienne dans les 2 premiers mm du sédiment et à l'oxydation de composés réduits qui diffusent vers l'interface. Les flux totaux d'oxygène sont quatre fois plus élevés que les flux diffusifs au printemps, et deux fois plus élevés le reste de l'année. Ces flux totaux traduisent la respiration totale de la communauté benthique.

Les flux diffusifs de  $\Sigma\text{CO}_2$  reflètent la minéralisation anaérobie de la matière organique qui est dominée par la sulfato-réduction. Les valeurs sont comprises entre  $291 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  en hiver et  $1566 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  en été. Cet écart saisonnier est en accord avec les concentrations de sulfate et de sulfure des eaux interstitielles. La minéralisation de la matière organique est à l'origine du flux de  $\text{NH}_4^+$ . Les valeurs de flux diffusif d'ammonium sont comprises entre  $30$  et  $61 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . En hiver, le rapport entre les flux de  $\Sigma\text{CO}_2$  et les flux d'ammonium est proche de 10, ce qui correspond au rapport C:N de la matière organique sédimentaire de l'anse du Lédano (Axe 1). Les autres saisons, le rapport entre les flux de  $\Sigma\text{CO}_2$  et les flux d'ammonium sont supérieurs à 20. Ceci suggère qu'à ces périodes, soit une partie de l'ammonium est oxydée, soit une partie du flux de  $\Sigma\text{CO}_2$  est issue de la dissolution de carbonates et pas exclusivement d'origine métabolique.

Le flux d'**ammonium** est une source d'azote inorganique dissous vers la colonne d'eau. La valeur de flux diffusif est la plus forte en été ( $61 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ), mais les valeurs restent du même ordre de grandeur au cours de l'année (moyenne de  $40 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). Les flux totaux d'ammonium sont approximativement deux fois supérieurs aux flux diffusifs, comme pour les flux d'oxygène dissous. Les flux de nitrite représentent également une source d'azote inorganique dissous pour la colonne d'eau, mais ces flux de  $0,55 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  en moyenne représentent moins de 1,4% des flux d'azote. Les flux de nitrates sont dirigés de la colonne d'eau vers le sédiment. Nous observons en effet des concentrations en nitrate plus faibles dans les sédiments que dans la colonne d'eau en raison de la dénitrification. Le sédiment consomme alors de l'azote inorganique dissous. Nos données montrent qu'au printemps, en été et en automne, le flux d'ammonium vers la colonne d'eau est largement supérieur à la dénitrification. La consommation de nitrate est de  $11 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  au printemps, et moins de  $3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  en été et en automne. A ces périodes de l'année, les flux benthiques issus de la vasière du Lédano constituent une source d'azote pour la colonne d'eau. En revanche, en hiver, lorsque les concentrations en nitrate sont élevées dans la colonne d'eau en raison des apports importants issus du Trieux et du Leff, la dénitrification consomme  $128 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  en flux diffusif et domine largement les flux benthiques. Les sédiments constituent alors un puits d'azote. Les flux totaux de nitrate n'ont pas pu être mesurés précisément en été et au printemps, parce que ces concentrations dans la colonne d'eau, et donc les flux vers le sédiment, étaient faibles. Au printemps et en hiver les flux totaux sont respectivement 3 et 6 fois supérieurs aux flux diffusifs. Il est possible que les flux diffusifs soient sous-estimés. En effet, le sédiment est anoxique à 2 mm sous l'interface : le nitrate est certainement consommé rapidement à quelque mm de profondeur. Or la résolution verticale de l'échantillonnage des eaux interstitielles est de 5 mm, ce qui n'a pas permis de définir systématiquement de manière précise le gradient de concentration de nitrate sous l'interface. Nous utilisons plus bas les flux totaux pour calculer les flux à l'échelle de la vasière.

Les flux diffusifs de **phosphate** sont inférieurs à  $1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , sauf en été, où ils atteignent  $3,9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . L'augmentation des flux de phosphore en été peut être mise en relation avec la réduction proche de la surface des oxydes fer qui contiennent des phosphates, en raison de l'augmentation des concentrations en sulfure. Au cours des autres saisons, le rapport entre les flux d'ammonium et les flux de phosphate est beaucoup plus fort que le rapport N:P de la matière organique sédimentaire (entre 20 et 25, axe 1), ce qui suggère qu'une partie du phosphate libéré lors de la minéralisation de la matière organique précipite dans le sédiment, soit sous forme d'une phase authigénique associée au calcium, soit par adsorption sur les oxydes de fer qui précipitent près de la surface du sédiment.

## Extrapolation saisonnière et annuelle des flux sédimentaires N et P à l'ensemble de la vasière du Lédano

Les flux benthiques ayant lieu à l'interface eau-sédiment à marée haute (immersion) sont complétés par un autre flux issu du sédiment : celui associé à la pompe tidale. En effet, le gradient hydraulique créé à marée descendante alimente en eau les chenaux des estrans. Cette eau, issue du sédiment, est chimiquement différente de l'eau de mer et peut être un vecteur majeur du transfert de nutriments des sédiments vers la colonne d'eau.

### Les flux benthiques

Les valeurs retenues pour calculer la contribution benthique sont les flux totaux quand ils ont pu être estimés correctement. Sinon, les flux diffusifs ont été utilisés. Les flux diffusifs sont utilisés pour les phosphates, pour les nitrates en été et automne (mais ces flux sont très faibles) et pour l'ammonium en été. Nos données ont montré que les flux totaux d'ammonium étaient en moyenne le double des flux diffusifs. Pour l'été nous aurions pu multiplier par 2 les flux diffusifs pour avoir une approximation des flux totaux à cette saison. Nous avons fait le choix de garder le flux diffusif tel qu'il a été calculé.

**La valeur moyenne annuelle de flux d'ammonium est de 0,94 mg-N.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>** (Tableau 9). Cette valeur est proche de celle mesurée indépendamment pour le site du Lédano dans l'axe 1. En particulier, l'échantillonnage de l'axe 1 a été réalisé en avril et donne un flux de 1,08 mg-N.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, très proche de la valeur obtenue au printemps. Le flux négatif en nitrate est plus faible en valeur absolue que le flux d'ammonium au printemps, en été et en automne. Le sédiment est donc une source d'azote durant ces saisons. En hiver le flux négatif de nitrate est beaucoup plus élevé que pour les autres saisons et que le flux d'ammonium. Le sédiment devient un puits d'azote et agit comme un réacteur qui élimine de l'azote du système.

**Les flux massiques à l'échelle de la vasière** ont été calculés en considérant qu'ils avaient lieu à l'immersion, soit en moyenne 12 h par jour et concernaient une surface totale de vasière de 1,51 km<sup>2</sup>. **Les flux benthiques vers la colonne d'eau d'azote inorganique dissous** représentent près d'1,5 tonnes pour tout l'été et tout l'automne. Le flux est trois fois plus petit au printemps parce que la consommation de nitrate est proche du flux d'ammonium. En hiver la dénitrification est dominante et le sédiment consomme près de 8 tonnes de nitrate pour un flux d'ammonium vers la colonne d'eau de 1,3 tonnes. **Au bilan sur l'année**, la dénitrification hivernale est le processus qui pèse le plus sur les flux : **le sédiment est un puits annuel de 3,5 tonnes d'azote.**

**La valeur moyenne annuelle de flux de phosphate est de 0,043 mg-P.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.** Les flux benthiques annuels de phosphate représentent 286 kg par an. Les deux tiers de ce flux ont lieu en été.

Tableau 9. Flux saisonniers en azote et en phosphore calculés en mg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> et extrapolés à la totalité de la vasière (1,51 km<sup>2</sup>). Les flux sont pondérés par la surface que peut représenter chaque station, ils sont appliqués aux périodes d'immersion de la vasière pour des périodes de 3 mois.

Flux benthiques (mgN ou P.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )				
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Bilan de N
Printemps	0,011	-0,90	1,18	0,28
Eté	0,119	-0,03	0,85	0,81
Automne	0,019	-0,03	0,94	0,91
Hiver	0,025	-4,94	0,79	-4,15
<b>Moyenne</b>	<b>0,043</b>	<b>-1,47</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,54</b>

Flux benthiques (kg/saison) à l'échelle de la vasière (1,51 km <sup>2</sup> )				
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Bilan de N
Printemps	18	-1477	1939	462
Eté	197	-56	1399	1344
Automne	31	-49	1554	1505
Hiver	41	-8140	1297	-6842
<b>Flux annuel (kg/an)</b>	<b>286</b>	<b>-9721</b>	<b>6190</b>	<b>-3532</b>

## Les flux tidaux

Lorsque la marée descend, il se crée un gradient hydraulique entre les eaux des chenaux tidaux et les eaux interstitielles qui génère un flux d'eau salée qui s'exfiltre du sédiment auquel s'ajoute de l'eau qui percole à la surface du sédiment. **Ce flux tidal** se traduit par une augmentation du débit à marée basse vers l'aval des chenaux par rapport au débit des cours d'eau connectés (Tableau 10). Le flux d'eau est également mis en évidence par le fait que des chenaux non connectés aux cours d'eau coulent à marée basse. Ces chenaux se rejoignent avant d'atteindre le cours principal de l'estuaire du Trieux. Nous avons échantillonné les deux chenaux tidaux connectés au rivières Traou Du et Kerbiguet en prélevant des eaux le plus en aval possible (près du point B, Figure 24). Ces points sont en aval d'une zone de l'estran drainée par les chenaux. La surface de cette zone a été calculée en utilisant les outils du site « GEOPORTAIL ». Les salinités mesurées en ces points à marée basse sont élevées en été et automne quand le débit des cours d'eau est faible. Les salinités sont diluées en hiver. Nos données montrent que les concentrations des paramètres azotés et du phosphate ne suivent pas la droite de mélange conservatif entre l'eau de la rivière et l'eau de mer (Figure 36). On observe systématiquement une addition d'ammonium dans les eaux des chenaux. Le nitrate est presque stationnaire au printemps et en automne. En hiver, on observe une addition de nitrate, ce qui suggère une nitrification efficace de l'ammonium. En été le nitrate est sous la droite de mélange. A cette saison, les eaux du chenal coulent lentement en raison du faible débit des cours d'eau et les eaux sont envahies par les algues qui pompent certainement une partie des nitrates.

Tableau 10. Débit des cours d'eau le jour des prélèvements

Date	Débit (L.s <sup>-1</sup> )	
	Traou Du	Kerbiguet
17/04/2019	31	20
28/10/2019	14	9
24/02/2020	83	55
17/07/2020	9	6

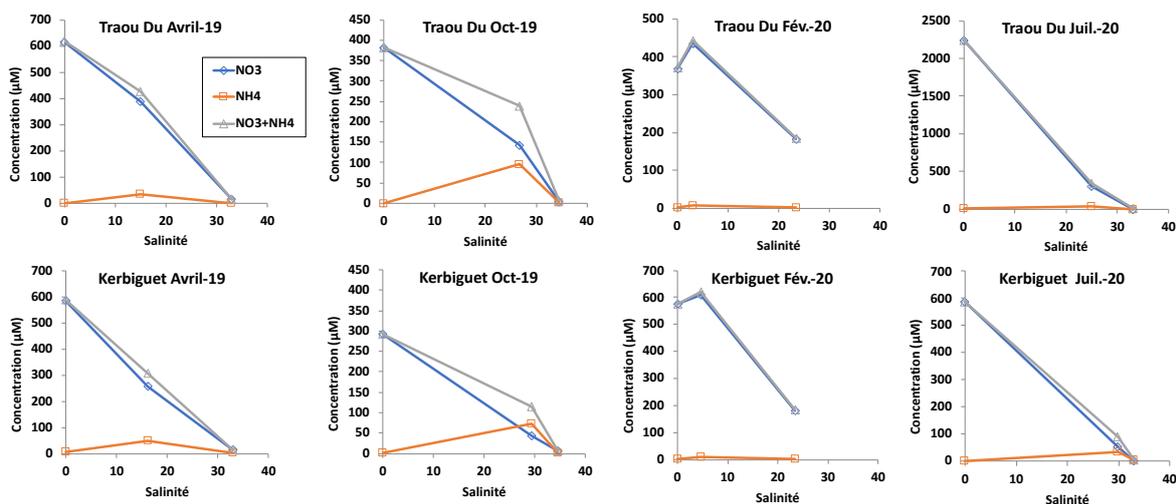


Figure 36 : Concentrations en azote obtenues le long du continuum rivière – eau de mer dans les deux chenaux principaux de la rive droite de la vasière du Ledano.

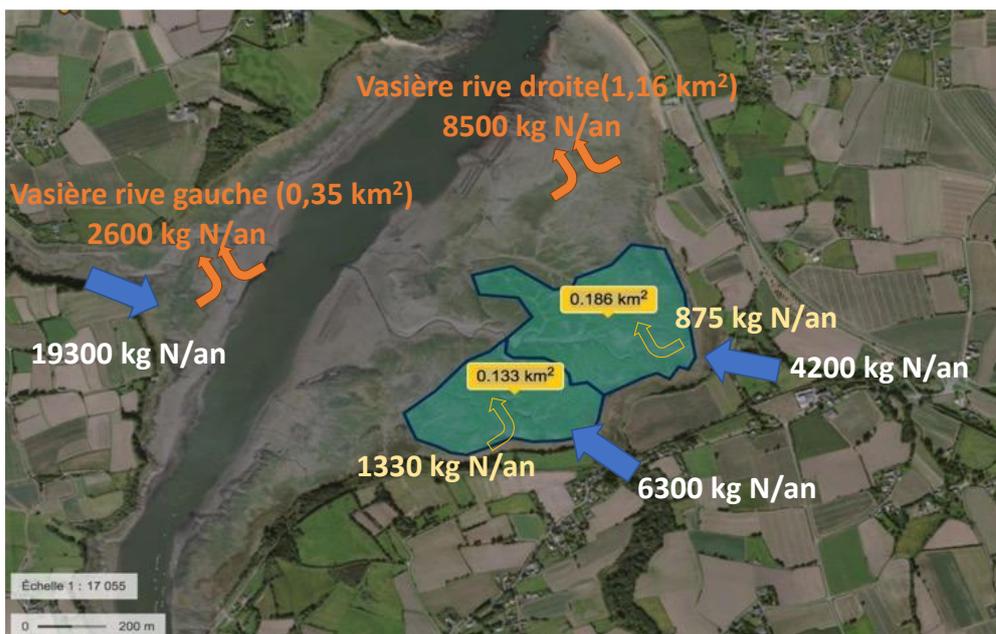


Figure 37. Flux d'azote des petits cours d'eau qui arrivent dans l'anse du Lédano comparés aux flux d'azote liés à la pompe tidale. En jaune, ceux calculés pour les secteurs échantillonnés et en orange les valeurs extrapolées à l'échelle de la vasière. En bleu les flux apportés par les cours d'eau

Les flux en azote associés à la pompe tidale ont lieu aux quatre saisons étudiées, principalement sous forme d'ammonium, sauf en hiver où le nitrate domine. **Extrapolés à l'échelle de la vasière, la pompe tidale représente un flux annuel d'azote d'environ 11 tonnes** (Tableau 11, Figure 37). L'essentiel de ces flux a lieu en automne et en hiver. Le flux de nitrate de la pompe tidale est de près de 5 tonnes en hiver, soit une valeur qui compense le flux benthique de nitrate dû à la dénitrification. Au cours des 6 mois du printemps et de l'été, le flux tidal d'azote est de l'ordre de 3 tonnes, soit une valeur équivalente aux flux benthiques durant la même période.

Tableau 11. Flux tidaux d'azote et de phosphore calculés à partir des données des chenaux du Traou Du et du Kerbiguet. Au point d'échantillonnage, les surfaces d'estran situées en amont sont respectivement 0,133 et 0,186 km<sup>2</sup>. Les flux sont moyennés et extrapolés à l'échelle de la vasière. La colonne de droite indique quelles sont les formes majoritaires d'azote inorganique dissous qui composent ce flux tidal.

Flux Azote pompe tidale (kg N/saison)				
	Traou Du (0,133 km <sup>2</sup> )	Kerbiguet (0,186 km <sup>2</sup> )	Vasière (1,51 km <sup>2</sup> )	
Printemps	255	101	1855	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Été	83	111	919	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Automne	490	211	3640	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Hiver	503	452	4688	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>Flux annuel (kg N/an)</b>	<b>1330</b>	<b>875</b>	<b>11102</b>	

Flux Phosphore pompe tidale (kg P/saison)			
	Traou Du (0,133 km <sup>2</sup> )	Kerbiguet (0,186 km <sup>2</sup> )	Vasière (1,51 km <sup>2</sup> )
Printemps	10	15	115
Été	-3	15	41
Automne	10	22	146
Hiver	6	6	56
<b>Flux annuel (kg P/an)</b>	<b>22</b>	<b>57</b>	<b>358</b>

**Les flux tidaux annuels de phosphore sont de 358 kg à l'échelle de la vasière**, une valeur du même ordre de grandeur que les flux benthiques. Cependant, les flux benthiques sont les plus élevés en été, alors que la valeur est la plus faible pour le flux tidal à cette saison. Ceci est probablement dû au fait que le P, tout comme N, est utilisé en été dans la colonne d'eau des chenaux par les algues vertes.

## Comparaison des flux sédimentaires (benthiques et tidaux) aux flux terrigènes pour la vasière du Lédano

**La vasière du Ledano est donc caractérisée par l'existence de deux types de flux sédimentaires : les flux benthiques à marée haute à l'interface eau-sédiment et ceux liés à la pompe tidale, qui ont lieu à marée basse.** Regardés conjointement à l'échelle annuelle, ces flux benthiques totaux représentent un flux de phosphore et d'azote pour la colonne d'eau, avec un bilan annuel respectif de 0,64 et de 7,6 tonnes. Les deux processus contribuent de manière équivalente au flux annuel de phosphate et d'ammonium, mais de manière opposée pour les flux de nitrate. A l'échelle saisonnière, les flux benthiques sont du même ordre de grandeur et seule la saison hivernale présente une grande différence qui pèse sur le bilan annuel. En effet, en hiver le sédiment est un puits de N à marée haute, en raison de la dénitrification, et une source de N à marée basse en lien avec le pompage tidal. En été, durant la saison de prolifération des algues vertes, les flux d'azote et de phosphore sédimentaire proviennent majoritairement des flux benthiques.

**Pour comprendre l'impact de ces flux benthiques sur l'écosystème de la vasière du Ledano, il faut les comparer aux flux issus des bassins versants** que l'on peut calculer grâce aux données de débit et de chimie existant sur les trois petits affluents directs de la vasière (Traou Du, Kerbiguet et Camarel, données fournies par le SAGE ATG) et les deux affluents principaux de l'estuaire du Trieux (Leff et Trieux, données disponibles sur la banque de données Naïades).

Tableau 12. Flux d'azote et de phosphore calculés pour chaque saison de la période 2019-2020 dans les petites rivières arrivant directement sur la vasière du Ledano (Traou Du, Kerbiguet et Camarel) et les deux principaux affluents de l'estuaire du Trieux (Leff et Trieux)

<b>Flux terrestres d'Azote (kg N/saison)</b>						
	Traou Du	Kerbiguet	Camarel	Trieux	Leff	<b>Somme</b>
Printemps	960	498	5248	130910	76700	<b>214300</b>
Été	1611	433	5425	67170	66960	<b>141600</b>
Automne	1612	1093	6157	446030	313810	<b>768700</b>
Hiver	2137	2172	13950	593580	395170	<b>1007000</b>
<b>Flux annuel (kg N/an)</b>	<b>6 320</b>	<b>4 196</b>	<b>30 781</b>	<b>1 237 690</b>	<b>852 640</b>	<b>2 131 600</b>

<b>Flux terrestres de Phosphore (kg P/saison)</b>						
	Traou Du	Kerbiguet	Camarel	Trieux	Leff	<b>Somme</b>
Printemps	23	5	88	945	746	<b>1807</b>
Été	40	7	51	833	689	<b>1620</b>
Automne	43	14	311	3042	3334	<b>6744</b>
Hiver	31	15	340	3722	3057	<b>7166</b>
<b>Flux annuel (kg P/an)</b>	<b>136</b>	<b>41</b>	<b>790</b>	<b>8 542</b>	<b>7 827</b>	<b>17 336</b>

Les flux benthiques de N sont du même ordre de grandeur que ceux qui proviennent directement du Traou Du et du Kerbiguet. Les flux issus du Camarel sont cinq fois plus élevés. Ceux issus du Leff et du Trieux sont deux à trois ordres de grandeurs supérieurs (12, 13, Figure 38). Les flux terrestres de

phosphate représentent au total près de 17 tonnes, soit près de 25 fois les flux sédimentaires. Les flux terrestres sont très supérieurs aux flux sédimentaires de la vasière du Lédano pour deux raisons. Premièrement, les bassins versants en amont de la vasière représentent près de 800 km<sup>2</sup>, alors que la superficie de la vasière n'est que de 1,5 km<sup>2</sup>. Deuxièmement, les flux sédimentaires sont issus de la minéralisation de la matière organique accumulée dans le sédiment. La fraction la plus facilement dégradée de l'azote et du phosphore organique provient de la matière organique autochtone. Celle qui s'accumule dans le Lédano a capté une fraction petite de N et P présente dans la colonne d'eau. Ainsi, lors de la minéralisation de la matière organique, les sédiments restituent cette fraction de N et P provenant initialement du bassin versant. Ils n'en restituent pas plus. En d'autres termes, les sédiments recyclent du N et du P, mais ne sont pas une source nouvelle. La fraction du flux issu de la minéralisation de la matière organique terrigène constitue une source nouvelle, mais probablement pas plus ici que dans les sites non impactés par les marées vertes.

Tableau 13. Bilan annuel des flux d'azote et de phosphore à l'échelle de la vasière du Ledano, avec les valeurs saisonnières pour chaque flux étudié

		Synthèse des flux à l'échelle de l'estran du Lédano					
		Printemps (kg/saison)	Été (kg/saison)	Automne (kg/saison)	Hiver (kg/saison)	Annuel (tonnes N/an ou P /an)	
Flux benthique	N	462	1344	1505	-6842	-3,53	
	P	18	197	31	41	0,29	
Pompe tidale	N	1855	919	3640	4688	11,1	
	P	115	41	146	56	0,36	
<b>Flux sédimentaires totaux</b>	<b>N</b>	<b>2317</b>	<b>2263</b>	<b>5145</b>	<b>-2154</b>	<b>7,57</b>	
	<b>P</b>	<b>133</b>	<b>238</b>	<b>177</b>	<b>97</b>	<b>0,65</b>	
<b>Flux terrigènes (rivières)</b>	<b>N</b>	<b>214300</b>	<b>141600</b>	<b>768700</b>	<b>1007000</b>	<b>2132</b>	
	<b>P</b>	<b>1807</b>	<b>1620</b>	<b>6744</b>	<b>7166</b>	<b>17,3</b>	

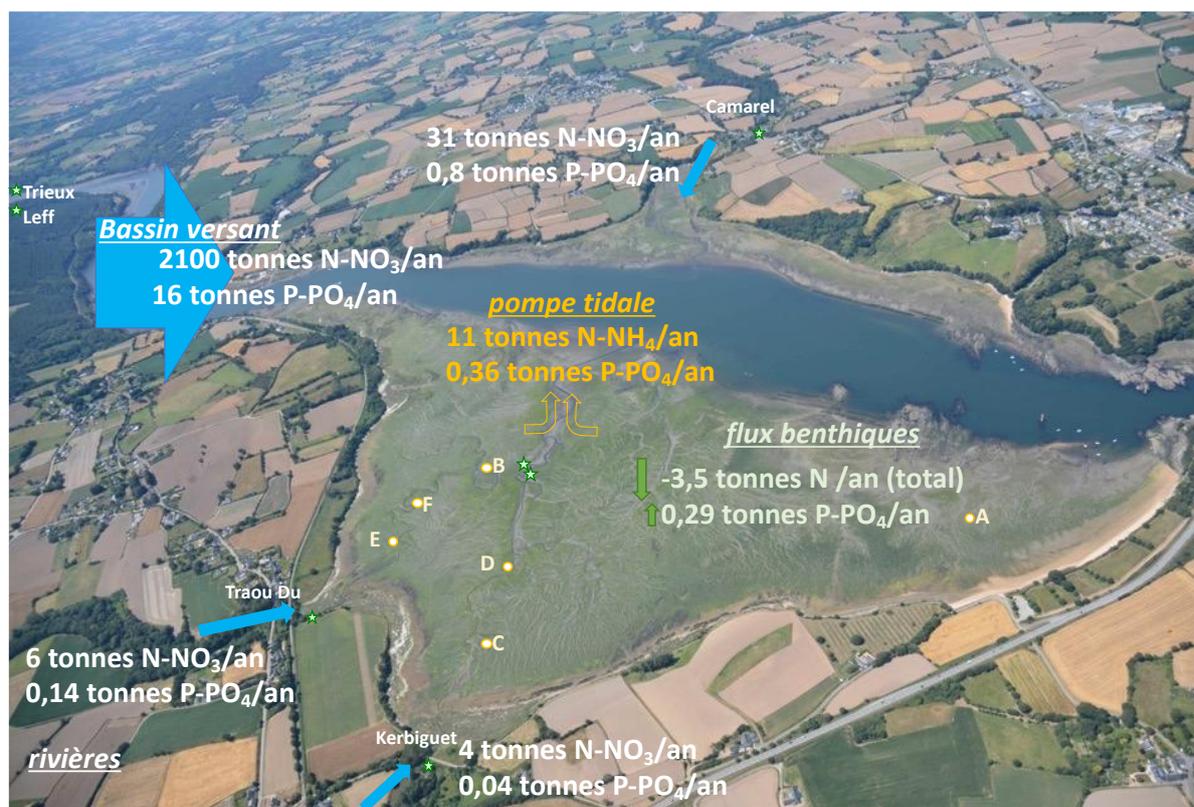


Figure 38 : Bilan annuel des flux d'azote et de phosphore à l'échelle de la vasière du Ledano

## 2. Site sableux de Lancieux

### Caractéristiques physico-chimiques du sédiment

Les mesures de granulométrie et de teneur en carbone organique total montrent que les sédiments de l'estran de la baie de Lancieux sont **de type sableux, avec une teneur faible en matière organique**. La médiane des tailles des grains (D50) est de 172  $\mu\text{m}$  et la porosité est comprise entre 40 % et 50 %, ce qui est caractéristique des sédiments sableux. La teneur en COT est comprise entre 0,1 et 0,4 % (Figure 39), quelle que soit la saison et la station étudiées. Cette teneur en carbone organique particulière est faible comparativement à la moyenne du sédiment de la vasière du Ledano (0,5-4 %). La concentration moyenne en carbone total est comprise entre 5 et 6 % de la masse du sédiment sec, ce qui signifie que ce sédiment contient près de 40 % de carbonate de calcium.

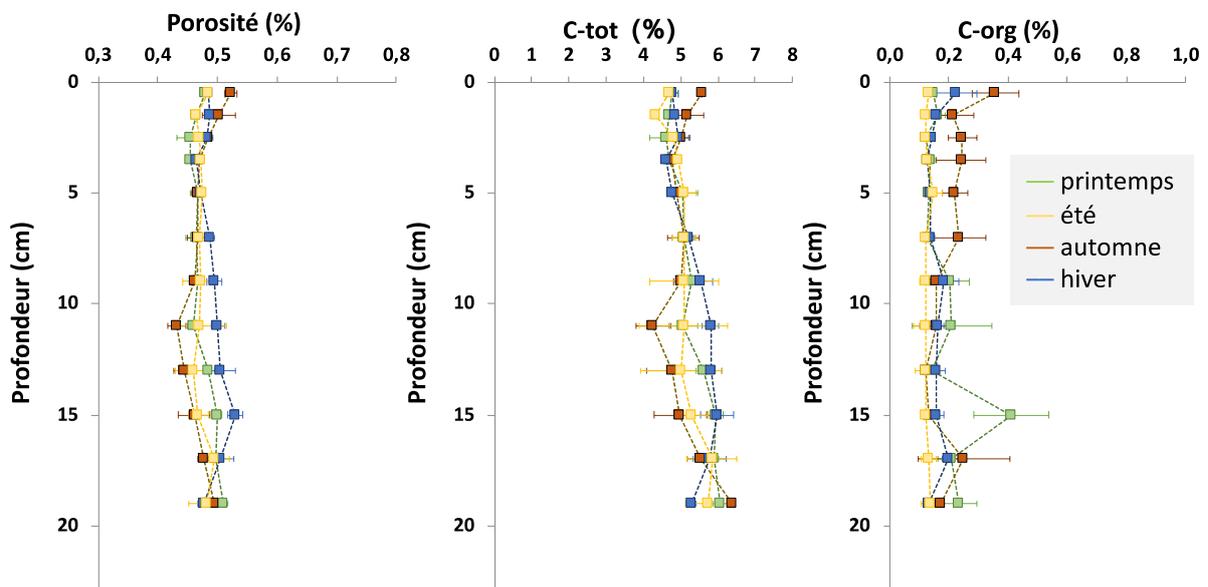


Figure 39 : Profils verticaux de porosité, carbone organique total (C-org) et carbone total : exemple de la station en fond de baie de Lancieux. Les barres d'erreur correspondent à l'écart à la moyenne des trois répliqués de carotte pour chaque saison.

Ces sédiments sont donc **perméables**, ce qui rend impossible la réalisation de profils par microélectrodes et d'incubations de carottes sédimentaires. Toutefois, grâce à une technique innovante développée au laboratoire EPOC, il nous a été possible de prélever des carottes sédimentaires afin de les découper en tranches centimétriques pour la récupération d'eaux interstitielles.

La couleur des sédiments et les profils des concentrations en éléments dissous dans les eaux interstitielles montrent que le front redox (i.e. la « frontière » entre la zone oxygène et anoxique du sédiment) est situé à environ 2-3 cm de profondeur. En effet, les sédiments sableux ne sont pas affectés uniquement par des flux diffusifs : **leur perméabilité permet l'existence de flux advectifs, liés à la circulation de l'eau de surface oxygénée entre les grains de sable**. Les premiers centimètres des sédiments sableux de la baie de Lancieux sont donc affectés par la recirculation de l'eau de mer de surface, essentiellement induite par l'action des vagues. **Cela se traduit par des profils de concentration constants dans les premiers centimètres, puis des concentrations variant avec les processus de minéralisation de la matière organique plus en profondeur** (Figure 40).

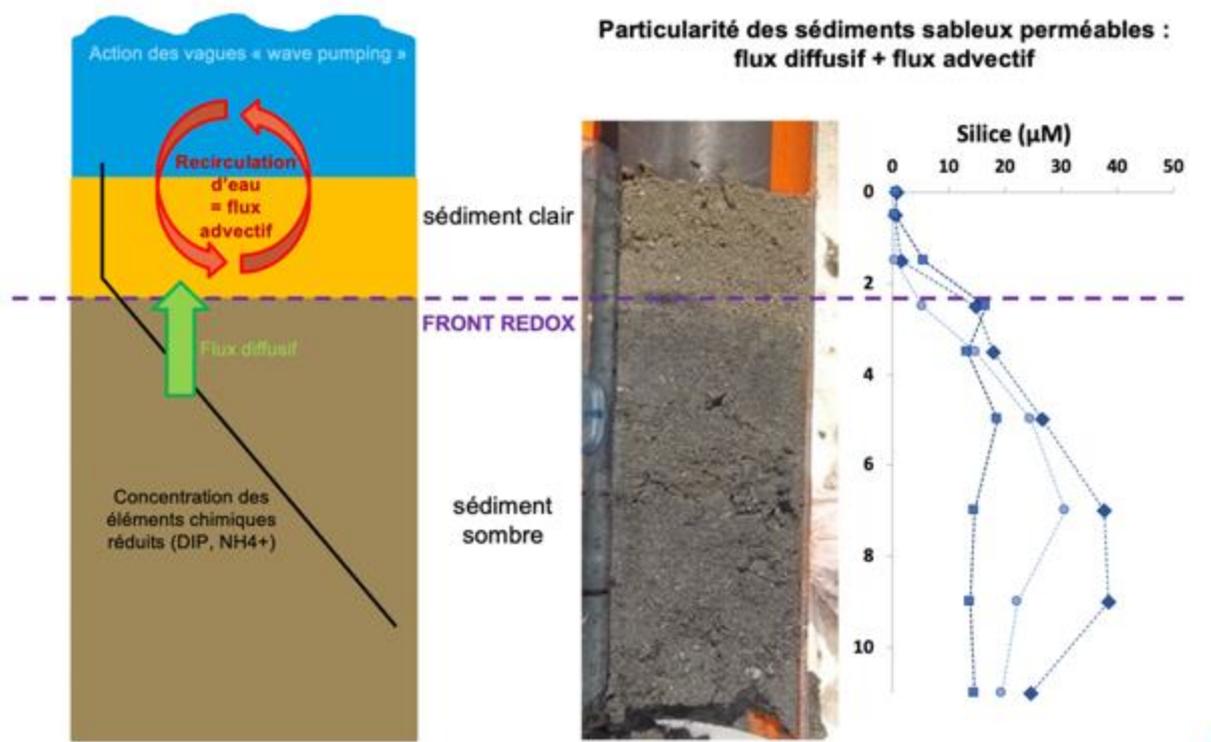


Figure 40 : Fonctionnement biogéochimiques des sédiments sableux, avec l'existence de flux advectifs dans les premiers centimètres et de flux diffusifs au niveau du front redox. La rupture de pente dans les profils de silice dissoute est un bon marqueur de la limite des eaux porales affectées par la recirculation d'eau de mer induite par les vagues

Tout comme sur la vasière du Ledano, les profils verticaux de nitrate et d'ammonium révèlent l'existence de processus de dénitrification et de production d'ammonium dans les sédiments (Figure 41). Les concentrations en ammonium restent toutefois faibles par rapport au Lédano, avec des valeurs qui ne dépassent pas 150  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En hiver, on observe pour toutes les stations un pic de nitrate sous l'interface eau-sédiment. Un tel pic fait que le gradient de concentration à l'interface crée un flux benthique de nitrate du sédiment vers la colonne d'eau à cette saison. La production de nitrate est due à la nitrification de l'ammonium qui diffuse vers la surface et qui traverse une zone enrichie en oxygène dissous dans les premiers cm de sédiment. Les autres composés biogéniques montrent des profils relativement rectilignes qui suggèrent que les processus anaérobies de dégradation de la matière organique sont peu intenses.

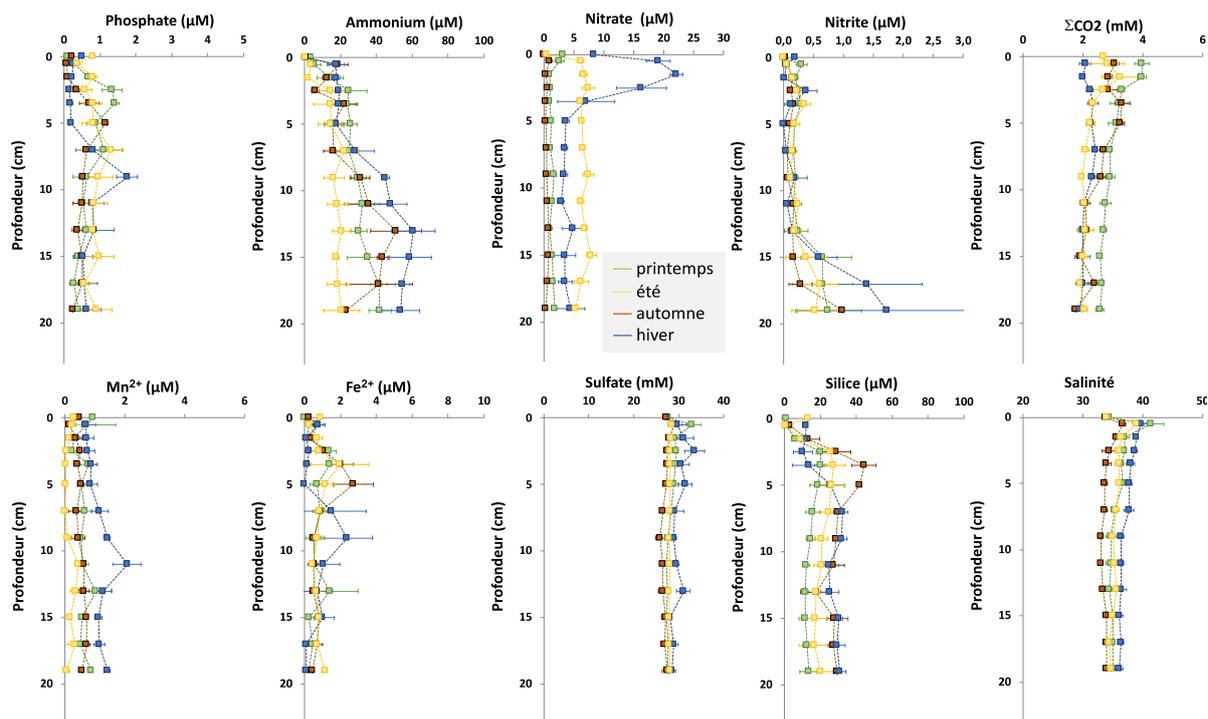


Figure 41 : Profils verticaux de composés biogéochimiques mesurés aux quatre saisons, en micromoles par litre (millimoles/L pour  $\Sigma\text{CO}_2$  et le sulfate) : exemple de la station en fond de baie de Lancieux. Les barres d'erreur correspondent à l'écart à la moyenne des trois répliquats de carotte pour chaque saison. L'étude des processus et les calculs de flux diffusifs sont déduits de ces profils. Les profils des autres stations sont en annexe.

## Flux sédimentaires N et P saisonniers et annuels, extrapolés à l'ensemble de l'éstran sableux

### Les flux benthiques

Tout comme sur la vasière du Ledano, c'est l'intensité de chaque processus qui définit le rôle « source » ou « puits » d'azote du sédiment par rapport à la colonne d'eau. Dans la baie de Lancieux, la production d'ammonium est supérieure à la dénitrification à toutes les saisons : le flux benthique correspond donc à un apport d'azote pour la colonne d'eau (Tableau 14). En hiver, on note également une part importante de nitrification qui induit un flux de N sous forme de nitrate vers la colonne d'eau. Les valeurs sont beaucoup plus petites que celles mesurées aux mêmes périodes dans les sédiments vaseux du Lédano. Ainsi, **les flux d'ammonium moyens sont proches de  $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  pour le Lédano et  $0,04 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  dans la baie de Lancieux, soit 25 fois moins.**

**Extrapolés à l'échelle de la baie ( $6 \text{ km}^2$ ), les flux calculés sur les 8 carottes sédimentaires étudiées à chaque saison correspondent à une source annuelle d'environ  $1430 \text{ kg}$  d'azote et  $40 \text{ kg}$  de phosphore (Tableau 14 et Figure 42).**

Tableau 14. Flux benthiques moyens saisonniers de la baie de Lancieux exprimés en  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , en  $\text{mg.m}^2\text{h}^{-1}$  et en kg. Saison<sup>1</sup> à l'échelle de la baie.

Flux ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )						
	$\text{PO}_4^{3-}$	Si	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$	$\text{NH}_4^+$	Bilan N
Printemps	0,02	0,70	-0,16	0,02	0,84	0,69
Eté	0,07	1,68	-0,31	-0,02	3,12	2,78
Automne	0,05	1,15	-0,20	0,03	5,83	5,66
Hiver	0,02	0,64	2,99	0,02	1,82	4,83

Flux ( $\text{mg P, Si ou N m}^{-2}\text{h}^{-1}$ )						
	$\text{PO}_4^{3-}$	Si	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$	$\text{NH}_4^+$	Bilan N
Printemps	0,001	0,020	-0,002	0,000	0,012	0,010
Eté	0,002	0,047	-0,004	0,000	0,044	0,039
Automne	0,002	0,032	-0,003	0,000	0,082	0,079
Hiver	0,001	0,018	0,042	0,000	0,025	0,068

Flux saisonnier sur l'estran de 6 $\text{km}^2$ (kg)						
	P- $\text{PO}_4^{3-}$	Si	N-Nitrate	N-Nitrite	N-Ammonium	Bilan N
Printemps	5	129	-15	2	73	60
Eté	19	392	-34	-2	282	246
Automne	14	237	-24	4	614	594
Hiver	3	137	326	2	205	532
<b>Flux annuel</b>	<b>41</b>	<b>895</b>	<b>253</b>	<b>5</b>	<b>1173</b>	<b>1431</b>

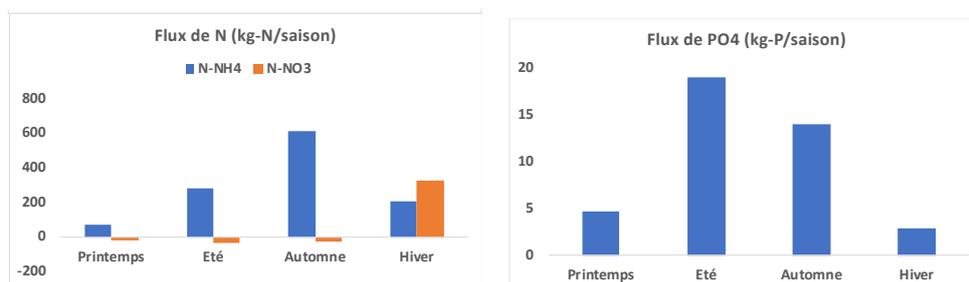


Figure 42 : Flux benthiques annuels d'azote (N) et de phosphore (P) pour les sédiments de la baie de Lancieux.

### Les flux tidaux

**A ces flux benthiques ayant lieu à marée haute s'ajoutent les flux liés à la pompe tidale.** En effet, une partie des eaux interstitielles s'exfiltre du sédiment à marée basse, formant des chenaux intertidaux. Le principal chenal drainant l'estran est également connecté aux deux rivières se jetant dans la baie (Drouet et Flouabalay). Les concentrations en nutriments et les valeurs de salinité mesurées dans ce chenal principal montrent que les paramètres azotés et du phosphate ne suivent pas la droite de dilution entre l'eau de la rivière et l'eau de mer en raison d'un ajout d'azote et de phosphore par les eaux porales issus du sédiment (Figure 43). Pour les quatre saisons, l'ammonium ne suit pas un profil conservatif de dilution et on note une addition d'ammonium. Les phosphates sont ajoutés aux eaux du chenal, sauf en hiver où le profil montre une légère soustraction. En hiver on note aussi les concentrations en phosphate les plus faibles dans les eaux interstitielles sous la surface des sédiments. Les nitrates sont conservatifs, sauf en hiver où l'on note un ajout significatif. L'hiver est aussi la période de l'année où les concentrations en nitrate sont les plus élevées dans les eaux interstitielles des premiers cm de sédiment (Figure 39), en raison de la nitrification de l'ammonium. L'exfiltration à

marée basse des eaux interstitielles de ces sédiments perméables explique les apports de N et P dans l'eau des chenaux.

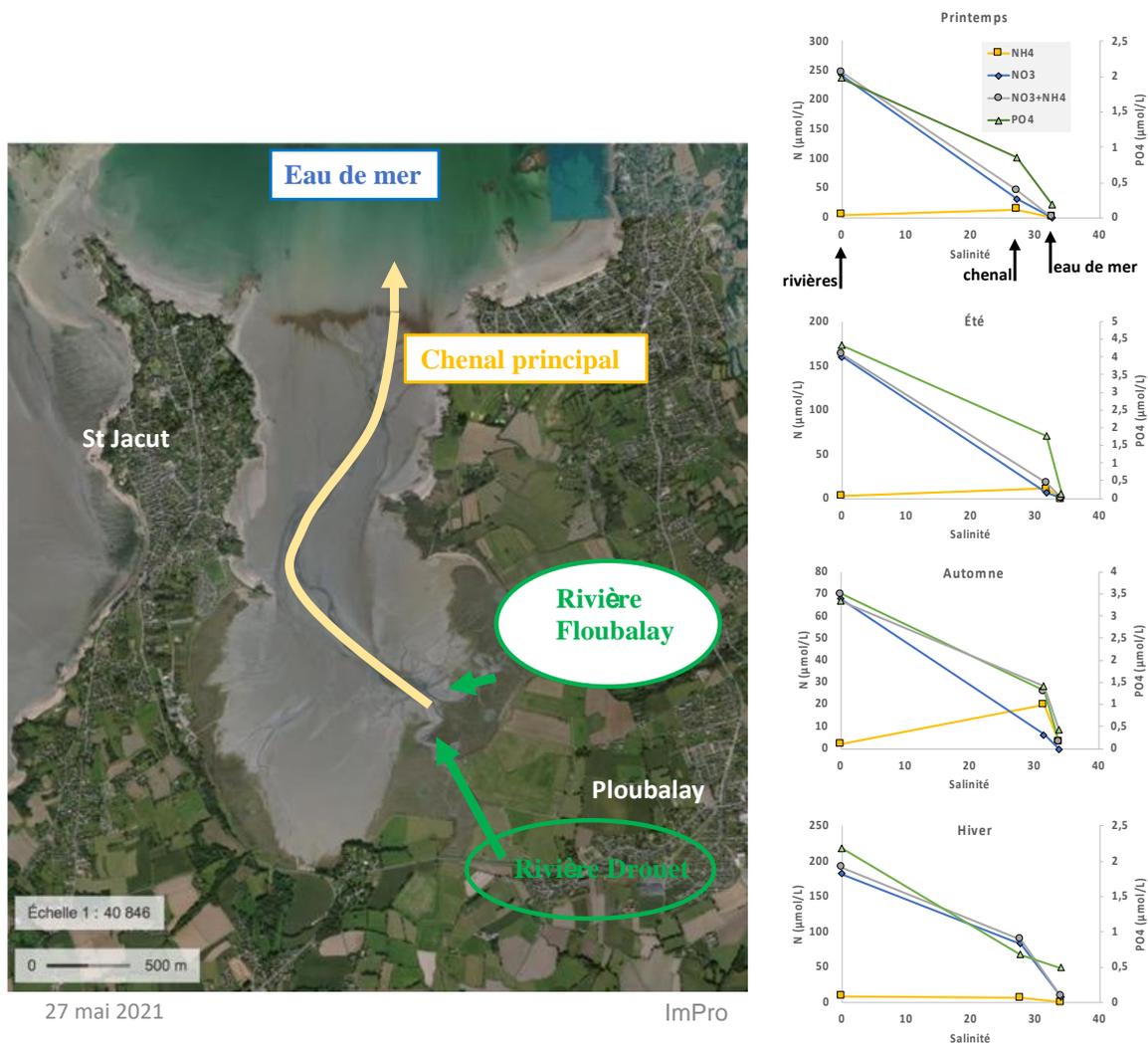


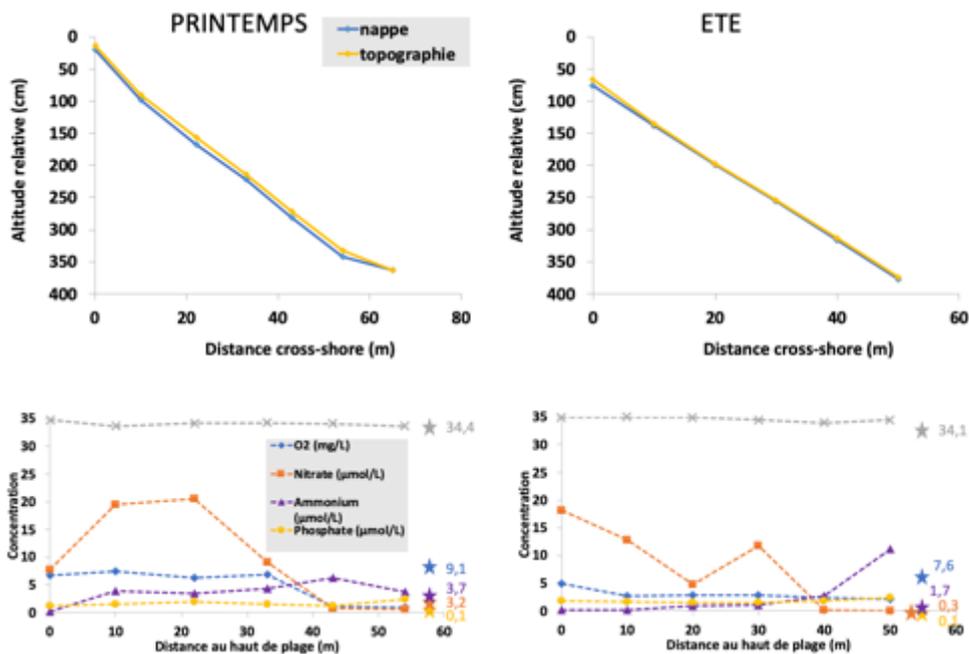
Figure 43 : Concentrations en azote et phosphate obtenues le long du continuum rivière – eau de mer et dans le chenal principal de la baie de Lancieux aux quatre saisons

Ces eaux interstitielles enrichies en N et en P proviennent majoritairement du fond sableux composant la baie, mais aussi, dans un moindre volume, des sédiments sableux des plages situées sur le bord de la baie. Dans ces zones souvent pentues, de l'eau de mer de surface s'infiltré dans le sable en haut de plage lors de chaque marée montante, tandis que l'eau interstitielle circule petit à petit du haut de plage vers le bas de plage au gré des gradients hydrauliques liés aux marées successives puis finit par s'exfiltrer en bas de plage lors d'une marée basse. Les eaux qui s'exfiltrerent en bas de plage à marée basse sont donc de l'eau de mer de surface transformée par les processus benthiques, éventuellement mélangée avec de l'eau douce issue du continent via des connexions souterraines (Charbonnier et al., 2013 ; Anschutz et al., 2016).

Nous avons étudié les eaux interstitielles d'une de ces plages de la baie de Lancieux, située à la pointe du Buglais, proche de la sortie de la baie (Figure 27).

Les données obtenues montrent que les eaux interstitielles de la plage du Buglais ont des salinités proches de celle de l'eau de mer de surface au printemps et en été, tandis qu'elles sont mélangées à de l'eau douce en automne et en hiver (salinités inférieures à celle de l'eau de mer). Dans les deux situations, les valeurs en oxygène dissous des eaux interstitielles sont toujours inférieures à celles de

l'eau de mer (Figure 44), révélant l'existence de processus de respiration aérobie dans ces sédiments. Les teneurs en oxygène diminuent du haut de plage vers le bas de plage : les eaux sont affectées par les processus de respiration aérobie au cours de leur circulation dans le sédiment, et un enrichissement en azote inorganique dissous est également visible, avec une augmentation des concentrations en nitrate dans la moitié haute de la plage. Les concentrations en nitrate diminuent ensuite dans la partie basse de la plage : le nitrate est soit utilisé par le microphytobenthos (observé à chacune de nos 4 missions) ou les algues échouées sur l'estran et/ou il est utilisé comme oxydant pour la minéralisation de la matière organique dans les sédiments très pauvres en oxygène du bas de plage (saturation en  $O_2$  proche ou inférieure à 20%). Dans cette zone de l'estran, une augmentation des composés réduits (ammonium, phosphate) est en effet observée (Figure 44).



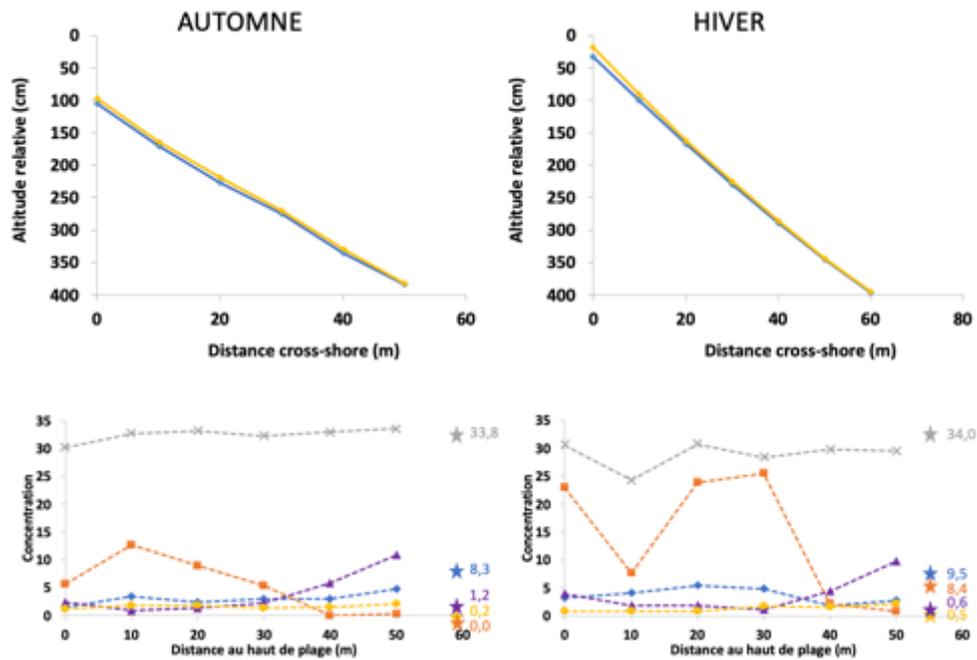


Figure 44 : Photo de la plage du Buglais (Lancieux). Profils topographiques et valeurs de salinité, teneur en oxygène dissous (en  $\text{mg L}^{-1}$ ), concentration en nitrate, ammonium et phosphate (en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) dans les eaux interstitielles (courbes) et l'eau de mer de surface (étoiles) au niveau de la plage du Buglais, pour les quatre saisons étudiées.

Nous avons réalisé sur cette plage des profils topographiques à l'aide d'un niveau optique afin de déterminer le volume d'eau qui s'exfiltre à chaque marée basse. La nappe d'eau interstitielle est proche de l'interface air/sédiment à marée basse, à une profondeur de 1 à 15 cm (Figure 44). Il existe donc un biseau de sédiment en surface qui devient insaturé en eau à chaque jusant en raison de l'exfiltration des eaux. L'épaisseur de la zone insaturée en eau est plus faible que celle mesurée sur les plages océanes de la Gironde où le sable de l'estran s'assèche sur plusieurs décimètres à chaque marée basse (Charbonnier et al., 2013). Ceci signifie que le sédiment de la plage du Buglais est moins perméable. Ces eaux d'exfiltration rejoignent les chenaux intertidaux drainant la baie à marée basse, et leur contribution est prise en compte dans le bilan réalisé à partir des mesures dans ces chenaux.

Les valeurs de flux calculés à partir des profils de mélange dans les chenaux intertidaux montrent des **flux annuels de N et de P de 3824 kg et de 383 kg respectivement**. Les flux de phosphate sont les plus élevés en été, alors que les flux d'azote sont les plus forts en automne et hiver (Tableau 15).

Tableau 15. Flux tidaux moyens saisonniers de la baie de Lancieux exprimés en kg par saison.

(kg/saison)	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	<b>Bilan N</b>
Printemps	25	393		393
Eté	233	810		810
Automne	133	1270		1270
Hiver	-8	120	1231	1351
<b>Flux tidal annuel (kg/an)</b>	<b>383</b>			<b>3824</b>

**Une grande part de l'apport sédimentaire de phosphore se fait par la pompe tidale, avec un flux maximal pendant l'été.** Les apports sédimentaires d'azote sont plus équilibrés entre flux à l'interface redox du sédiment et pompe tidale, avec toutefois une prédominance des flux liés à la pompe tidale.

## Bilan et comparaison des flux sédimentaires avec les flux terrigènes pour le site sableux de la baie de Lancieux

Tout comme pour la vasière du Ledano, nous avons comparé les flux issus du sédiment aux flux issus du bassin versant des rivières se jetant dans la baie.

Deux petites rivières se jettent dans la baie de Lancieux, le Drouet et le Floubalay, ayant des bassins versants respectifs de 28,2 km<sup>2</sup> et 19,5 km<sup>2</sup> (estimation sur le site de Geoportail). Ne disposant pas de suivi de débit pour ces deux rivières, nous avons recalculé leurs débits à partir de ceux du cours d'eau voisin, le Frémur (Côtes d'Armor, bassin versant de 37,5 km<sup>2</sup>), pour lequel existe une station de mesure de débit. A partir des débits reconstitués et des données de concentrations en nutriments disponibles sur Naïades et les données acquises au cours d'IMPRO, nous avons calculé les flux en azote et phosphore issus de ces deux rivières. **Les flux annuels terrigènes sont ainsi évalués à 53 tonnes d'azote et 1,3 tonne de phosphore** (Figure 45). Les deux tiers de ces flux proviennent du Drouet. **Les rivières restent le flux majeur d'azote à l'échelle annuelle. L'apport par les sédiments est faible mais proportionnellement dominant en été quand les cours d'eau sont en étiage.** Les sédiments sableux de la baie sont une source de phosphore proportionnellement importante, avec un apport d'environ 0,4 tonne par an, essentiellement lié au flux estival de la pompe tidale.

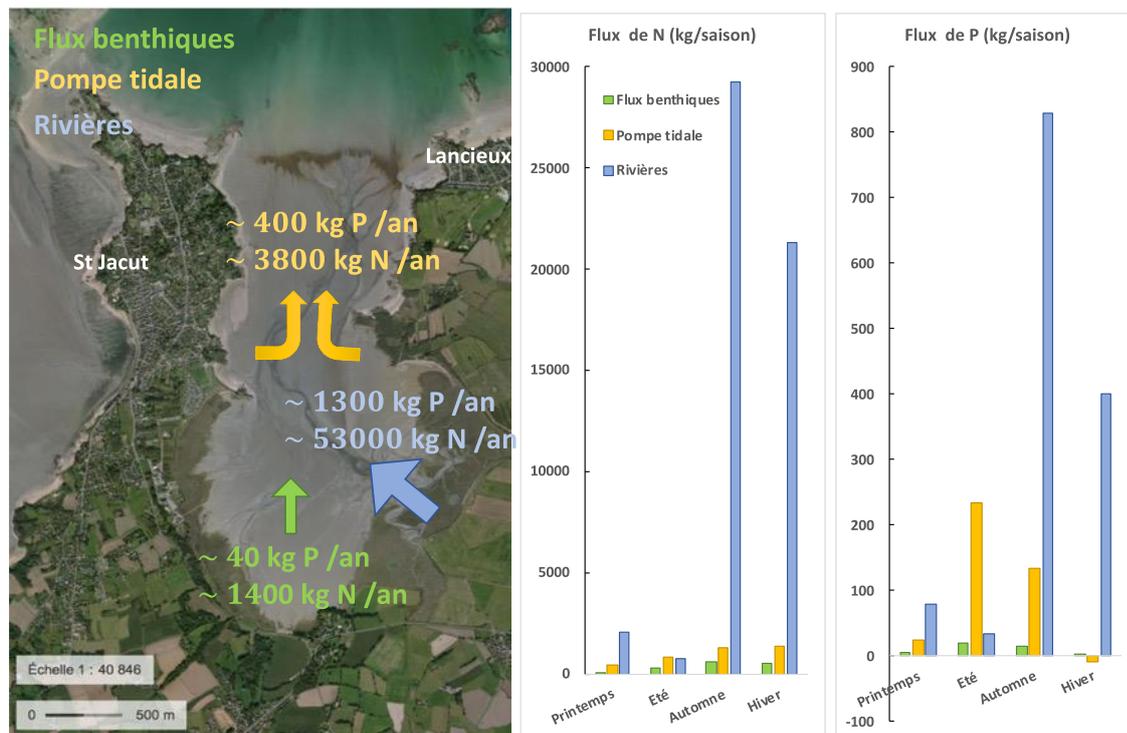


Figure 45 : Estimation des flux annuels d'azote et de phosphore arrivant à la baie de Lancieux (flux benthiques, flux liés à la pompe tidale et flux issus du bassin versant). Le détail des flux saisonniers est donné dans le tableau ci-après.

Tableau 16. Synthèse des flux saisonniers d'azote et de phosphore

Synthèse des flux à l'échelle de l'estran de Lancieux						
		Printemps (kg/saison)	Eté (kg/saison)	Automne (kg/saison)	Hiver (kg/saison)	Annuel (tonnes N ou P /an)
Flux benthiques	N	60	246	594	532	1,4
	P	5	19	14	3	0,04
Pompe tidale	N	393	810	1270	1351	3,8
	P	25	233	133	-8	0,38
<b>Flux sédimentaires totaux</b>	<b>N</b>	<b>453</b>	<b>1056</b>	<b>1864</b>	<b>1883</b>	<b>5,25</b>
	<b>P</b>	<b>30</b>	<b>252</b>	<b>147</b>	<b>-5</b>	<b>0,42</b>
<b>Flux terrigènes (rivières)</b>	<b>N</b>	<b>2066</b>	<b>750</b>	<b>29230</b>	<b>21326</b>	<b>53</b>
	<b>P</b>	<b>78</b>	<b>35</b>	<b>828</b>	<b>400</b>	<b>1,34</b>

## Synthèse

Les deux sites d'étude montrent que les sédiments jouent un rôle dans le cycle de l'azote et du phosphore via les processus de minéralisation de la matière organique qui s'y déroulent. Les processus mis en évidence lors de nos mesures sont la dénitrification et la production d'ammonium et de phosphate au sein des sédiments, qui se traduisent par des flux en azote et en phosphore vers la colonne d'eau via **deux mécanismes** :

- (1) la diffusion à l'interface eau-sédiment lors de la marée haute, complétée par des flux liés à l'activité biologique et/ou à l'action des vagues (sédiments sableux uniquement).
- (2) l'exfiltration d'eaux interstitielles à marée basse via le mécanisme de pompe tidale

Ces processus sont présents quelle que soit la nature du sédiment (vase ou sable) et aux quatre saisons. **Leur intensité varie d'un site à l'autre et d'une saison à l'autre, avec toutefois une prédominance des flux liés à la pompe tidale pour les deux sites.**

Les données obtenues sur la vasière du Ledano montrent que **les vases peuvent dénitrifier une quantité importante d'azote en hiver**, quand les eaux de surface sont riches en nitrate. Elles constituent toutefois une source d'azote à l'échelle annuelle en raison d'un flux d'ammonium important lié à la pompe tidale. **En valeur absolue, ces flux d'azote issus du sédiment sont du même ordre de grandeur que les flux issus de petites rivières (Traou Du et Kerbiguet par exemple), mais restent très faibles comparés aux apports d'affluents plus importants tels que le Leff et le Trieux.**

Contrairement à la vasière du Ledano, **les flux issus du sédiment de la baie de Lancieux** et ceux issus de son bassin versant présentent à certaines saisons des valeurs du même ordre de grandeur. Ceci est essentiellement dû au fait que le bassin versant des rivières qui arrivent dans la baie de Lancieux est 15 fois moins étendu que le bassin versant en amont de l'estuaire du Trieux. La surface sédimentaire de la baie de Lancieux est quatre fois plus étendue que la vasière du Ledano. **Ainsi, le rapport entre la surface du bassin versant et celle des sédiments intertidaux est 60 fois plus petit à Lancieux qu'au Ledano. Les sédiments ont donc proportionnellement un rôle plus important dans le bilan de matière de la baie de Lancieux.**

Un km<sup>2</sup> de vasière du Ledano correspond à un export net de 5 tonnes d'azote tandis que la même surface de sédiment sableux de la baie de Lancieux génère un flux annuel de 0,875 tonne d'azote. Parallèlement, 1 km<sup>2</sup> de bassin versant du Trieux apporte 2,6 tonnes d'azote sous forme de nitrate.

	Flux d'azote spécifique annuel (kg N/an/km <sup>2</sup> )		Flux d'azote total annuel (kg N/an)	
	Sédimentaires (estran)	Terrigènes (rivières)	Sédimentaires (estran)	Terrigènes (rivières)
<b>Lédano</b>	5000	2600	7570 (pour 1,51 km <sup>2</sup> )	2132000 (pour 800 km <sup>2</sup> )
<b>Lancieux</b>	875	1100	5256 (pour 6 km <sup>2</sup> )	53372 (pour 47,7 km <sup>2</sup> )

En considérant que l'ordre de grandeur des valeurs de flux peut être transposé à d'autres sites côtiers bretons, **l'importance relative des flux sédimentaires dépend donc de la morphologie de chaque baie/vasière, et notamment le rapport de surface entre estran et bassin versant.**

### Extrapolation des calculs de flux sédimentaires à d'autres vasières

Les flux sédimentaires d'ammonium et de phosphate ont été mesurés au printemps dans de nombreuses baies bretonnes (Axe 1). Ces données permettent d'extrapoler les flux mesurés au Lédano aux autres vasières en prenant en compte la surface de chaque vasière, le rapport des flux printaniers entre les vasières et le rapport des flux entre les saisons. **Il s'agit d'une extrapolation qui permet d'obtenir un ordre de grandeur de l'importance que peuvent jouer les vasières dans les flux d'azote, mais qui ne remplace pas des études de terrain qui prendraient en compte la diversité des milieux.** Les données de l'Axe 1 permettent toutefois de faire cet exercice d'extrapolation.

Nous avons par exemple extrapolé les données obtenues sur la vasière du Lédano à la vasière de Pont l'Abbé (Finistère), qui présente des vases similaires au Lédano en termes de granulométrie mais un rapport « surface de bassin versant / surface d'estran » beaucoup plus petit. Les vases de Pont l'Abbé sont plus riches en carbone organique total (3,5 % en moyenne) que celle du Lédano (1,8 % en moyenne). Ceci explique probablement pourquoi les flux d'ammonium mesurés au printemps à Pont l'Abbé (Axe 1) sont supérieurs à ceux du Lédano d'un facteur de 1,76. Les flux d'azote extrapolés à Pont l'Abbé qui prennent en compte ce facteur montrent une importance relative des flux sédimentaires en été : à cette saison, les sédiments apportent environ 13 tonnes d'azote à la colonne d'eau, contre 23 tonnes d'azote issues du bassin versant (Figure 46). **Si les flux printaniers d'azote à l'origine du développement des algues vertes restent majoritairement issus des bassins versants, l'importance relative des flux benthiques en été peut jouer un rôle dans le maintien de la biomasse algale, en « prenant le relais » des rivières pour les apports en azote et en phosphore.**

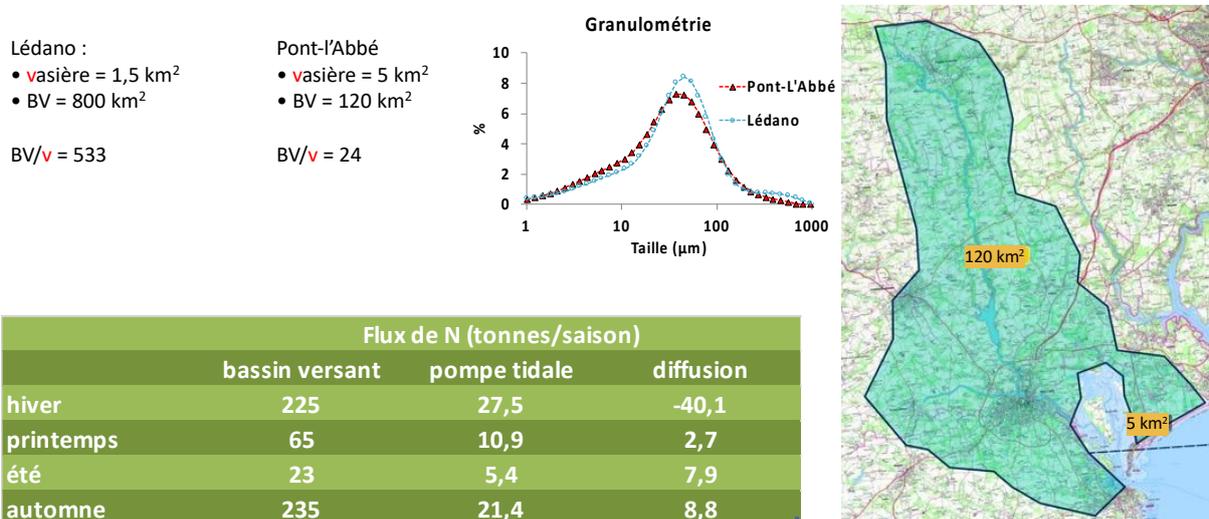


Figure 46: Extrapolation des flux d'azote pour une autre vasière bretonne (Pont l'Abbé) à partir des données obtenues sur la vasière du Lédano

Un exercice similaire à celui que nous avons mené pour la rivière Pont-l'Abbé peut être fait pour toutes les embouchures bretonnes qui débouchent sur des vasières. Cela nécessite de croiser les résultats de l'axe 1 qui permettent de comparer les caractéristiques des sédiments des vasières avec celles du Lédano. Ceci nécessite également de quantifier les surfaces des vasières et les flux d'azote des bassins versants. Nous avons tenté de réaliser cet exercice sur une trentaine de cours d'eau dont les concentrations en nitrate sont accessibles grâce à la banque de données « Naïades.eaufrance ». Les flux terrigènes de nitrate ont été calculés à partir de la banque de données de débit

« Hydro.eaufrance ». Les surfaces des vasières ont été estimées à partir des aires redessinées sur des cartes Géoportail. Nous avons appliqué un flux benthique d'azote de 5 t/km<sup>2</sup> de vasière, qui est la valeur déduite de nos travaux sur le Lédano, et nous avons appliqué le rapport des flux entre les vasières qui ont été mesurées dans l'axe 1. Pour les vasières qui n'ont pas été étudiées dans l'axe 1, nous avons extrapolé directement les valeurs du Lédano. Les calculs de flux sédimentaire ont ensuite été comparés aux flux issus des bassins versants (Tableau 17). Les valeurs ci-dessous nécessiteraient un contrôle sur le terrain de la superficie des vasières et la nature des sédiments. Une première approche montre que les vasières fournissent un faible pourcentage de l'azote qui arrive aux embouchures par rapport aux bassins versants. Toutefois, certaines vasières peuvent contribuer à plus de 10 % des flux d'azote, en particulier quand la superficie des vasières est proportionnellement importante.

Tableau 17. Extrapolation des données de flux de N du Lédano (Trieux) à d'autres vasières bretonnes et comparaison avec les flux des bassins versants. En rouge, les secteurs étudiés dans l'axe 1 d'IMPRO.

Id	Surf. BV (km <sup>2</sup> )	Surf. Vasière (km <sup>2</sup> )	Flux N du BV (TN/an)	Flux N spécifique (TN/an/km <sup>2</sup> )	Flux vasière	% de flux de N de la vasière par rapport au flux du BV
	Mesurée via géoportail				Flux N (TN/an)	
BV de la Rance	930	1,4	2366	2,5	8,2	0,3
BV du Frémur	54,5	0,6	27	0,5	3,0	11,2
BV de la Fresnaye (Frémur)	94	1,2	158	1,7	6,0	3,8
BV de l'Urne	122	3,6	334	2,7	17,9	5,4
Bv du Quinic	49	4,4	140	2,9	21,9	15,6
<b>BV du Trieux</b>	<b>875</b>	<b>1,2</b>	<b>2469</b>	<b>2,8</b>	<b>7,5</b>	<b>0,3</b>
BV du Jaudy	410	6,3	1175	2,9	31,3	2,7
BV du Diben	19	0,3			1,7	
BV du Jarlot	322	4,9	1112	3,5	16,3	1,5
Bv de la Penzé	205	6,4	1118	5,5	21,3	1,9
BV de la Flèche	152	6,5	1035	6,8	48,1	4,6
BV du Quillimadec	90,5	2,0	570	6,3	9,9	1,7
BV de l'Aber Benoit	216	0,5	1246	5,8	2,3	0,2
BV de l'Elorn	355	4,7	1798	5,1	23,2	1,3
BV de la Mignonne	120	2,0	402	3,3	10,0	2,5
BV de l'Aulne	1797	2,2	6788	3,8	10,9	0,2
BV du Pont de l'Abbé	119	5,0	475	4,0	43,7	9,2
BV de l'Odet	710	1,5	3285	4,6	7,3	0,2
BV de l'Aven	210	0,5	1013	4,8	2,2	0,2
BV du Blavet	2126	6,9	7320	3,4	61,3	0,8
BV du Rau d'Étel	336	17,5			142,5	
BV du Pont er Rui	50	1,1			5,4	
BV d'Auray	361	5,9	1063	2,9	59,3	5,6
BV de la Marle (Vincin)	291	11,8	652	2,2	141,8	21,7
BV de la Penerf	112	6,0	299	2,7	29,8	10,0
BV de St Eloi	167	2,2			10,9	
BV de la Vilaine	10536	6,5	29129	2,8	32,3	0,1

Les données acquises sur les Axes 1 et 2 montrent que le sédiment des vasières peut être considéré comme une source de nutriments dans la colonne d'eau mais que cette source est très inférieure aux apports issus des bassins versants. Les proportions respectives de ces deux sources sont notamment contrôlées par le rapport entre les surfaces des bassins versants et des vasières. Dans ce contexte, des connaissances plus précises sur l'aptitude des algues à absorber de l'azote et du phosphore étaient nécessaires.

## Publications

Cet axe a fait l'objet d'un article dans des revues scientifiques à comité de lecture :

Anschutz & Charbonnier. A (Sampling pore water at a centimeter resolution in sandy permeable sediments of lakes, streams, and coastal zones, 2021., *Limnology and Oceanography Methods* 19, 96-114).

## AXE 3 : COMPLEMENT D'ETUDE SUR LES PROCESSUS D'ABSORPTION DES NUTRIMENTS PAR LES MACROALGUES OPPORTUNISTES DE TYPE ULVES EN ZONE INTERTIDALE <sup>6</sup>

---

### Rappel des objectifs

Dans un contexte de lutte contre les proliférations d'algues vertes dans les bassins versants bretons (disposition 10A2 sur SDAGE Loire Bretagne 2016-2021), et dans l'objectif d'appuyer les SAGEs (Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux) dans la mise en œuvre d'études d'identification de l'origine des apports en nutriments et notamment de la part issue du relargage sédimentaire, le CEVA propose depuis 2016 d'utiliser les macroalgues *Ulva* spp. pour déterminer la contribution sédimentaire à la biomasse produite sur les systèmes de vasière.

Pour ce faire, des expérimentations *in situ* (vasière du Lédano, estuaire du Trieux, Côtes d'Armor) et en laboratoire ont été conduites (CIMAV P3) de manière à évaluer l'impact du sédiment sur le taux de croissance et les contenus en azote et en phosphore des algues. **Les résultats obtenus de 2016 à 2018 montrent une corrélation entre la présence de sédiment et les quantités d'azote et de phosphates absorbées par les ulves sur certaines périodes de leur croissance.**

La connaissance plus précise des flux nécessite d'**avoir aussi en parallèle une connaissance plus fine sur l'aptitude des algues à absorber l'azote (N) et le phosphore (P)**. En complément des études menées dans le cadre du programme CIMAV P3, le CEVA a proposé d'ajouter, dans le cadre de l'Axe 3, un **volet biologique aux approches proposées dans les Axes 1 et 2** du programme IMPRO.

Cet Axe 3 a pour objectif de suivre et de mesurer l'évolution des processus d'absorption en nutriments (*i.e.* nitrates, ammonium et phosphates) par les ulves en période diurne / nocturne et en phase d'émersion / immersion artificielle pour simuler les conditions rencontrées sur l'estran (cycle des marées) et ainsi faire le lien entre les flux sédimentaires appréhendés dans les Axes 1 et 2 et leur utilisation par les ulves de manière globale. En effet, bien qu'il soit aujourd'hui bien établi que la lumière affecte l'absorption des nutriments chez les ulves, très peu de données sont disponibles sur l'absorption d'ions en phase nocturne. Or les résultats des Axes 1 et 2 fournissent des données acquises indépendamment du cycle jour / nuit et la part valorisée par les ulves en fonction de l'arrivée des flux en période diurne ou nocturne devra être pris en compte. De la même façon, alors que l'absorption de nutriments dans la colonne d'eau a été appréhendée par de nombreuses études, aucune à notre connaissance ne s'est intéressée au processus d'absorption à marée basse, lorsque les macroalgues et plus particulièrement les ulves, reposent sur l'estran pendant plusieurs heures parfois dans une fine lame d'eau.

La caractérisation de ces processus permettra de consolider le modèle biologique MARS3D-Ulves. Préalablement à l'implantation de ces nouvelles données au sein du modèle tridimensionnel, le CEVA propose de recourir à un modèle OD pour s'assurer que celui-ci reproduit correctement les processus mesurés en laboratoire. Le modèle OD représente en effet une étape importante pour valider à très petite échelle et dans des conditions environnementales maîtrisées, le bon fonctionnement de la biologie avant de procéder à son implantation à plus grande échelle sur un site d'étude. En outre, il présente l'avantage de pouvoir tester très rapidement différents jeux de paramètres à la différence du modèle complet dont les temps de calcul et de mise en œuvre opérationnelle deviennent prohibitifs pour ce type d'opération.

---

<sup>6</sup> Axe 3 développé par le CEVA

**Afin d'estimer plus précisément la contribution sédimentaire à la croissance de la biomasse algale, les objectifs de cet Axe 3 sont donc de :**

- Caractériser l'absorption en nutriments par les ulves en fonction du cycle de photopériode (**Action 1**)
- Caractériser l'absorption en nutriments par les ulves en fonction du cycle immersion/émersion imposé par la marée (**Action 2**).
- Calibrer et valider le modèle OD à partir des données nouvellement acquises par les expérimentations en conditions contrôlées (**Action 3**).

## Expérimentations d'écophysiologie (Actions 1 et 2)

### Objectifs

Bien que l'objectif soit, à terme, de conduire des expérimentations *in situ*, le CEVA a mené dans un premier temps des expérimentations en conditions contrôlées en laboratoire pour l'atteinte des objectifs des actions 1 et 2. Dans ces conditions, une ou plusieurs variables peuvent être manipulées et les effets sur un élément donné peuvent être comparés à une condition contrôle (témoin), à l'inverse des données obtenues en milieu naturel (conditionnées par de nombreuses variables environnementales non maîtrisables). Deux types d'expérimentations d'écophysiologie ont été mis en place afin d'étudier dans un premier temps l'impact de la photopériode sur l'absorption en nutriments par les ulves (**Action 1**) et dans un second temps l'impact des conditions d'immersion/émersion et de la présence/absence de sédiment sur ce processus (**Action 2**).

### Matériel et méthode

#### Tests préalables

##### *Définition de la méthode d'essorage et erreur de pesée*

Le protocole d'essorage a été préalablement mis en place au CEVA dans le cadre de programmes antérieurs (détails dans CIMAV P3 2018). Il consiste à essorer les algues à la centrifugeuse pendant trois minutes, en désagglomérant les thalles entre chaque minute. L'erreur sur la pesée associée à ce protocole a été établie sur *Ulva armoricana*, espèce majoritairement observée en baie de Saint-Brieuc et sur la vasière du Lédano.

Les algues ont été prélevées en baie de Saint-Brieuc le 06 février 2019. Une masse de 200 g d'*Ulva armoricana* a été triée et nettoyée avant d'être répartie dans plusieurs charlottes en petits lots (~20 g par lot). Les algues ont été ensuite essorées pendant 6 minutes en continu. À partir de cette biomasse essorée, dix lots de 18 g ont ensuite été préparés. Chaque lot a été inséré dans une charlotte fermée d'un élastique, puis immergé dans de l'eau de mer. Les lots d'ulves ont été essorés en suivant le protocole décrit plus-haut, puis pesés. Cette manipulation a été répétée 10 fois. L'erreur sur la pesée (n = 10) a été estimée à 2,0 % pour *Ulva armoricana*.

##### *Evaluation de l'effet de la dessiccation sur le matériel algal*

Des tests ont été effectués au préalable afin de suivre la résistance des algues à la dessiccation sur une période de 48 h. Les ulves (*Ulva armoricana*) ont été prélevées en baie de Saint-Brieuc le 06 février 2019. Après une phase de tri et de nettoyage, une biomasse algale de 48 g a été répartie dans quatre charlottes. Les algues ont été essorées suivant le protocole décrit précédemment. Quatre lots de 12 g

ont été préparés, puis chacun d'entre eux a été immergé dans un bac de 20 L rempli d'eau de mer. L'eau de mer de chaque bac a été siphonnée de manière à laisser une fine pellicule d'eau de mer au fond (simulation de la marée basse sur l'estran). Les bacs ont été placés dans un bassin thermostaté à 17°C et sous une intensité lumineuse de 100-150  $\mu\text{mol photons m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  avec un cycle J/N 16/8 (afin d'approcher au plus près des conditions d'incubation des expérimentations principales). Les quatre lots d'algues ont été laissés dans ces conditions pendant 48 h. À l'issue de cette période, les thalles des ulves n'ont montré aucun changement morphologique (e.g. blanchiment / fragmentation). Le point d'échantillonnage prévu à 48h a donc été maintenu pour l'expérimentation principale.

#### *Détermination de l'incertitude liée à l'analyse des quotas azotés et phosphorés*

L'erreur sur les contenus internes en composés azotés et phosphorés ainsi que le seuil de détection de la méthode a été établi sur 8 échantillons d'ulves à raison de 4 échantillons à T0 et 4 échantillons à T2h respectivement après enrichissement.

Les ulves ont été prélevées en baie de Saint-Brieuc le 21/05/2019. Après une phase de tri et de nettoyage, une biomasse algale de 100 g a été insérée dans deux bacs de 45 L remplis d'eau de mer et sous conditions contrôlées de température et de luminosité (17°C, 100  $\mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , cycle J/N 16/8) et enrichie en nutriments (50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en nitrates, 2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en ammonium et 1,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en phosphates). Les algues ont été acclimatées dans ces conditions pendant 4 jours avec un enrichissement du milieu en nutriments tous les deux jours.

Après cette phase d'acclimatation, les algues ont été essorées à la centrifugeuse selon le protocole établi plus haut. Quatre lots de 12 g ont été réalisés et rincés rapidement à l'eau distillée (pas plus de 10 secondes) avant d'être à nouveau essorés par pressage manuel et congelés. Ces quatre échantillons ont ensuite été lyophilisés puis envoyés à un laboratoire d'analyse (Upscience), certifié COFRAC et travaillant depuis plusieurs années sur les échantillons algaux du CEVA, qui, après une étape de broyage, réalise les analyses de contenus internes en azote (Dumas 1826) et en phosphore total (minéralisation par voie sèche et analyses ICP-AES).

En parallèle, 4 autres lots de 12 g ont été préparés et chacun incubés dans 1 bécher de 5 L dans les mêmes conditions nutritives que pour l'expérimentation principale (eau de mer filtrée enrichie à 150  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en nitrates, 2,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en ammonium et 1,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en phosphates). Les algues ont été incubées sous conditions contrôlées de température (17°C) et de luminosité (150  $\mu\text{mol photons m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) pendant 2h. À l'issue de ces deux heures d'incubation, chacun des lots a été prélevé, rincé rapidement à l'eau distillée (pas plus de 10 secondes), essoré par pressage manuel puis congelé. Ces quatre échantillons ont ensuite été lyophilisés pour l'analyse des quotas azotés et phosphorés au temps T2 (T+2heures). Les résultats des contenus cellulaires en azote et phosphore des ulves ont été représentés sur la Figure 47. L'erreur a été estimée à 6,0 % pour la mesure des quotas azotés et à 3,8 % pour la mesure des quotas phosphorés.

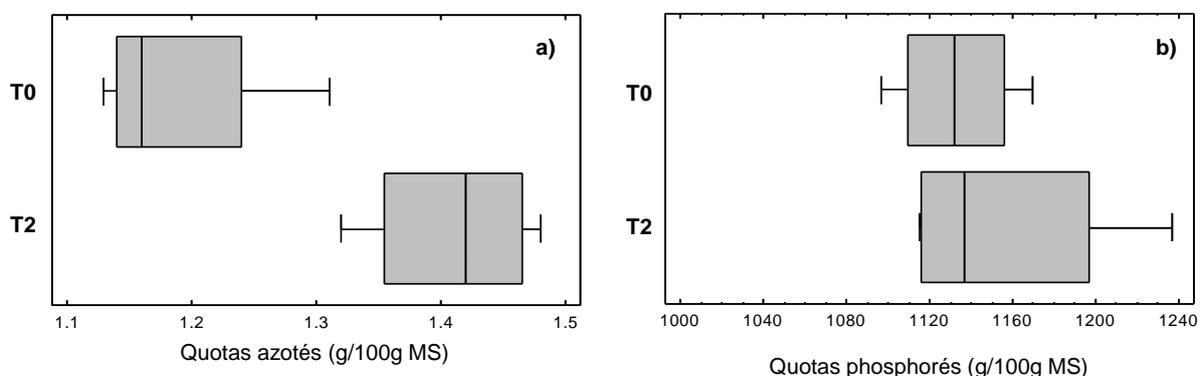


Figure 47. Box-plots des données de quotas azotés (a) et phosphorés (b) des tissus de l'ulve au temps initial (T0) et T+2 heures (T2). Les bords du rectangle illustrent les quartiles, le trait horizontal à l'intérieur des boîtes représente la médiane, les extrémités des moustaches sont calculées en multipliant l'espace interquartile par 1,5.

Une analyse statistique des données quotas azotés et phosphorés a été réalisée afin de comparer les valeurs obtenues au temps initial T0 et à l'issue des deux heures d'incubation (T2). Le test de Mann-Whitney-Wilcoxon a été sélectionné : il teste l'hypothèse nulle  $H_0$  que les médianes des deux séries de mesure sont identiques pour un risque d'erreur de 5 % (Tableau 18). L'analyse révèle que les quotas azotés des ulves à T0 sont statistiquement inférieurs aux quotas azotés des ulves estimés après deux heures d'incubation à un niveau de confiance de 95 % (P-value < 0,05). En revanche, les différences de quotas phosphorés des algues entre les temps T0 et T2 ne sont pas significatifs pour un seuil de risque de 5 % (P-value > 0,05).

Tableau 18. Résumé statistique des données de quotas azotés et phosphorés des tissus algaux et des résultats issus du Test de Mann-Whitney-Wilcoxon visant à comparer les médianes des lots T0 et T+2heures à un niveau de confiance de 95 %.

	Quotas azoté (g/100g MS)		Quotas phosphorés (g/100g MS)	
	T0	T2	T0	T2
<b>Nombre de réplicats</b>	4	4	4	4
<b>Moyenne</b> (g/100g MS)	1.19	1.41	1132.8	1156.3
<b>Médiane</b> (g/100g MS)	1.16	1.42	1132.0	1136.5
<b>Ecart-type</b> (g/100g MS)	0.08	0.07	30.9	57.0
<b>Coefficient de variation</b> (%)	6.9	5.0	2.7	4.9
<b>Minimum</b> (g/100g MS)	1.13	1.32	1097.0	1115.0
<b>Maximum</b> (g/100g MS)	1.31	1.48	1170.0	1237.0
<b>Test de Mann-Whitney-Wilcoxon</b>	P-value	0.0303826		0.885229
	Interprétation	$Q_{T0} \neq Q_{T2}$		$Q_{T0} = Q_{T2}$

Ces résultats suggèrent qu'au bout de deux heures d'incubation il est possible d'évaluer significativement l'évolution des quotas azotés des tissus algaux au cours du temps. En revanche, la variation des contenus cellulaires en phosphore est susceptible d'être observée sur des temps d'incubation plus longs.

## Prélèvement et acclimatation des algues et du sédiment

Les ulves et le sédiment ont été prélevés sur deux sites d'étude aux propriétés distinctes : la vasière du Lédano, caractérisée par un substrat vaseux et la baie de Lancieux, caractérisée par un substrat sableux (Figure 48). Les biomasses d'ulves étant trop faibles en baie de Lancieux pour la réalisation des expérimentations d'écophysiologie, les prélèvements d'algues ont été réalisés à Hillion, sur la plage du Lermot. Ce site a été sélectionné car il s'agit d'une grande baie sableuse, similaire à la baie de Lancieux. Les deux missions de prélèvement sur le terrain ont eu lieu le 11/07/2019 en baie de Lancieux et le 25/07/2019 sur la vasière du Lédano.

Au total, une masse d'algues de 1,5 kg (poids frais) a été prélevée sur chacun des deux sites. Les échantillons de sédiment (vase et sable) ont été échantillonnés proches les uns des autres, afin de limiter la variabilité des propriétés physico-chimiques et biologiques entre chaque échantillon. Au total, 24 parcelles de 35 cm de longueur, 20 cm de largeur et 5 cm d'épaisseur ont été prélevées. L'épaisseur de la parcelle a été définie en accord avec le protocole d'échantillonnage mis en place dans le programme DIETE d'Ifremer de 2016 (comm. pers. P. Souchu).

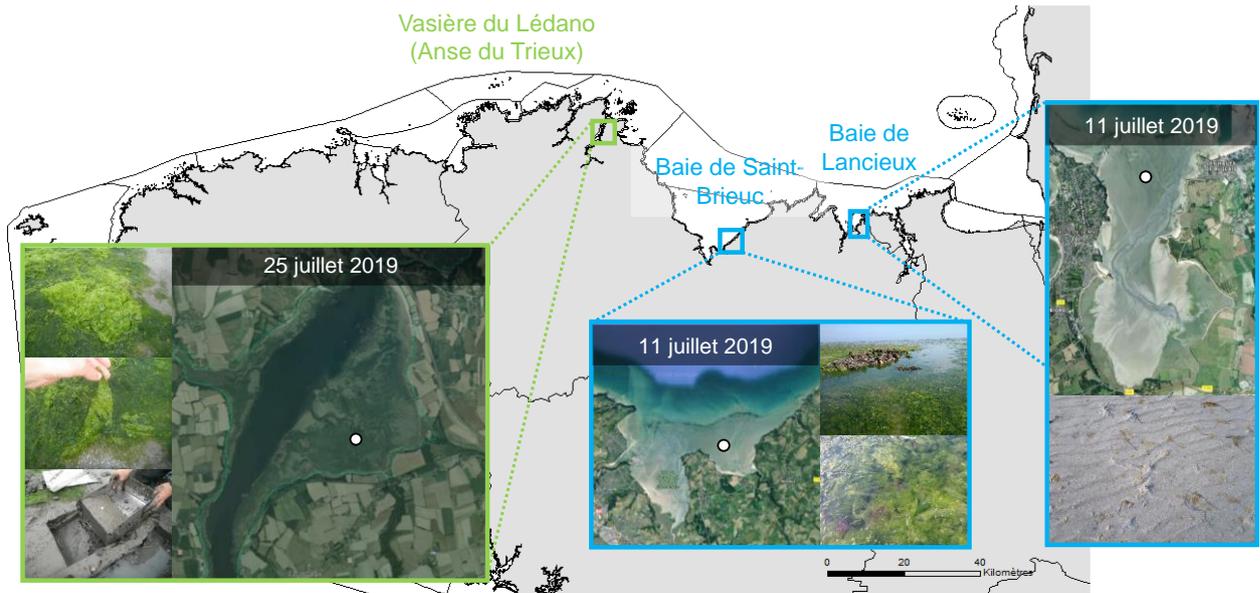


Figure 48. Sites et dates de prélèvement des algues et du substrat vaseux / sableux.

Après acheminement au laboratoire, le matériel algal a été nettoyé et trié. Les algues ont ensuite été réparties dans 8 bacs d'acclimatation de 45 L remplis d'eau de mer enrichie en nutriments ( $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  en nitrates,  $2 \mu\text{mol L}^{-1}$  en ammonium et  $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  en phosphates). Les bacs ont été placés dans un bassin thermostaté à  $19^\circ\text{C}$  et ont été exposés à une intensité lumineuse de  $100 \mu\text{mol de photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$  avec un cycle J/N 16/8. Les ulves ont été maintenues dans ces conditions pendant 48h avant le début des expérimentations afin de permettre l'homogénéisation de leurs paramètres écophysologiques, dont leurs quotas azotés et phosphorés (Figure 49).



Figure 49. Photographie de quatre bacs d'acclimatation mis en place sous conditions contrôlées de lumière et de température, avec un bullage en continu.

## Caractérisation de l'absorption en nutriments par les ulves à l'obscurité (Action 1)

### Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place pour chacun des deux sites d'étude est illustré en Figure 50. Il est constitué de 48 aquariums en verre de 15 L, répartis dans deux grands bassins thermostatés régulant la température du milieu d'incubation à 19°C (correspondant à la température de l'eau de mer *in situ* au moment du prélèvement). Dans chacun des aquariums, un lot d'ulves (12 g poids essoré) a été incubé sans sédiment et selon quatre conditions de photopériodes différentes :

- **Condition 1** : cycle J/N 24/0
- **Condition 2** : cycle J/N 16/8
- **Condition 3** : cycle J/N 8/16
- **Condition 4** : cycle J/N 0/24

Douze bacs d'incubation de 15 L ont été utilisés pour chaque condition de photopériode : trois bacs ont été assignés aux temps d'incubation T+10h (bacs T10), T+18h (bacs T18) et T+24h (bacs T24), et chacun d'entre eux a été répliqué 4 fois (n = 4) afin de renforcer la significativité des résultats. Les cycles jour / nuit ont été simulés à l'aide de deux programmeurs reliés à des néons (Philips Master TLD 58W/840) suspendus, assurant une intensité lumineuse minimum et proche de  $150 \mu\text{mol}$  de photons. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Les bacs associés à chaque condition de photopériode ont été isolés par des écrans opaques et des bâches. De l'eau de mer filtrée à  $0,22 \mu\text{m}$  a été utilisée pour le milieu d'incubation, pour enlever le biais lié à la présence de micro-organismes. Un bullage continu a été appliqué dans chaque bac d'incubation, au moyen de diffuseurs, pour maintenir les algues en suspension et permettre un brassage du milieu.

Ce dispositif a été utilisé pour deux expériences de 24 h (pour le site sableux puis le site vaseux), pendant lesquelles le suivi des conditions de température et de l'intensité lumineuse a été assuré par sept sondes HOBO® enregistreuses (Onset Pendant temp/light Datalogger), réparties dans sept aquariums d'incubation (Figure 50).

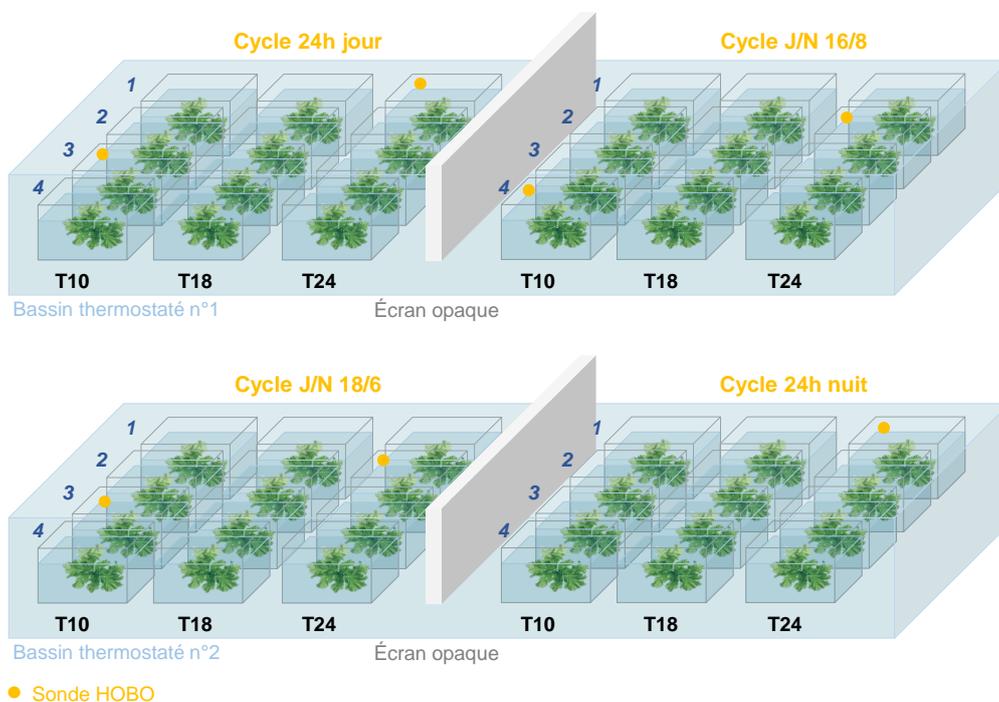


Figure 50. Schéma du dispositif expérimental de l'Action 1

## Protocole expérimental

Les 48 milieux d'incubation ont été enrichis en nutriments le jour du lancement de l'expérimentation (T0), en cohérence avec les concentrations *in situ* typiquement observées dans le Trieux et en baie de Saint-Brieuc (données Quadrige, IFREMER) en période printanière/estivale, soit : 150  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en nitrates, 1,2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en phosphates et 2,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  en ammonium.

Après avoir laissé le milieu s'homogénéiser pendant 1h, un volume d'eau de mer de 100 mL a été prélevé dans un des quatre bacs d'incubation T24 de chaque condition de photopériode, de manière à obtenir quatre échantillons pour l'analyse des concentrations en sels nutritifs au temps T0. Chaque échantillon a été empoisonné avec 750  $\mu\text{L}$  de chlorure mercurique (à 6 g/L), puis placé au congélateur et à l'obscurité avant envoi au laboratoire extérieur agréé Eurofins.

Une masse d'environ 700 g d'ulves a été prélevée des bacs d'acclimatation puis essorée selon le protocole défini précédemment. Quatre échantillons de 12 g d'algues en poids frais ont été conditionnés pour l'analyse des teneurs initiales en azote et phosphore des tissus algaux. Ce conditionnement a consisté à rincer les algues avec de l'eau distillée puis à les lyophiliser, avant leur envoi pour analyse vers le laboratoire extérieur agréé Upsciences, comme décrit plus-haut. À partir de la biomasse essorée restante, 48 lots de 12 g d'algues en poids frais ont été formés, puis répartis dans les 48 bacs d'incubation (Figure 50), initiant alors l'expérience (T0).

Au cours des 24h d'incubation, des prélèvements d'eau de mer ont été régulièrement réalisés comme renseigné dans le Tableau 19: les échantillons ont été prélevés dans les quatre bacs T10 de chaque condition de photopériode aux temps T+2h, T+8h, T+10h ; dans les quatre bacs T18 de chaque condition de photopériode aux temps T+16h et T+18h ; et dans les quatre bacs T24 de chaque condition de photopériode aux temps T+24h. Chaque échantillon d'eau de mer a été conditionné comme décrit plus haut pour l'analyse des concentrations en nutriments du milieu (i.e. empoisonnement au chlorure mercurique, puis congélation et lyophilisation).

Tableau 19. Nombre d'échantillons d'algues et d'eau de mer prélevés à chaque temps d'échantillonnage sur la période d'expérimentation de 24h

Temps d'incubation	T0	T+2h	T+8h	T+10h	T+16h	T+18h	T+24h
Prélèvements d'algues	4			16		16	16
Prélèvements d'eau de mer	4	16	16	16	16	16	16

Les échantillons d'algues ( $n = 16$ ) ont été prélevés aux temps T+10h, T+18h et T+24h, respectivement dans les bacs T10, T18 et T24 de chaque condition de photopériode. Chaque lot a été essoré à la centrifugeuse selon le protocole défini, pesé et conditionné comme décrit précédemment pour l'analyse des quotas azotés et phosphorés des tissus algaux.

À partir de poids secs mesurés, les taux de croissance relatifs aux temps T10, T18 et T24 ont été calculés selon l'équation d'Hoffmann et Poorter (2002) (Eq. 1):

$$\mu = \frac{\ln \frac{W_t}{W_0}}{t} \quad \text{Eq. 1}$$

avec  $W_0$ , la biomasse algale au temps initial T0 (en g, poids sec) ;  $W_t$ , la biomasse algale au temps T (en g, poids sec); et t, la durée de l'expérience (en jours).

À partir des données de quotas et de biomasses algales, les quantités d'azote et de phosphore fixées (« N fixé » et « P fixé ») par les algues aux temps T10, T18 et T24, ont été calculées pour chaque lot d'algues à partir des équations (Eqs.2 et 3) suivantes :

$$\text{N fixé} = \% \text{QN (Tf)} * \text{MS (Tf)} - \% \text{QN (T0)} * \text{MS (T0)} \quad \text{Eq. 2}$$

$$P \text{ fixé} = \% \text{ QP (Tf)} * \text{MS (Tf)} - \% \text{ QN (T0)} * \text{MS (T0)} \quad \text{Eq. 3}$$

avec % QN, pourcentage d'azote sur la matière sèche des algues, % QP, le pourcentage de phosphore sur la matière sèche (MS) des algues et MS, le poids sec du lot d'algues en début d'expérimentation (T<sub>0</sub>) et aux différents temps de prélèvements T10, T18 ou T24 (T<sub>i</sub>).

## Caractérisation de l'absorption des nutriments par les ulves en émergence sur substrat sableux et vaseux (Action 2)

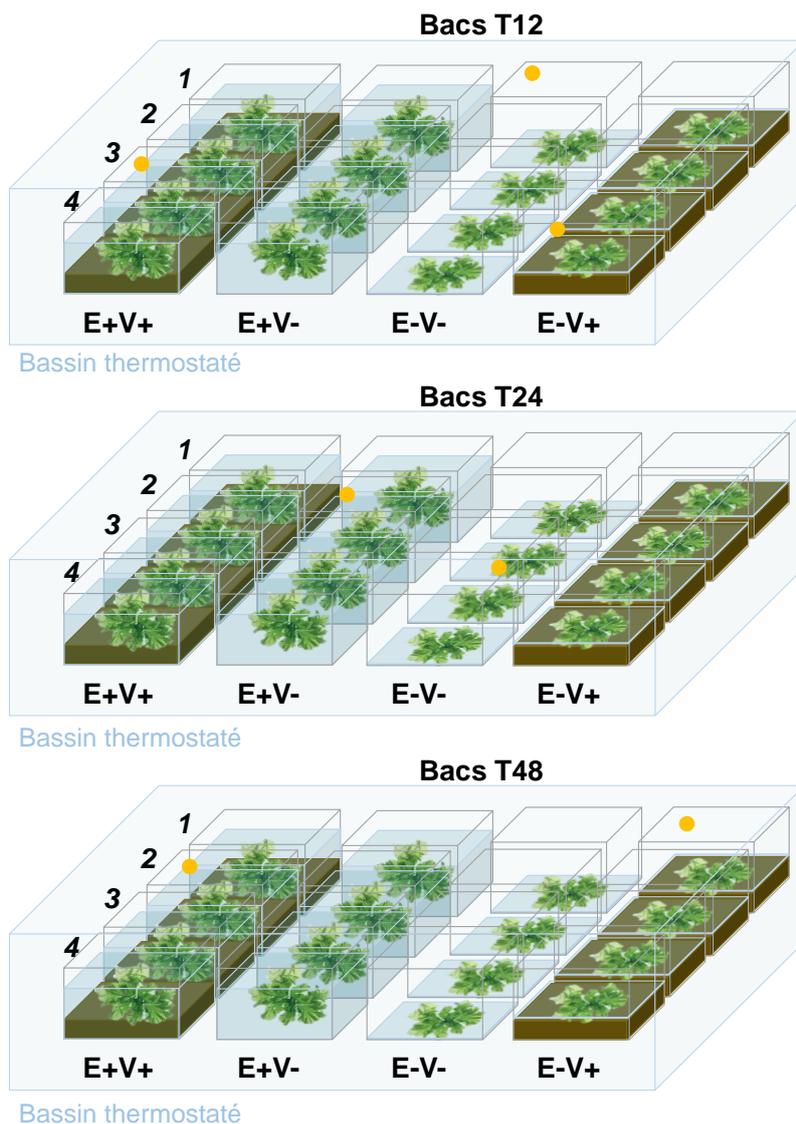
### *Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental mis en place pour chacun des deux sites d'étude est illustré en Figure 51. Les ulves ont été incubées dans des aquariums en verre de 15 L et soumises à un cycle J/N de 16/8 sous une intensité lumineuse de 150  $\mu\text{mol}$  de photons. $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Les aquariums (48 au total) ont été placés dans deux grands bassins thermostatés permettant le maintien de la température du milieu d'incubation à 19°C (correspondant à la température de l'eau de mer *in situ* au moment du prélèvement). Quatre conditions d'incubation différentes ont été mises en place :

- **Condition 1 (E+V+)** : immersion des algues dans 15 L d'eau de mer filtrée (0,22  $\mu\text{m}$ ) et enrichie en nutriments avec sédiment (sable ou vase).
- **Condition 2 (E+V-)** : immersion des algues dans 15 L d'eau de mer filtrée (0,22  $\mu\text{m}$ ) et enrichie en nutriments sans sédiment.
- **Condition 3 (E-V-)** : émergence des algues sans sédiment après siphonage de l'eau de mer enrichie.
- **Condition 4 (E-V+)** : émergence des algues sur du sédiment (sable ou vase) avec une interface d'eau de mer (fine pellicule résiduelle) après siphonage de l'eau de mer enrichie.

Douze bacs d'incubation de 15 L ont été utilisés pour chaque condition : trois bacs ont été assignés aux temps d'incubation T+12h (bacs T12), T+24h (bacs T24) et T+48h (bacs T48), et chacun d'entre eux a été répliqué 4 fois (n=4) afin de renforcer la significativité des résultats. Les bacs ont été remplis avec de l'eau de mer filtrée (0,22  $\mu\text{m}$ ) un jour avant le début de l'expérimentation, de manière à laisser le milieu se stabiliser dans les bacs contenant du sédiment (l'ajout d'eau de mer engendrant une légère mise en suspension de particules sédimentaires). Le cycle jour/nuit a été simulé à l'aide de programmeurs reliés à des néons (Philips Master TLD 58W/840) suspendus. Un bullage continu a été appliqué dans chaque bac d'incubation, au moyen de diffuseurs, pour maintenir les algues en suspension et permettre un brassage du milieu.

Ce dispositif a été utilisé pour deux expériences de 48 h (pour le site sableux puis le site vaseux), pendant lesquelles le suivi des conditions de température et de l'intensité lumineuse a été assuré par sept sondes HOBO® enregistreuses (Onset Pendant temp/light Datalogger), réparties dans sept aquariums d'incubation (Figure 51).



● Sonde HOBO

Figure 51. Schéma du dispositif expérimental de l'Action 2

### Protocole expérimental

Les 48 milieux d'incubation ont été enrichis en nutriments le jour du lancement de l'expérimentation (T0), en cohérence avec les concentrations *in situ* typiquement observées dans le Trieux et en baie de Saint-Brieuc (données Quadrige, IFREMER) en période printanière/estivale, soit :  $150 \mu\text{mol L}^{-1}$  en nitrates,  $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$  en phosphates et  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  en ammonium.

Chaque milieu a été enrichi une heure avant le début de chaque expérience, afin de laisser le milieu s'homogénéiser avant l'introduction des algues. Un volume d'eau de mer de 100 mL a ensuite été prélevé dans chaque bac T48, concerné par la condition « immersion », pour l'analyse des concentrations en sels nutritifs au temps T0. Chaque échantillon a été empoisonné avec 750  $\mu\text{L}$  de chlorure mercurique (à 6 g/L), puis placé à température ambiante et à l'obscurité avant leur envoi pour analyse au laboratoire extérieur agréé Eurofins.

À partir de 700 g d'algues acclimatées et préalablement essorées (selon le protocole défini précédemment), 52 lots de 12 g d'algues en poids frais ont été formés : 4 lots ont été utilisés pour l'estimation des quotas internes azotés et phosphorés à T0 (même conditionnement que décrit

précédemment) et les 48 lots restants ont été chacun inséré dans un aquarium de 15 L pour l'expérimentation. Dans les bacs concernés par la condition « émergence », l'eau de mer a été siphonnée lentement jusqu'à obtenir une fine pellicule d'eau de mer au fond du bac / au-dessus du sédiment de manière à simuler une marée descendante.

Au cours des 24h d'incubation, des prélèvements d'eau de mer ont été régulièrement réalisés comme renseigné dans le Tableau 20, pour les conditions E+V+ et E+V- : les échantillons ont été prélevés dans les quatre bacs T12 de chaque condition aux temps T+2h, T+4h, T+12h ; dans les quatre bacs T24 de chaque condition au temps T+24h et T+18h ; et dans les quatre bacs T48 de chaque condition au temps T+48h. Chaque échantillon d'eau de mer a été conditionné comme décrit précédemment pour l'analyse des concentrations en nutriments du milieu (i.e. empoisonnement au chlorure mercurique, puis congélation et lyophilisation).

Tableau 20. Nombre d'échantillons d'algues et d'eau de mer prélevés à chaque temps d'échantillonnage sur la période d'expérimentation de 24h

Temps d'incubation	T0	T+2h	T+4h	T+12h	T+24h	T+48h
Prélèvements d'algues	X			X	X	X
Prélèvements d'eau de mer	X	X	X	X	X	X

Les échantillons d'algues (n = 16) ont été respectivement prélevés et sacrifiés aux temps T+12h, T+24h et T+48h dans les bacs T12, T18 et T24 des quatre conditions testées. Chaque lot a été essoré à la centrifugeuse selon le protocole défini, pesé et conditionné comme décrit précédemment pour l'analyse des quotas azotés et phosphorés des tissus algaux.

À partir de ces données, les taux de croissance ( $\mu$ ) et les quantités d'azote et de phosphore fixées (« N fixé » et « P fixé ») ont été estimés comme détaillé plus haut dans le cadre de l'action (Eqs 1-3).

## Résultats

### Caractérisation de l'absorption en nutriments par les ulves à l'obscurité (Action 1)

Cette action 1 a pour but d'évaluer l'impact du cycle de photopériode sur l'absorption en nutriments par les ulves. Les algues ont été incubées sous quatre conditions de photopériode (J/N 24/0, 16/8, 8/16, 0/24) et les concentrations en nitrates, ammonium et phosphates ont été suivies sur une période de 24h en parallèle des taux de croissance et des quantités d'azote et de phosphore fixées. Afin de comparer l'effet de la photopériode sur ces paramètres, les données ont été analysées par le test statistique des étendues multiples, permettant d'identifier, avec un risque d'erreur de 5 %, les différences significatives entre les moyennes des populations sur la base de la comparaison des intervalles de confiance associés à chaque moyenne (Intervalles LSD de Fisher).

#### *Suivi des concentrations en nutriments*

Les résultats des suivis de concentrations en nutriments sont représentés sur la Figure 52 pour les ulves de la baie de Saint-Brieuc et sur la Figure 53 pour les ulves de la vasière du Lédano. Les résultats des analyses statistiques sont fournis dans les Tableau 21 et Tableau 22.

Pour les deux sites, les concentrations en ammonium ( $1,93 \pm 0,46 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) ont rapidement diminué au cours des deux premières heures d'incubation quel que soit le cycle de photopériode, aboutissant à de faibles concentrations en fin d'expérience. L'analyse statistique montre que l'évolution des concentrations en ammonium a été similaire entre les 4 cycles de photopériode pour les ulves de la vasière du Lédano (Tableau 22). Concernant les ulves de la baie de Saint-Brieuc, une différence statistique n'a été observée qu'au temps T24, où les concentrations en ammonium des conditions J/N

24/0 et 16/8 étaient significativement supérieures à celles des conditions J/N 8/16 et 0/24 à un niveau de confiance de 95 % (Tableau 21).

Les concentrations en nitrates ont aussi rapidement diminué au cours du temps dans les milieux pour lesquels le cycle de photopériode débutait par une phase diurne (J/N 24/0, 16/8, 8/16). Pour ces trois conditions, les nitrates (concentration initiale :  $140,0 \pm 0,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) ont été complètement consommés entre la 10<sup>ème</sup> et la 16<sup>ème</sup> heure d'incubation dans le cas des ulves de la baie de Saint-Brieuc tandis que le milieu n'a été épuisé en nitrates (concentration initiale :  $155,0 \pm 5,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) qu'à la fin des 24h d'incubation dans le cas des ulves de la vasière du Lédano. Lorsque les ulves étaient dans l'obscurité pendant la totalité du cycle de 24h, les concentrations en nitrates ont également diminué mais de manière plus atténuée : à l'issue des 24h d'incubation, une réduction de  $47,5 \pm 3,0 \%$  et de  $4,1 \pm 1,2 \%$  ont été observées pour les ulves de la baie de Saint-Brieuc et celles du Lédano respectivement. Les concentrations en nitrates dans ces conditions d'obscurité 24h apparaissent significativement supérieures à celles relevées dans les trois autres conditions de photopériode de T8 à T24 pour les deux sites d'étude (à un niveau de confiance de 95 % ; Tableau 21 et Tableau 22).

Les concentrations en phosphates ont aussi fortement diminué dans les 8 premières heures dans les conditions de photopériode débutant par une phase diurne (J/N 24/0, 16/8, 8/16). On notera que les concentrations initiales en phosphates des milieux d'incubation des ulves de la vasière du Lédano ( $3,58 \pm 0,22 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) étaient supérieures à celles des milieux d'incubation des ulves de la baie de Saint-Brieuc ( $1,45 \pm 0,13 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Cela est très probablement dû à une erreur de dilution dans le cas des ulves de la vasière du Lédano. Néanmoins, il semble que cela n'a pas eu d'incidence sur le développement des ulves (Figure 54) ni sur l'absorption des autres nutriments. Dans les conditions d'obscurité pendant 24 h, une diminution sensiblement plus atténuée mais significative a été observée au cours du temps et pour les deux sites d'étude (réduction de  $52 \pm 18 \%$  dans les 8 premières heures contre  $79 \pm 6 \%$  en conditions diurnes ; Tableau 21 et Tableau 22).

Ces résultats montrent que les ulves, qu'elles aient été prélevées en baie de Saint-Brieuc ou sur la vasière du Lédano, sont capables d'absorber les nutriments (i.e. l'ammonium, les nitrates et les phosphates) en conditions nocturnes. Néanmoins, dans ces conditions, l'absorption en nitrates et en phosphates apparaît plus atténuée qu'en conditions diurnes. Cela n'a pas été mis en évidence pour l'ammonium dans cette étude, mais il est possible qu'à des niveaux de concentration plus élevés, cette observation soit applicable également.

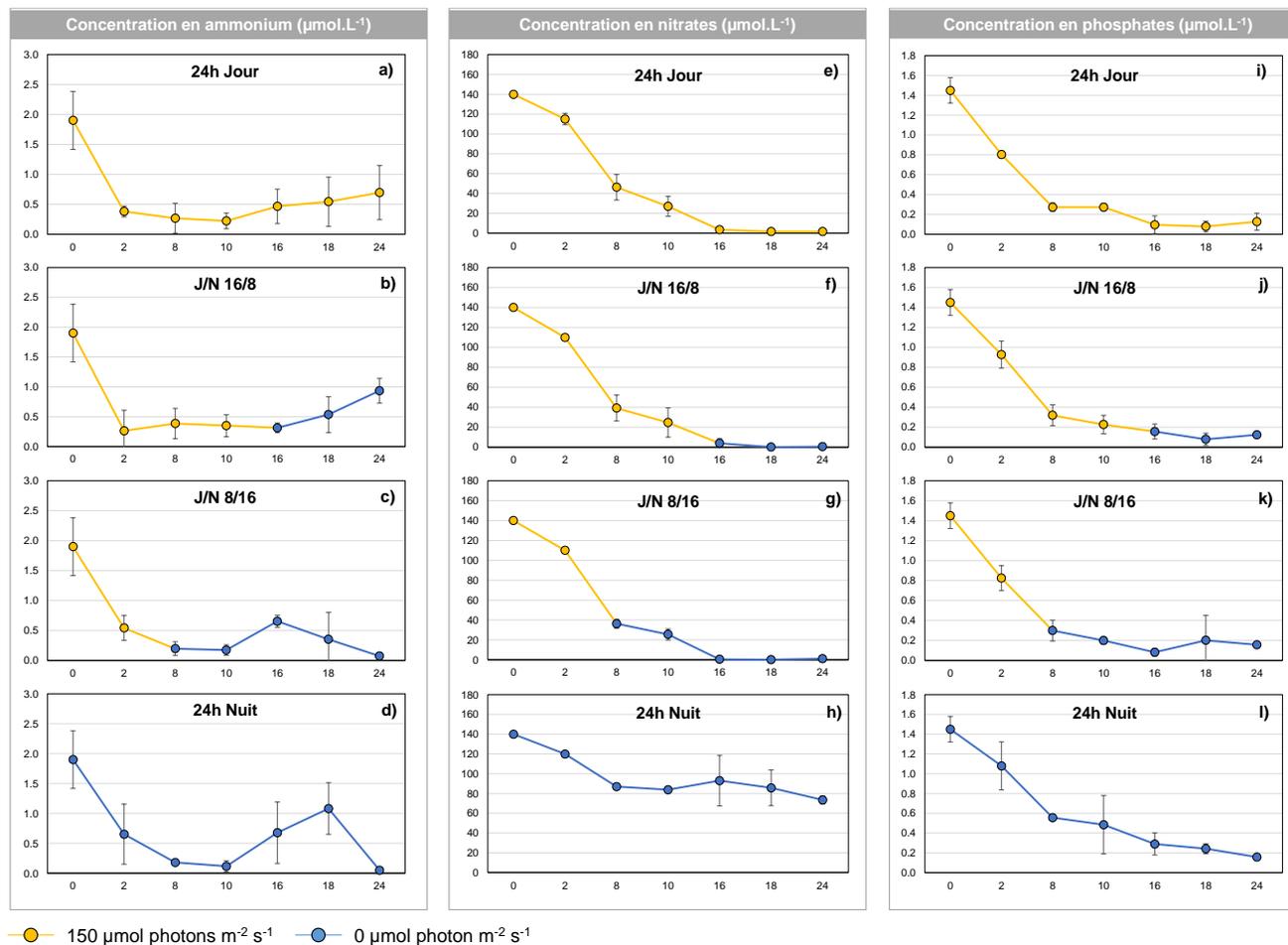


Figure 52. Evolution des concentrations en ammonium (a-d), nitrates (e-h) et phosphates (i-l) au cours du temps (en heure) pour chaque cycle de photopériode testé sur les ulves prélevées en baie de Saint-Brieuc ( $\pm$  écart-type, n=4)

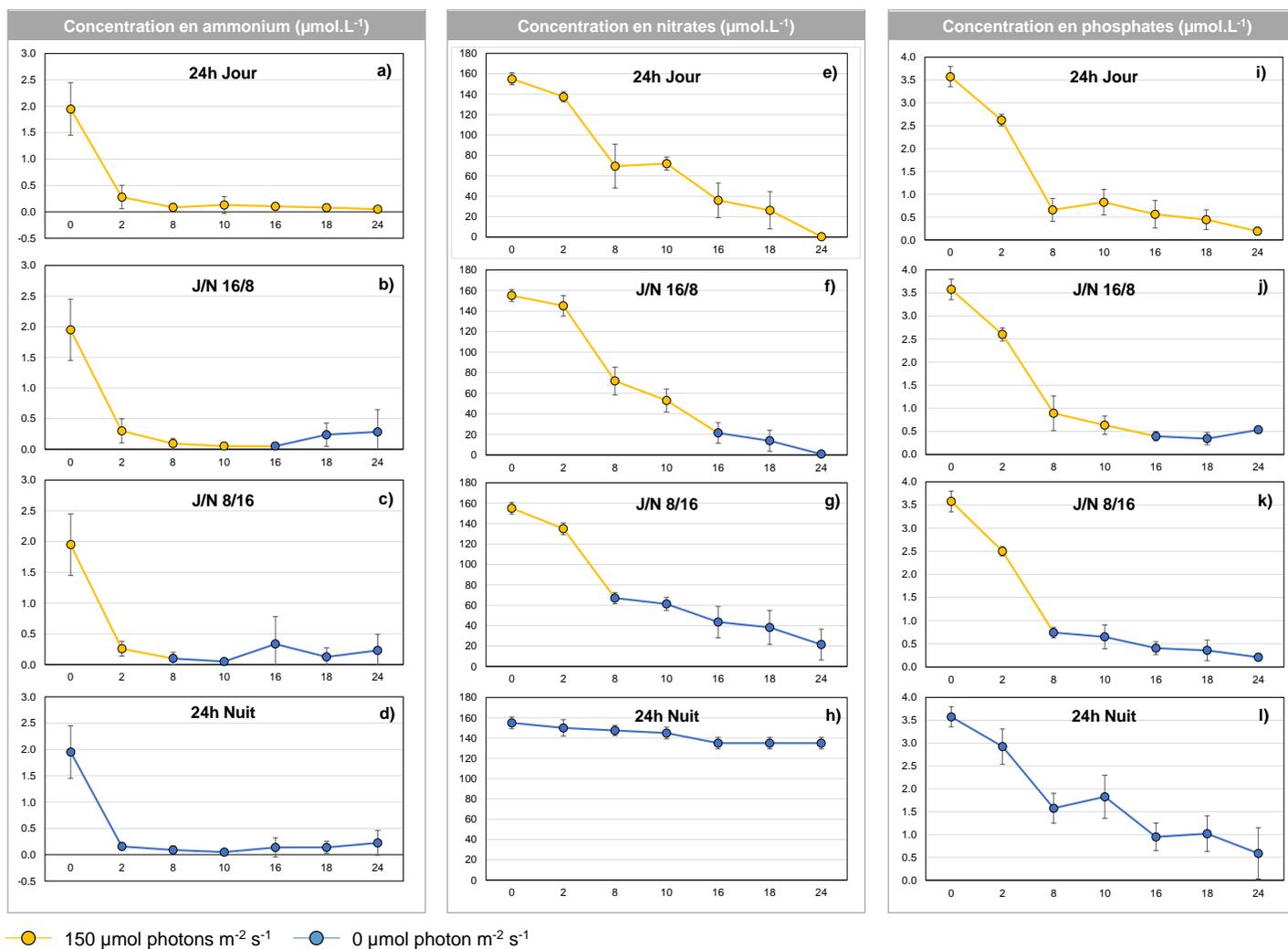


Figure 53. Evolution des concentrations en ammonium (a-d), nitrates (e-h) et phosphates (i-l) au cours du temps (en heure) pour chaque cycle de photopériode testé sur les ulves prélevées sur la vasière du Lédano ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 21. Analyse statistique des concentrations en nitrates, ammonium et phosphates relevées pour chaque cycle de photopériode testé aux temps T2, T8, T10, T16, T18 et T24 appliqués aux ulves de la baie de Saint-Brieuc (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95%.

Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Concentrations en nitrates			Concentrations en ammonium			Concentrations en phosphates		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Groupes homogènes	Moyenne ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Groupes homogènes	Moyenne ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Groupes homogènes
T2	24/0	4	115.00	5.77	b	0.38	0.09	a	0.60	0.40	a
	16/8	4	110.00	0.00	a	0.26	0.34	a	0.93	0.14	ab
	8/16	4	110.00	0.00	a	0.54	0.21	a	0.83	0.12	ab
	0/24	4	120.00	0.00	c	0.65	0.50	a	1.08	0.24	b
T8	24/0	4	46.25	12.82	a	0.27	0.25	a	0.27	0.04	a
	16/8	4	39.25	13.00	a	0.39	0.25	a	0.32	0.10	a
	8/16	4	36.25	4.50	a	0.20	0.12	a	0.30	0.10	a
	0/24	4	87.00	2.16	b	0.18	0.04	a	0.42	0.28	b
T10	24/0	4	27.00	9.93	a	0.22	0.13	ab	0.27	0.04	a
	16/8	4	24.75	14.73	a	0.35	0.18	b	0.23	0.09	a
	8/16	4	25.50	5.57	a	0.18	0.09	ab	0.20	0.04	a
	0/24	4	83.75	1.71	b	0.12	0.09	a	0.49	0.30	b
T16	24/0	4	3.44	3.40	a	0.47	0.29	a	0.10	0.09	a
	16/8	4	4.04	4.76	a	0.31	0.08	a	0.16	0.07	a
	8/16	4	0.40	0.15	a	0.66	0.10	a	0.08	0.04	a
	0/24	4	93.00	25.55	b	0.68	0.51	a	0.29	0.11	b
T18	24/0	4	1.64	1.90	a	0.54	0.41	ab	0.08	0.06	a
	16/8	4	0.22	0.16	a	0.54	0.30	a	0.08	0.06	a
	8/16	3	0.05	0.00	a	0.35	0.45	ab	0.20	0.25	a
	0/24	4	85.75	17.97	b	1.08	0.43	b	0.24	0.05	a
T24	24/0	4	1.65	2.14	a	0.70	0.45	b	0.10	0.09	a
	16/8	4	0.59	0.83	a	0.94	0.21	b	0.13	0.09	a
	8/16	4	1.04	0.71	a	0.08	0.05	a	0.16	0.02	a
	0/24	4	73.50	4.20	b	0.05	0.00	a	0.16	0.02	a

Tableau 22. Analyse statistique des concentrations en nitrates, ammonium et phosphates relevées pour chaque cycle de photopériode testé aux temps T2, T8, T10, T16, T18 et T24 appliqués aux ulves de la vasière du Lédano (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95%.

Ulves de la vasière du Lédano			Concentrations en nitrates			Concentrations en ammonium			Concentrations en phosphates		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Groupes homogènes	Moyenne ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Groupes homogènes	Moyenne ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Ecart-type ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ )	Groupes homogènes
T2	24/0	4	137.50	5.00	a	0.28	0.22	a	2.63	0.13	ab
	16/8	4	145.00	10.00	ab	0.30	0.20	a	2.60	0.14	ab
	8/16	4	135.00	5.77	a	0.26	0.12	a	1.88	1.25	a
	0/24	3	150.00	8.16	b	0.16	0.03	a	2.93	0.39	b
T8	24/0	4	69.50	21.49	a	0.09	0.07	a	0.66	0.25	a
	16/8	4	72.00	13.64	a	0.09	0.09	a	0.89	0.38	a
	8/16	4	67.00	5.48	a	0.10	0.10	a	0.74	0.11	a
	0/24	4	147.50	5.00	b	0.09	0.08	a	1.58	0.33	b
T10	24/0	4	72.00	6.48	b	0.13	0.16	a	0.83	0.28	a
	16/8	4	53.00	11.23	a	0.05	0.00	a	0.64	0.20	a
	8/16	4	61.25	6.45	ab	0.05	0.00	a	0.65	0.26	a
	0/24	4	145.00	5.77	c	0.05	0.00	a	1.83	0.47	b
T16	24/0	4	36.00	16.99	ab	0.11	0.06	a	0.56	0.30	a
	16/8	4	21.50	9.95	a	0.05	0.00	a	0.40	0.10	a
	8/16	4	43.50	15.42	b	0.34	0.45	a	0.41	0.14	a
	0/24	4	135.00	5.77	c	0.14	0.18	a	0.95	0.30	b
T18	24/0	4	26.30	18.33	ab	0.08	0.06	a	0.45	0.21	a
	16/8	4	13.90	10.30	a	0.24	0.19	a	0.35	0.13	a
	8/16	4	38.25	16.60	b	0.13	0.15	a	0.36	0.22	a
	0/24	4	135.00	5.77	c	0.14	0.11	a	1.02	0.39	b
T24	24/0	4	0.39	0.68	a	0.05	0.00	a	0.15	0.12	a
	16/8	4	0.89	1.25	a	0.28	0.36	a	0.54	0.65	a
	8/16	4	21.50	15.15	b	0.23	0.26	a	0.21	0.08	a
	0/24	4	135.00	5.77	c	0.23	0.24	a	0.59	0.56	b

### *Taux de croissance*

La Figure 54 illustre les résultats des taux de croissance des ulves de la baie de Saint-Brieuc et de la vasière du Lédano estimés à l'issue des 10h, 18h et 24h d'incubation (T10, T18 et T24) dans chaque condition de photopériode. Des résultats différents ont été observés entre les ulves des deux sites. Les résultats des analyses statistiques sont fournis dans le Tableau 23.

### *Ulves de la baie de Saint-Brieuc*

Les ulves de la baie de Saint-Brieuc incubées sous conditions d'obscurité pendant 24h n'ont pas montré de signes de croissance au cours des 24h d'expérimentation.

Dans les trois autres conditions de photopériode, les taux de croissance ont été faibles voire nuls dans les 10 premières heures d'incubation.

À l'issue de 18h d'incubation, les ulves soumises aux cycles de photopériode J/N 24/0 et 16/8 ont présenté des taux de croissance significativement plus élevés ( $17,1 \pm 9,2\%/j$  et  $11,9 \pm 8,8\%/j$  respectivement) que celles soumises au cycle J/N de 8/16 pour lequel aucune croissance n'a été mesurée (niveau de confiance de 95 %, Tableau 23).

À la fin de l'expérimentation de 24h, les taux de croissance des ulves incubées sous les cycles de photopériode J/N 16/8 et 8/16 étaient significativement plus élevés (respectivement  $30,0 \pm 2,9\%/j$  et  $18,9 \pm 5,6\%/j$ ), comparativement aux ulves incubées en conditions diurnes pendant 24h ( $9,9 \pm 2,5\%/j$ ).

Sur la base de ces résultats, il apparaît que la phase nocturne en alternance avec la phase diurne a son importance dans les processus de croissance des ulves en baie de Saint-Brieuc. Par ailleurs, l'augmentation des taux de croissance entre la 18<sup>e</sup> et la 24<sup>e</sup> heure d'incubation pour ulves soumises aux cycles J/N 16/8 et 8/16 indique que leur croissance peut également se poursuivre en conditions nocturnes après une période de lumière.

### *Ulves de la vasière du Lédano*

Les ulves de la vasière du Lédano incubées sous conditions d'obscurité pendant 24h n'ont pas montré de signes de croissance au cours des 24h d'expérimentation.

Dans les trois autres conditions de photopériode, les taux de croissance ont atteint des valeurs maximales dans les dix premières heures d'incubation ( $28,3 \pm 6,8\%/j$ ,  $25,2 \pm 0,8\%/j$  et  $22,1 \pm 1,4\%/j$  pour les cycles J/N 24/0, 16/8 et 8/16 respectivement), en comparaison des valeurs relevées à la 18<sup>e</sup> et 24<sup>e</sup> heure ( $< 16\%/j$ ). Ces résultats traduisent une forte croissance en début d'expérimentation, qui s'est ensuite arrêtée jusqu'à la fin de l'expérimentation.

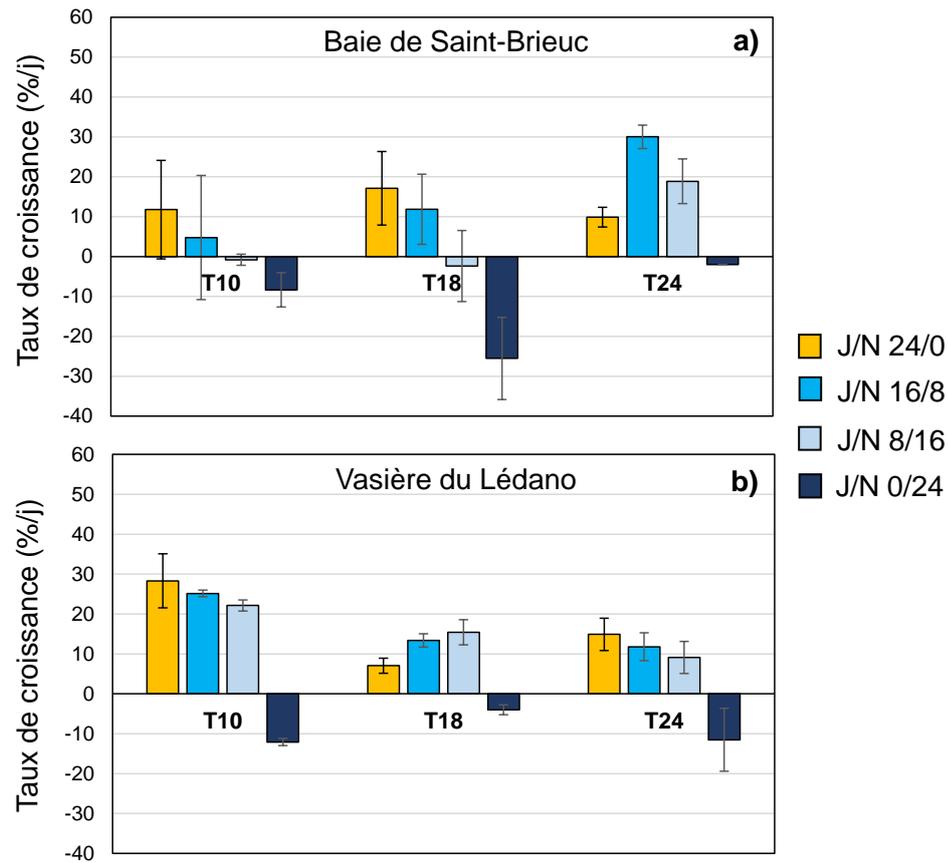


Figure 54. Suivi des taux de croissance des ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) à T10, T18, T24 pour les quatre conditions de photopériode

Tableau 23. Analyse statistique des taux de croissance des ulves des deux sites d'étude aux temps T10, T18 et T24 pour les quatre cycles de photopériodes (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95%.

Taux de croissance			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne (%/j)	Ecart-type (%/j)	Groupes homogènes	Moyenne (%/j)	Ecart-type (%/j)	Groupes homogènes
T10	24/0	4	11.79	12.34	b	42.22	17.94	b
	16/8	4	4.76	15.55	ab	38.34	23.12	b
	8/16	4	-2.62	3.83	ab	21.94	1.21	b
	0/24	4	-8.34	4.31	a	-15.03	9.57	a
T18	24/0	4	17.14	9.22	c	6.84	7.88	b
	16/8	4	11.88	8.79	c	13.61	1.44	b
	8/16	4	-2.35	8.91	b	11.84	7.63	b
	0/24	4	-25.53	10.33	a	-4.29	1.15	a
T24	24/0	4	9.89	2.46	a	14.90	4.03	b
	16/8	4	30.03	2.93	c	5.53	12.83	b
	8/16	4	18.88	5.57	b	8.00	3.94	b
	0/24	4	8.93	7.48	a	-9.96	5.42	a

### *Quotas azotés et phosphorés des tissus algaux*

La Figure 55 et la Figure 56 illustrent les résultats de quotas azotés et phosphorés des ulves des deux sites d'étude à l'issue des 10h, 18h et 24h d'incubation (T10, T18 et T24) dans chaque condition de photopériode. Les résultats des analyses statistiques sont fournis dans le Tableau 24 et le Tableau 25.

Les quotas azotés initiaux des ulves de la baie de Saint-Brieuc atteignaient en moyenne  $1,56 \pm 0,15$  g/100g MS, contre  $2,58 \pm 0,09$  g/100g MS pour les ulves de la vasière du Lédano. Pour les deux sites, une forte augmentation des quotas azotés ( $45 \pm 6$  %) a été observée dans les 10 premières heures d'incubation dans les conditions incluant une période de jour (J/N 24/0, 16/8 et 8/16) tandis qu'elle est apparue significativement plus atténuée pour les ulves à l'obscurité ( $16 \pm 9$  % ; Tableau 24). Les quotas azotés sont ensuite restés relativement constants jusqu'à la fin de l'expérimentation. Une sensible augmentation (de 14 %) a toutefois été notée entre la 18<sup>e</sup> et la 24<sup>e</sup> heure d'incubation pour les ulves de la vasière du Lédano incubées dans les conditions J/N 16/8 et 8/16, pour lesquelles les quotas azotés ont atteint  $3,97 \pm 0,21$  et  $3,92 \pm 0,11$  g/100g MS respectivement à l'issue de l'expérimentation. De fait, les quotas azotés des ulves du Lédano incubées en conditions J/N 24/0, 16/8 et 8/16 étaient significativement supérieurs à ceux relevés en conditions d'obscurité pendant 24h (Tableau 24).

Les quotas phosphorés des ulves étaient similaires entre les deux sites d'études ( $0,112 \pm 0,006$  g/100g MS) au temps T0. Dans le cas des ulves de la baie de Saint-Brieuc, les quotas phosphorés ont légèrement augmenté dans les 10 premières heures pour les conditions avec une grande période de nuit (cycles J/N 0/24 et 8/16), pour atteindre des valeurs moyennes de  $0,135 \pm 0,006$  g/100g MS, qui sont restées stables jusqu'à la fin de l'expérimentation, et significativement supérieures à celles relevées pour les cycles J/N 24/0 et 16/8 (Tableau 25). Pour ces deux conditions, les quotas phosphorés sont restés similaires à T0 pendant les 24h d'incubation.

Dans le cas des ulves de la vasière du Lédano, une forte augmentation des quotas phosphorés (comprise entre 48 – 84 % du quota initial) a été observée dans les 10 premières heures pour l'ensemble des conditions de photopériode. Au bout de 18h d'incubation, les quotas phosphorés des ulves incubées à l'obscurité (J/N 24/0 ;  $0,194 \pm 0,010$  g/100g MS) étaient significativement supérieurs à ceux des ulves soumises aux cycles avec une grande période de jour (J/N 24/0 et 16/8 ;  $0,182 \pm 0,006$  g/100g MS) à un niveau de confiance 95 % (Tableau 25Tableau ). À l'issue de l'expérimentation, les plus fortes valeurs ont également été observées pour les ulves incubées à l'obscurité pendant 24h ( $0,200 \pm 0,006$  g/100g MS), comparativement aux trois autres conditions (en moyenne  $0,181 \pm 0,006$  g/100g MS).

L'augmentation des quotas phosphorés des ulves de la vasière du Lédano a été plus importante que celle relevée pour les ulves de la baie de Saint-Brieuc. Cela s'explique par le fait que les concentrations en phosphates du milieu d'incubation étaient deux fois plus élevées dans les cas de l'expérimentation sur les ulves de la vasière du Lédano.

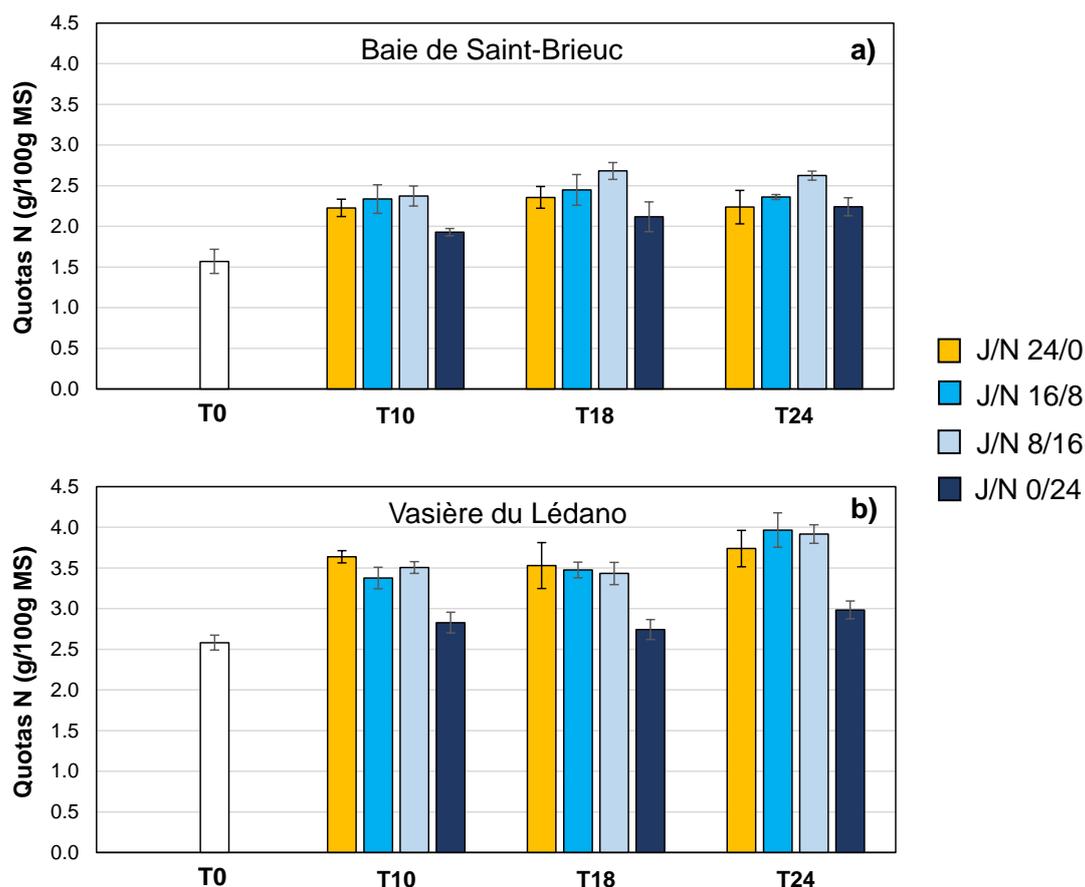


Figure 55. Evolution des quotas azotés des ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) à T10, T18, T24 et pour les quatre conditions de photopériode (± écart-type, n=4).

Tableau 24. Analyse statistique des quotas azotés des ulves des deux sites d'étude aux temps T10, T18 et T24 pour les quatre cycles de photopériodes (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Même légende que Tableau 23.

Quotas azotés			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes
T10	24/0	4	2.23	0.11	b	3.64	0.07	c
	16/8	4	2.34	0.17	b	3.38	0.13	b
	8/16	4	2.37	0.12	b	3.51	0.07	bc
	0/24	4	1.93	0.04	a	2.83	0.13	a
T18	24/0	4	2.36	0.13	ab	3.53	0.28	b
	16/8	4	2.45	0.19	bc	3.48	0.10	b
	8/16	4	2.68	0.10	c	3.43	0.14	b
	0/24	4	2.12	0.18	a	2.74	0.12	a
T24	24/0	4	2.24	0.20	a	3.74	0.22	b
	16/8	4	2.37	0.03	a	3.97	0.21	b
	8/16	4	2.63	0.06	b	3.92	0.11	b
	0/24	4	2.24	0.11	a	2.99	0.11	a

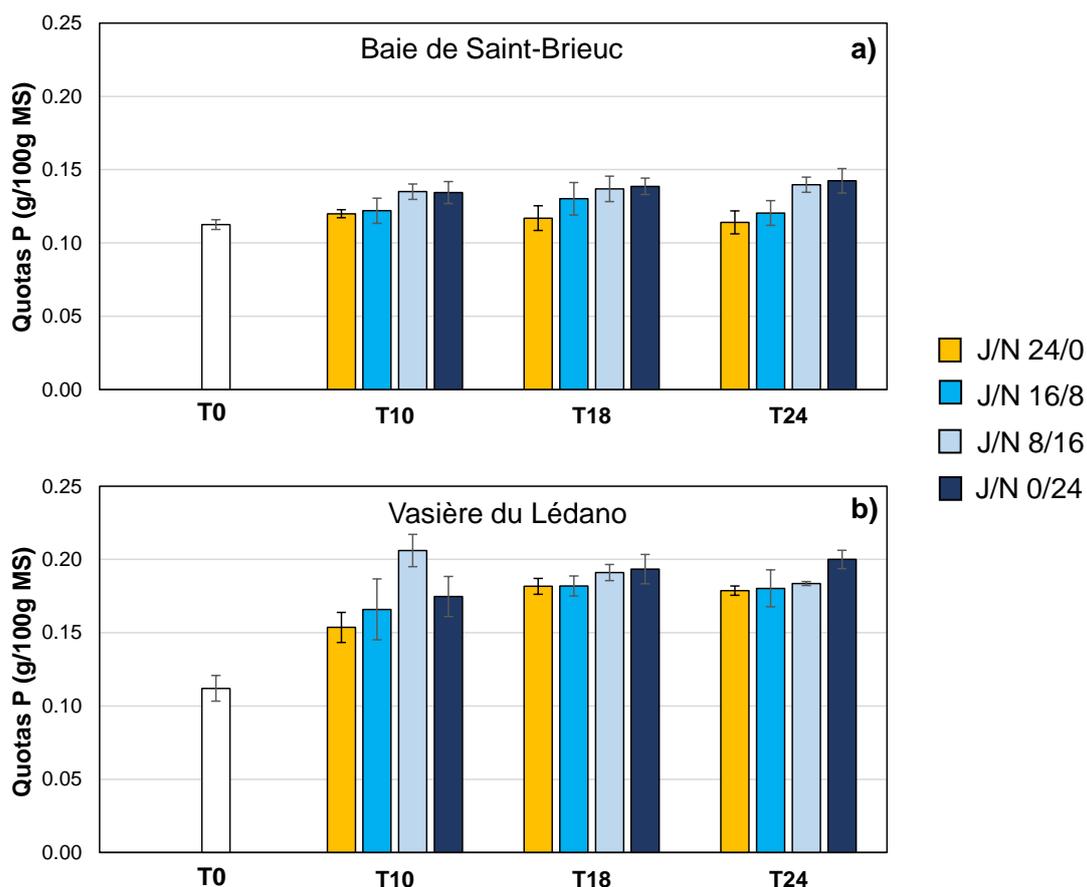


Figure 56. Evolution temporelle des quotas phosphorés des ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) à T10, T18, T24 et pour les quatre conditions de photopériode ( $\pm$  écart-type, n=4).

Tableau 25. Analyse statistique des quotas phosphorés des ulves des deux sites d'étude aux temps T10, T18 et T24 pour les quatre cycles de photopériodes (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Même légende que Tableau 23

Quotas phosphorés			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes
T10	24/0	4	0.120	0.003	a	0.154	0.010	a
	16/8	4	0.122	0.009	a	0.166	0.021	a
	8/16	4	0.135	0.005	b	0.206	0.011	b
	0/24	4	0.134	0.008	b	0.175	0.013	a
T18	24/0	4	0.117	0.009	a	0.182	0.005	a
	16/8	4	0.130	0.011	ab	0.182	0.007	a
	8/16	4	0.137	0.009	b	0.191	0.005	ab
	0/24	4	0.139	0.005	b	0.194	0.010	b
T24	24/0	4	0.114	0.008	a	0.179	0.003	a
	16/8	4	0.121	0.009	a	0.180	0.012	a
	8/16	4	0.140	0.005	b	0.184	0.001	a
	0/24	4	0.143	0.008	b	0.200	0.006	b

### Fixation d'azote et de phosphore par les ulves

À partir des résultats de biomasses (poids sec) et de quotas azotés et phosphorés, les quantités d'azote et de phosphore fixées par les ulves des deux sites ont été estimées aux temps T10, T18 et T24 pour

les quatre conditions de photopériode (Figure 57 et Figure 58). Les résultats des analyses statistiques sont fournis dans le Tableau 26 et le Tableau 27.

Les résultats montrent que, de manière générale, les quantités d'azote fixées par les ulves en conditions d'obscurité pendant 24h étaient significativement plus faibles que pour les trois autres conditions incluant une période de jour. Pour ces trois conditions, une quantité d'azote de  $15,0 \pm 2,9$  mg a été fixée dans les 10 premières heures par les ulves de la baie de Saint-Brieuc, qui a ensuite atteint  $20,4 \pm 2,4$  mg d'azote à la 18<sup>e</sup> heure d'expérimentation. Puis, tandis que les quantités d'azote fixées sont restées relativement constantes jusqu'à la 24<sup>e</sup> heure d'expérimentation pour la condition J/N 24/0 ( $18,0 \pm 2,9$  mg), une augmentation a été observée pour les deux autres cycles J/N 16/8 et 8/16, atteignant des valeurs significativement supérieures ( $28,6 \pm 1,9$  mg) à la fin de l'expérimentation. Dans le cas des ulves de la vasière du Lédano, la majorité des quantités d'azote a été fixée dans les 10 premières heures (en moyenne  $13,7 \pm 3,6$  mg) pour les trois cycles de photopériode incluant une période de jour, les valeurs finales à l'issue des 24h atteignant en moyenne  $16,6 \pm 4,5$  mg.

Les quantités de phosphore fixées ont été relativement faibles pour l'ensemble des cycles de photopériode au cours des 24h d'incubation ( $< 1,4$  mg de P). En cohérence avec l'évolution des quotas phosphorés observée précédemment, de plus grandes quantités de phosphore ont été fixées par les ulves de la vasière du Lédano (en moyenne  $0,88 \pm 0,17$  mg) par rapport aux ulves de la baie de Saint-Brieuc (en moyenne  $0,46 \pm 0,17$  mg), dû aux différences de concentrations initiales en phosphates du milieu d'incubation. Par ailleurs, contrairement à l'azote, les quantités de phosphore fixées par les ulves incubées dans l'obscurité pendant 24h étaient globalement comparables à celles relevées pour les trois autres cycles de photopériode.

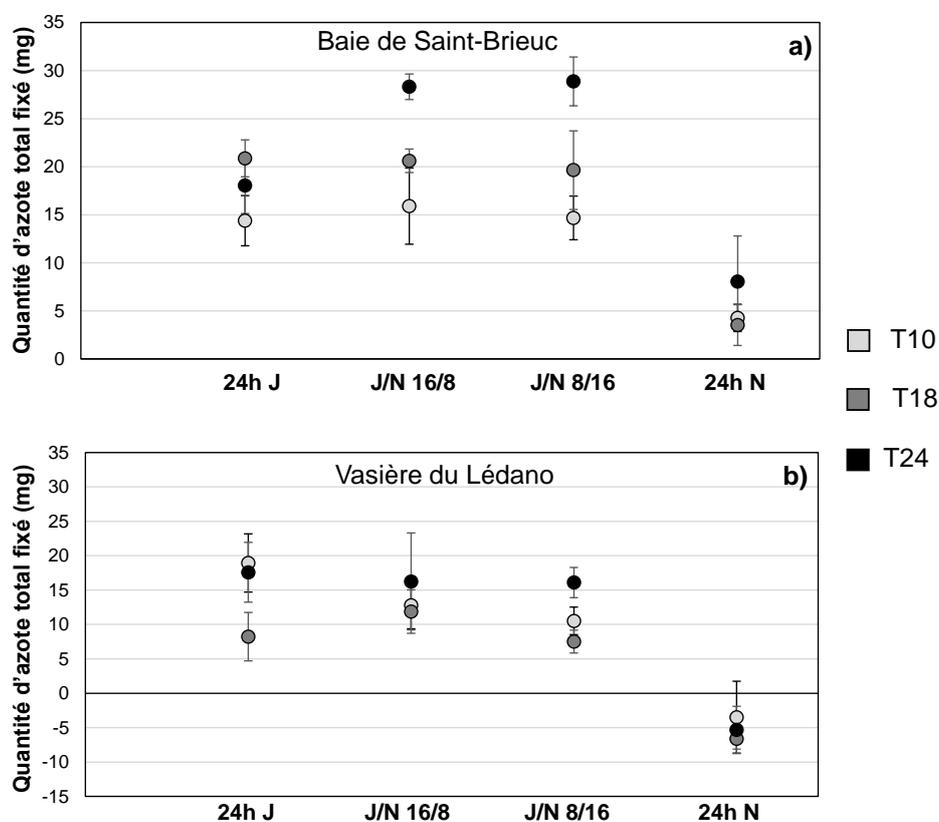


Figure 57. Evolution temporelle des quantités d'azote fixées par les ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) pour les quatre conditions de photopériode ( $\pm$  écart-type, n=4).

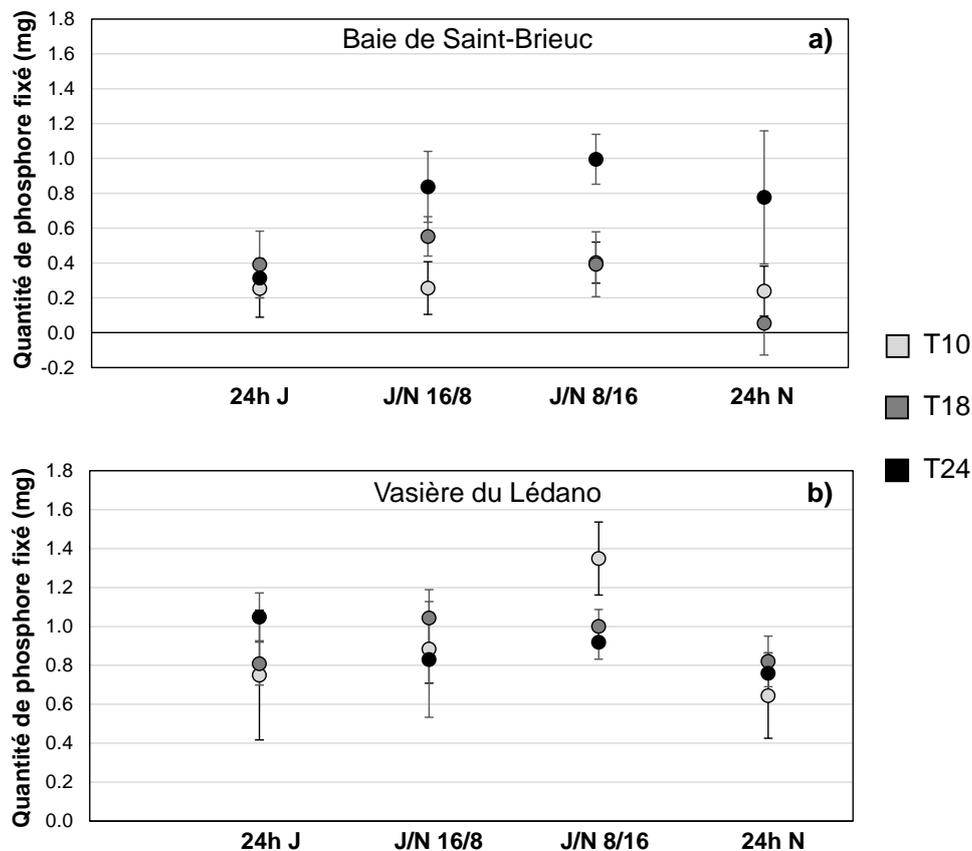


Figure 58. Evolution temporelle des quantités de phosphore fixées par les ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) pour les quatre conditions de photopériode ( $\pm$  écart-type, n=4).

Tableau 26. Analyse statistique des quantités d'azote fixées par les ulves des deux sites d'étude aux temps T10, T18 et T24 pour les quatre cycles de photopériodes (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Même légende que Tableau 23.

Quantité d'azote fixée			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes
T10	24/0	4	14.39	2.60	b	17.69	5.23	c
	16/8	4	15.90	3.97	b	12.79	3.42	bc
	8/16	4	14.68	2.27	b	10.51	2.01	b
	0/24	4	4.27	1.43	a	-7.12	1.45	a
T18	24/0	4	20.88	1.92	b	8.22	3.52	c
	16/8	4	20.61	1.22	b	11.88	3.16	bc
	8/16	4	19.65	4.09	b	7.51	1.66	b
	0/24	4	3.54	2.13	a	-6.63	1.51	a
T24	24/0	4	18.04	2.92	a	17.59	4.35	b
	16/8	4	28.32	1.32	b	16.25	7.04	b
	8/16	4	28.88	2.53	b	16.09	2.21	b
	0/24	4	16.01	5.98	a	-5.33	3.44	a

Tableau 27. Analyse statistique des quantités de phosphore fixées par les ulves des deux sites d'étude aux temps T10, T18 et T24 pour les quatre cycles de photopériodes (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Même légende que Tableau 23

Quantité de phosphore fixée			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Cycle de photopériode (J/N)	Nombre de répliquats	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes
T10	24/0	4	0.25	0.17	a	0.699	0.366	ab
	16/8	4	0.26	0.15	a	0.885	0.177	b
	8/16	4	0.40	0.12	a	1.349	0.188	c
	0/24	4	0.24	0.14	a	0.433	0.167	a
T18	24/0	4	0.39	0.19	b	0.810	0.110	a
	16/8	4	0.55	0.11	b	1.044	0.145	c
	8/16	4	0.39	0.19	b	1.001	0.086	bc
	0/24	4	0.05	0.18	a	0.821	0.130	ab
T24	24/0	4	0.31	0.11	a	1.049	0.123	b
	16/8	4	0.84	0.20	b	0.831	0.297	ab
	8/16	4	1.00	0.14	b	0.920	0.088	ab
	0/24	4	0.78	0.38	b	0.760	0.104	a

## Caractérisation de l'absorption des nutriments par les ulves en émergence sur substrat sableux et vaseux (Action 2)

L'action 2 a pour but d'évaluer l'impact du cycle immersion/émersion et de la présence de substrat vaseux ou sableux sur l'absorption en nutriments par les ulves. Les algues ont été incubées selon quatre conditions (immergées avec / sans substrat et émergées avec / sans substrat) sur une période de 48h, pendant laquelle les concentrations en nitrates, ammonium et phosphates dans des milieux immergés ont été suivies en parallèle des taux de croissance et des quantités d'azote et de phosphore fixées.

### Suivi des concentrations en nutriments

Dans le but de réaliser une comparaison des concentrations en nutriments entre les milieux avec ou sans sédiment, les données ont fait l'objet d'une analyse statistique. Le test de Mann-Whitney-Wilcoxon a été sélectionné afin de tester l'hypothèse nulle  $H_0$  que les médianes des concentrations en nutriments dans le milieu avec sédiment et dans le milieu sans sédiment sont identiques à un temps donné pour un risque d'erreur de 5 %. Les résultats des analyses statistiques sont exposés dans le Tableau 28 et le Tableau 29.

Dans le cas des ulves de la baie de Saint-Brieuc, les concentrations en ammonium, nitrates et phosphates (initialement à  $1,74 \pm 0,37 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $141,3 \pm 6,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$  et  $1,44 \pm 0,14 \mu\text{mol.L}^{-1}$  respectivement) ont rapidement diminué au cours du temps en présence ou absence de sable, atteignant des valeurs (Figure 59a-c) :

- $< 0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  en ammonium après 2h d'incubation, soit une réduction de  $78 \pm 9 \%$  des concentrations initiales.
- $< 10,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  en nitrates après 12h d'incubation, soit une réduction de  $95 \pm 5 \%$  des concentrations initiales.
- $< 0,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$  en phosphates après 12h d'incubation, soit une réduction de  $80 \pm 6 \%$  des concentrations initiales.

Aucune différence significative de concentration n'a été observée entre les deux modalités E+V+ et E+V- excepté pour les phosphates aux temps T0 et T2 (à un niveau de confiance de 95%, Test de Mann-Whitney ; Tableau 28Tableau ), qui étaient présents en plus grandes concentrations dans le milieu contenant du sable ( $1,49 \pm 0,12 \mu\text{mol.L}^{-1}$  contre  $1,21 \pm 0,15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Ce résultat suggère un relargage en phosphates par le substrat sableux dans les quelques heures de stabilisation du milieu précédant le début de l'expérimentation.

Dans le cas des ulves de la vasière du Lédano, une rapide diminution des concentrations en ammonium, nitrates et phosphates (initialement à  $1,73 \pm 0,40 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ,  $153,8 \pm 15,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$  et  $1,29 \pm 0,24 \mu\text{mol.L}^{-1}$  respectivement) a également pu être observée au cours de l'expérimentation, qu'il y ait présence ou absence de vase (Figure 59d-e) :

- les concentrations en ammonium ont diminué de 25-69 % dans les 2 premières heures d'incubation, et ont atteint des valeurs  $< 0,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  entre la 2<sup>e</sup> et la 4<sup>e</sup> heure d'incubation
- les concentrations en nitrates ont diminué de  $44 \pm 4 \%$  dans les 4 premières heures d'incubation, puis ont atteint des valeurs  $< 10,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  entre la 4<sup>e</sup> et la 12<sup>e</sup> heure d'incubation
- les concentrations en phosphates ont diminué de  $58 \pm 12 \%$  dans les 2 premières heures d'incubation, et ont atteint des valeurs  $< 0,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$  entre la 4<sup>e</sup> et la 12<sup>e</sup> heure d'incubation.

Une différence significative de concentrations en nutriments entre les deux conditions E+V+ et E+V- a uniquement été relevée pour les nitrates au temps T0 (Test de Mann-Whitney ; Tableau 29) : les concentrations en nitrates dans le milieu contenant de la vase ( $167,5 \pm 5,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) étaient significativement supérieures à celles relevées dans le milieu sans vase ( $140,0 \pm 0,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) à un niveau de confiance de 95 %. Cette observation suggère que la vase a été une source de nitrates pour le milieu d'incubation au cours de la courte période de stabilisation précédant le début de l'expérimentation.

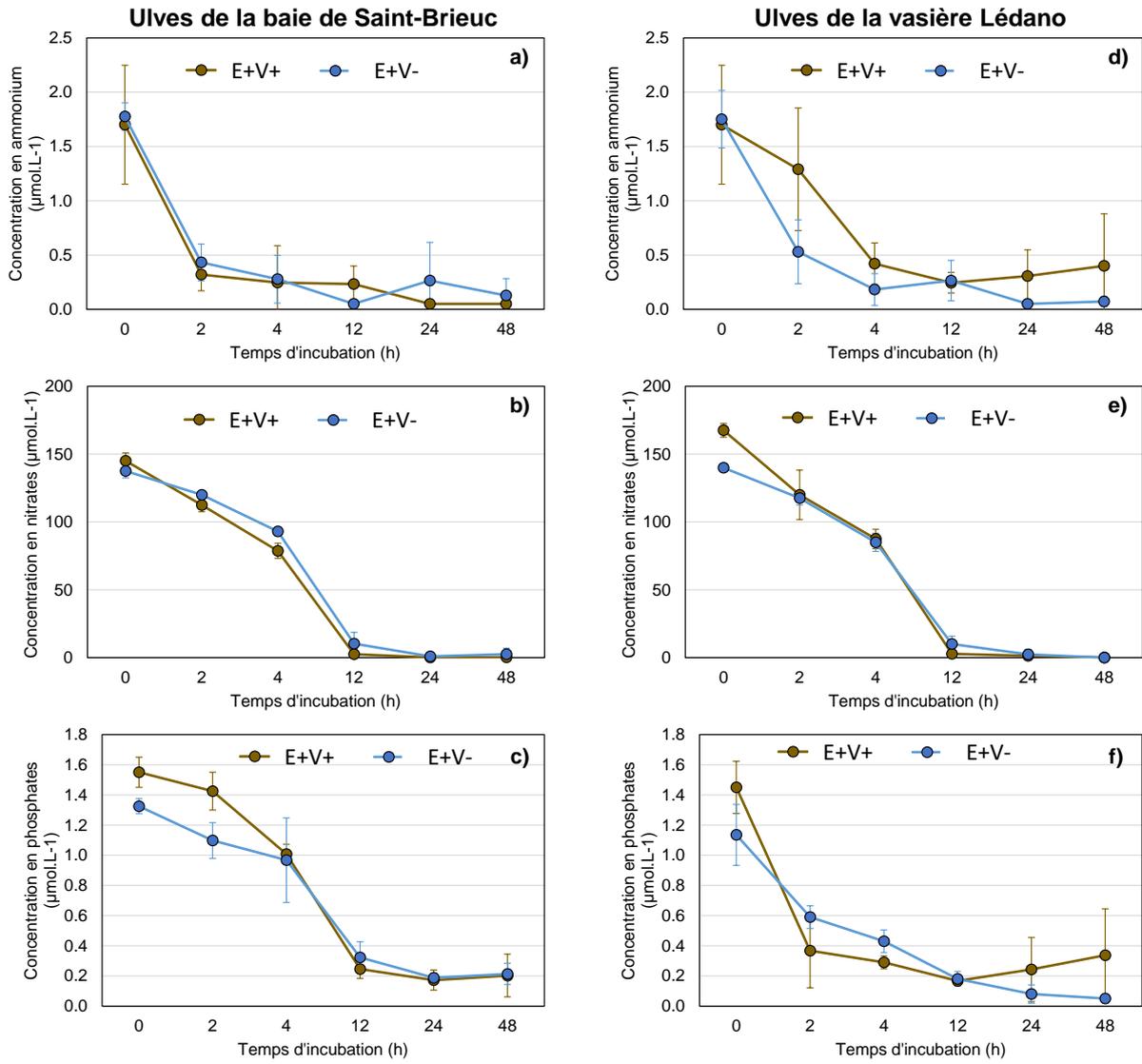


Figure 59. Evolution temporelle des concentrations en ammonium, nitrates et phosphates dans les conditions E+V+ et E+V- pour les ulves prélevées en baie de Saint-Brieuc (a-c) et sur la vasière du Lédano (d-e) ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 28. Résumé statistique des données de concentrations en nitrates, ammonium et phosphates relevées pour dans les milieux immergés avec (E+V+) et sans sédiment (E+V-) aux temps T0, T2, T4, T12, T24 et T48 pour les ulves en baie de Saint-Brieuc; associées aux résultats issus du Test de Mann-Whitney-Wilcoxon (à niveau de confiance de 95 %).

Concentration en nitrates		Nombre de répliqués	Moyenne (µmol/L)	Ecart-type (µmol/L)	Coefficient de variation (%)	Médiane (µmol/L)	Test de Mann-Whitney-Wilcoxon	
Temps d'incubation (h)	Modalité						P-value	Interprétation
T0	E+V+	4	145.0	5.8	4.0%	145.0	0.1333614	V+ = V-
	E+V-	4	137.5	5.0	3.6%	140.0		
T2	E+V+	4	112.5	5.0	4.4%	110.0	0.0602978	V+ = V-
	E+V-	4	120.0	0.0	0.0%	120.0		
T4	E+V+	4	78.8	5.6	7.1%	76.5	0.0594009	V+ = V-
	E+V-	4	93.0	3.5	3.7%	92.0		
T12	E+V+	4	2.6	3.6	140.0%	1.2	0.0814287	V+ = V-
	E+V-	4	10.3	8.4	81.7%	8.6		
T24	E+V+	4	0.2	0.2	103.6%	3.3	0.191266	V+ = V-
	E+V-	4	1.0	1.1	111.1%	5.8		
T48	E+V+	4	0.3	0.2	81.5%	0.3	0.112351	V+ = V-
	E+V-	4	2.7	4.3	161.8%	0.7		

Concentration en ammonium		Nombre de répliqués	Moyenne (µmol/L)	Ecart-type (µmol/L)	Coefficient de variation (%)	Médiane (µmol/L)	Test de Mann-Whitney-Wilcoxon	
Temps d'incubation (h)	Modalité						P-value	Interprétation
T0	E+V+	4	1.70	0.55	32.2%	1.65	0.657252	V+ = V-
	E+V-	4	1.78	0.13	7.1%	1.80		
T2	E+V+	4	0.32	0.15	46.4%	0.36	0.383629	V+ = V-
	E+V-	4	0.43	0.17	39.1%	0.43		
T4	E+V+	3	0.25	0.34	138.1%	0.05	0.853036	V+ = V-
	E+V-	4	0.28	0.22	79.5%	0.24		
T12	E+V+	3	0.23	0.17	70.7%	0.28	0.196705	V+ = V-
	E+V-	3	0.05	0.00	0.0%	0.05		
T24	E+V+	3	0.05	0.00	0.0%	0.05	0.114652	V+ = V-
	E+V-	4	0.27	0.35	132.5%	0.11		
T48	E+V+	4	0.05	0.00	0.0%	0.05	0.453252	V+ = V-
	E+V-	4	0.13	0.16	121.6%	0.05		

Concentration en phosphates		Nombre de répliqués	Moyenne (µmol/L)	Ecart-type (µmol/L)	Coefficient de variation (%)	Médiane (µmol/L)	Test de Mann-Whitney-Wilcoxon	
Temps d'incubation (h)	Modalité						P-value	Interprétation
T0	E+V+	4	1.55	0.10	6.5%	1.50	0.0228361	V+ ≠ V-
	E+V-	4	1.33	0.05	3.8%	1.30		
T2	E+V+	4	1.43	0.13	8.8%	1.40	0.0284294	V+ ≠ V-
	E+V-	4	1.10	0.12	10.8%	1.10		
T4	E+V+	4	1.01	0.07	6.5%	0.99	1.000000	V+ = V-
	E+V-	4	0.97	0.28	29.0%	0.92		
T12	E+V+	4	0.25	0.06	25.1%	0.25	0.56136	V+ = V-
	E+V-	4	0.32	0.10	32.3%	0.31		
T24	E+V+	4	0.17	0.07	38.9%	0.15	0.470484	V+ = V-
	E+V-	4	0.19	0.03	15.9%	0.19		
T48	E+V+	4	0.20	0.14	69.8%	0.20	0.859679	V+ = V-
	E+V-	3	0.21	0.07	32.9%	0.22		

Tableau 29. Résumé statistique des données de concentrations en nitrates, ammonium et phosphates relevées pour dans les milieux immergés avec (E+V+) et sans sédiment (E+V-) aux temps T0, T2, T4, T12, T24 et T48 pour les ulves de la vasière du Lédano; associées aux résultats issus du Test de Mann-Whitney-Wilcoxon (à niveau de confiance de 95 %).

Concentration en nitrates		Nombre de répliqués	Moyenne (µmol/L)	Ecart-type (µmol/L)	Coefficient de variation (%)	Médiane (µmol/L)	Test de Mann-Whitney-Wilcoxon	
Temps d'incubation (h)	Modalité						P-value	Interprétation
T0	E+V+	4	167.5	5.0	3.0%	170.0	0.017706	V+ ≠ V-
	E+V-	4	140.0	0.0	0.0%	140.0		
T2	E+V+	4	120.0	18.3	15.2%	120.0	1.0	V+ = V-
	E+V-	4	117.5	5.0	4.3%	120.0		
T4	E+V+	4	87.5	7.1	8.2%	85.0	0.882415	V+ = V-
	E+V-	4	85.0	6.7	7.9%	86.0		
T12	E+V+	4	2.9	3.6	125.2%	1.5	0.0606016	V+ = V-
	E+V-	4	10.1	5.8	57.1%	11.5		
T24	E+V+	4	1.4	1.5	102.4%	1.1	1.0	V+ = V-
	E+V-	4	2.4	3.7	155.3%	0.8		
T48	E+V+	4	0.1	0.2	120.0%	0.1	0.453252	V+ = V-
	E+V-	4	0.1	0.0	0.0%	0.1		

Concentration en ammonium		Nombre de répliqués	Moyenne (µmol/L)	Ecart-type (µmol/L)	Coefficient de variation (%)	Médiane (µmol/L)	Test de Mann-Whitney-Wilcoxon	
Temps d'incubation (h)	Modalité						P-value	Interprétation
T0	E+V+	4	1.70	0.55	32.2%	1.65	0.883848	V+ = V-
	E+V-	4	1.75	0.26	15.1%	1.70		
T2	E+V+	4	1.29	0.56	43.8%	1.35	0.112351	V+ = V-
	E+V-	4	0.53	0.29	55.4%	0.58		
T4	E+V+	4	0.42	0.19	45.4%	0.43	0.112351	V+ = V-
	E+V-	4	0.18	0.15	79.7%	0.15		
T12	E+V+	4	0.25	0.09	38.7%	0.23	0.885229	V+ = V-
	E+V-	4	0.27	0.19	69.9%	0.26		
T24	E+V+	4	0.31	0.24	78.0%	0.30	0.050208	V+ = V-
	E+V-	4	0.05	0.00	0.0%	0.05		
T48	E+V+	4	0.40	0.48	120.1%	0.23	0.218603	V+ = V-
	E+V-	4	0.07	0.05	62.1%	0.05		

Concentration en phosphates		Nombre de répliqués	Moyenne (µmol/L)	Ecart-type (µmol/L)	Coefficient de variation (%)	Médiane (µmol/L)	Test de Mann-Whitney-Wilcoxon	
Temps d'incubation (h)	Modalité						P-value	Interprétation
T0	E+V+	4	1.45	0.17	11.9%	1.50	0.101591	V+ = V-
	E+V-	4	1.14	0.20	17.8%	1.20		
T2	E+V+	4	0.37	0.25	66.9%	0.42	0.665002	V+ = V-
	E+V-	4	0.44	0.30	68.1%	0.56		
T4	E+V+	4	0.29	0.04	14.6%	0.30	0.050833	V+ = V-
	E+V-	4	0.43	0.07	17.3%	0.44		
T12	E+V+	4	0.17	0.03	17.1%	0.16	0.882415	V+ = V-
	E+V-	4	0.18	0.05	27.6%	0.17		
T24	E+V+	4	0.24	0.21	87.6%	0.20	0.218603	V+ = V-
	E+V-	4	0.08	0.06	75.0%	0.05		
T48	E+V+	4	0.34	0.31	91.0%	0.23	0.056519	V+ = V-
	E+V-	4	0.04	0.03	66.7%	0.05		

## Taux de croissance

Les taux de croissance des ulves de la baie de Saint-Brieuc et de la vasière de Lédano incubées dans les quatre conditions d'incubation (E+V+, E+V-, E-V- et E-V+) ont été estimés aux temps T12, T24 et T48 (Figure 60). Afin de comparer l'effet des conditions d'immersion/émersion et de la présence/absence de sédiment sur ce paramètre, les données ont été analysées par le test statistique des étendues multiples, permettant d'identifier, avec un risque d'erreur de 5 %, les différences significatives entre les moyennes des populations sur la base de la comparaison des intervalles de confiance associés à chaque moyenne (Intervalles LSD de Fisher ; Tableau 30).

Les ulves de la baie de Saint-Brieuc ont montré de forts taux de croissance dans les 12 premières heures d'incubation pour les quatre conditions d'incubation (en moyenne  $18,8 \pm 4,2$  %/j). Ces taux de croissance se sont ensuite maintenus jusqu'à la fin des 48h d'expérimentation pour les deux conditions immergées (E+V+ et E+V- ;  $17,3 \pm 2,7$  %/j), tandis qu'ils ont significativement diminué pour les ulves émergées, atteignant des valeurs moyennes de  $10,0 \pm 2,4$  %/j et  $8,7 \pm 2,5$  %/j pour les conditions E-V- et E-V+ respectivement. Cette diminution des taux de croissance indique un arrêt de la croissance des ulves émergées entre la 12<sup>e</sup> et la 48<sup>e</sup> heure d'incubation suite à une phase de croissance comparable à celles des ulves immergées au cours des 12 premières heures d'expérimentation.

Les ulves de la vasière du Lédano ont montré des taux de croissance très variables selon les conditions d'incubation au cours des 12 premières heures : les algues se sont peu, voire pas, développées dans les conditions E+V+ et E-V-, contrairement aux algues des conditions E+V- et E-V+ dont les taux de croissance atteignaient  $20,3 \pm 2,1$  %/j et  $16,9 \pm 5,3$  %/j respectivement. Aux temps T24 et T48, les plus fortes croissances ont été relevées pour les ulves en condition d'immersion (E+V- et E+V+ ; en moyenne  $9,2 \pm 4,3$  %/j), comparativement aux ulves émergées qui ont présenté de faibles taux de croissance ( $< 4,5 \pm 1,5$  %/j), parfois nuls.

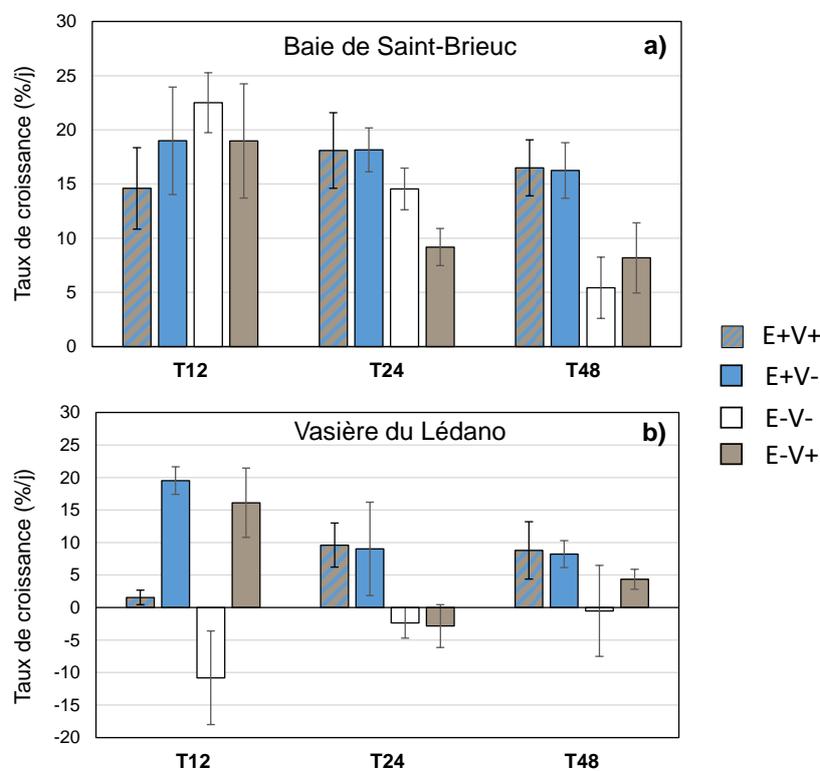


Figure 60. Evolution temporelle des taux de croissance (en %/j) des ulves prélevés en baie de Saint-Brieuc (a) et sur la vasière du Lédano pour les quatre conditions d'incubation étudiées ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 30. Analyse statistique des taux de croissance des ulves des ulves des deux sites d'étude aux temps T12, T24 et T48 pour les quatre modalités testées (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95%.

Taux de croissance			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Modalité	Nombre de répliquats	Moyenne (%/j)	Ecart-type (%/j)	Groupes homogènes	Moyenne (%/j)	Ecart-type (%/j)	Groupes homogènes
T12	E+V+	4	14.60	3.76	a	2.28	1.12	b
	E+V-	4	18.99	4.96	ab	14.27	12.09	c
	E-V-	4	22.51	2.76	b	-10.08	7.20	a
	E-V+	4	18.98	5.27	ab	16.85	5.32	c
T24	E+V+	4	18.10	3.49	b	9.97	3.38	b
	E+V-	4	18.16	2.03	b	9.39	7.19	b
	E-V-	4	14.55	1.93	b	-2.00	2.35	a
	E-V+	4	6.24	3.56	a	-3.60	3.03	a
T48	E+V+	4	16.49	2.59	b	8.98	4.40	b
	E+V-	4	16.26	2.56	b	8.40	2.08	b
	E-V-	4	5.43	2.83	a	-0.34	7.00	a
	E-V+	4	8.19	3.24	a	4.52	1.54	ab

### Quotas azotés et phosphorés des tissus algaux

Les quotas azotés et phosphorés des ulves ont également fait l'objet de tests statistiques. Le test de Mann-Whitney-Wilcoxon a également été utilisé pour déterminer si l'évolution des quotas au cours du temps était significative par rapport au temps T0 (risque d'erreur de 5 % ; Tableau 31 et Tableau 33). Afin de comparer les quotas des ulves entre les quatre modalités testées (E+V+, E+V-, E-V- et E-V+) à un temps donné, le test des étendues multiples a été appliqué (risque d'erreur de 5 % ; Tableau 32 et Tableau 34) .

Au temps T0, les quotas azotés des ulves de la baie de Saint-Brieuc et de la vasière du Lédano étaient respectivement de  $1,22 \pm 0,20$  g/100g MS et  $2,32 \pm 0,24$  g/100g MS (Figure 61).

En condition d'immersion (E+V- et E+V+), les ulves de la baie de Saint-Brieuc ont montré une augmentation de leurs quotas azotés dans les 12 premières heures (de  $74 \pm 1$  %), atteignant une valeur moyenne de  $2,12 \pm 0,02$ g/100g MS, qui s'est ensuite maintenue jusqu'à la fin des 48h d'expérimentation. En condition d'émersion (E-V- et E-V+), les quotas azotés des ulves de la baie de Saint-Brieuc sont restés similaires au quota initial, bien qu'une légère augmentation entre la 12<sup>e</sup> et la 24<sup>e</sup> heures d'incubation ait été observée: les quotas azotés atteignaient en moyenne  $1,52 \pm 0,03$  g/100g MS à T24 (Tableau 31).

Pour les ulves de la vasière du Lédano, les quotas azotés ont également augmenté dans les 12 premières heures en conditions d'immersion (atteignant en moyenne  $3,08 \pm 0,04$  g/100g MS), avant de diminuer jusqu'à la fin des 48h d'expérimentation (atteignant en moyenne  $2,60 \pm 0,17$  g/100g MS). En conditions d'émersion, les ulves du Lédano ont montré une diminution de leurs quotas azotés dans les 12 premières heures ( $1,96 \pm 0,01$  g/100g MS), qui se sont ensuite maintenus jusqu'à la fin de l'expérimentation. La diminution des quotas azotés en début d'incubation indique que les ulves ont puisé dans leurs stocks internes en azote pour soutenir leur croissance (Tableau 31).

Pour les deux sites d'étude, les quotas azotés des ulves en condition d'immersion étaient significativement supérieurs à ceux des ulves en condition d'émersion à chaque pas de temps suivi (à un niveau de confiance de 95 % ; Tableau 32). Pas de différence significative n'a été mise en évidence en fonction de la présence ou de l'absence de sédiment.

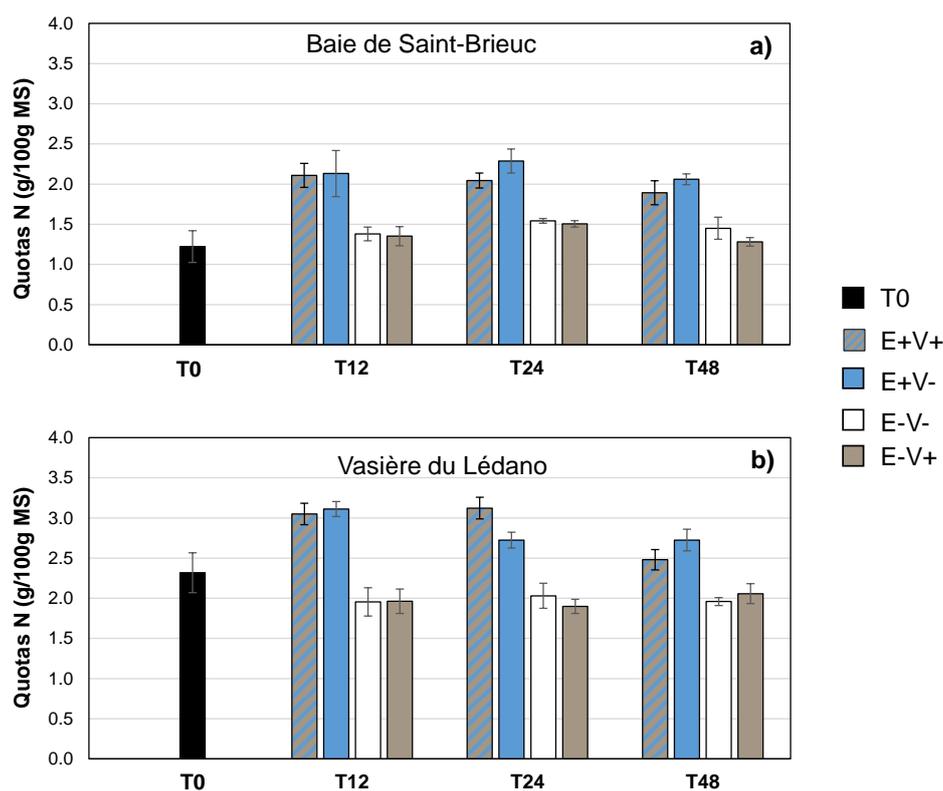


Figure 61. Evolution temporelle des quotas azotés (en g/100g MS) des ulves prélevées en baie de Saint-Brieuc (a) et sur la vasière du Lédano (b) pour les quatre conditions d'incubation étudiées ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 31. Résultats du test de Mann-Whitney-Wilcoxon appliqué aux quotas azotés des ulves des deux sites d'études (niveau de confiance : 95 %)

Quotas azotés		Ulves de la baie de Saint-Brieuc		Ulves de la vasière du Lédano	
Modalité	Temps d'incubation (h)	P-value	Interprétation	P-value	Interprétation
E+V+	T0	0.0303826	T0 $\neq$ T12	0.0303826	T0 $\neq$ T12
	T12				
	T0	0.0303826	T0 $\neq$ T24	0.0303826	T0 $\neq$ T24
	T24				
T0	0.0303826	T0 $\neq$ T48	0.31232	T0 = T48	
T48					
E+V-	T0	0.0303826	T0 $\neq$ T12	0.0303826	T0 $\neq$ T12
	T12				
	T0	0.0303826	T0 $\neq$ T24	0.112351	T0 = T24
	T24				
T0	0.0294009	T0 $\neq$ T48	0.0606016	T0 = T48	
T48					
E-V-	T0	0.467823	T0 = T12	0.470484	T0 $\neq$ T12
	T12				
	T0	0.0303826	T0 $\neq$ T24	0.146489	T0 = T24
	T24				
T0	0.245383	T0 = T48	0.0303826	T0 $\neq$ T48	
T48					
E-V+	T0	0.383629	T0 = T12	0.0606016	T0 $\neq$ T12
	T12				
	T0	0.0303826	T0 $\neq$ T24	0.0303826	T0 $\neq$ T24
	T24				
T0	0.884544	T0 = T48	0.0606016	T0 = T48	
T48					

Tableau 32. Analyse statistique des quotas azotés des ulves des deux sites d'étude aux temps T12, T24 et T48 pour les quatre modalités testées (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95%.

Quotas azotés			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Modalité	Nombre de répliquats	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes
T12	E+V+	4	2.11	0.15	b	3.05	0.14	b
	E+V-	4	2.13	0.28	b	3.11	0.09	b
	E-V-	4	1.38	0.09	a	1.96	0.17	a
	E-V+	4	1.35	0.11	a	1.97	0.15	a
T24	E+V+	4	2.04	0.10	b	3.12	0.13	c
	E+V-	4	2.29	0.15	c	2.73	0.10	b
	E-V-	4	1.54	0.03	a	2.03	0.16	a
	E-V+	4	1.51	0.04	a	1.90	0.09	a
T48	E+V+	4	1.89	0.15	c	2.48	0.13	b
	E+V-	4	2.07	0.07	d	2.73	0.14	c
	E-V-	4	1.45	0.14	a	1.96	0.05	a
	E-V+	4	1.28	0.05	a	2.06	0.13	a

Les quotas phosphorés initiaux des ulves en baie de Saint-Brieuc et de la vasière du Lédano étaient respectivement de  $0,108 \pm 0,005$  g/100g MS et  $0,125 \pm 0,024$  g/100g MS (Figure 62). Pour les deux sites, les quotas phosphorés des ulves sont restés relativement stables au cours des 48h d'expérimentation. Les valeurs n'étant pas significativement différentes du quota à T0 (à un niveau de confiance de 95 % ; Tableau 33). Par ailleurs, les tests statistiques n'ont pas mis en évidence de différences de stockage en azote et phosphore entre les conditions avec ou sans sédiment (Tableau 34).

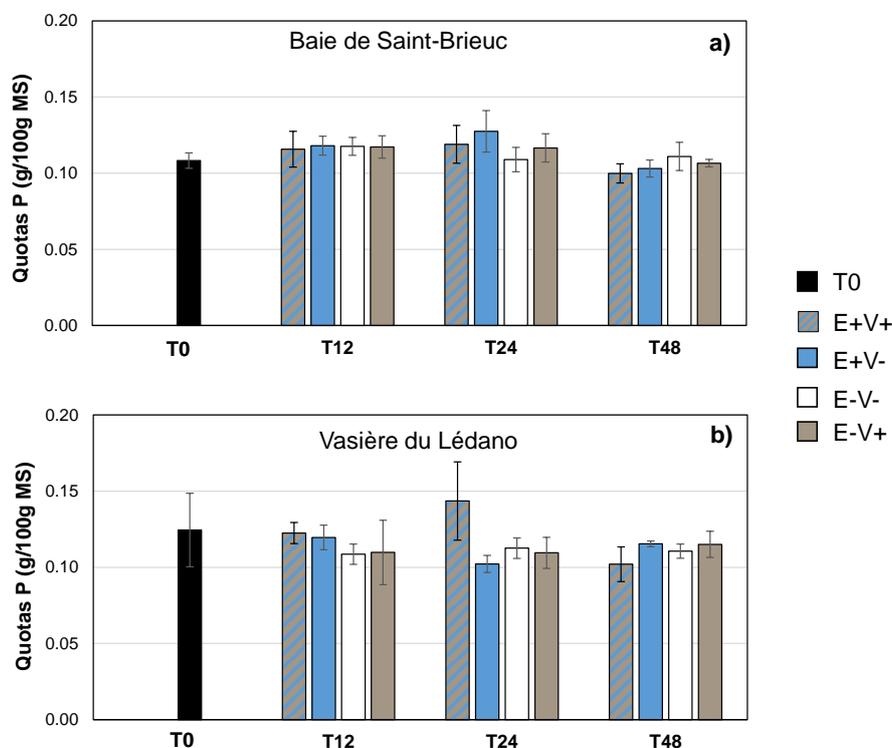


Figure 62. Evolution temporelle des quotas phosphorés (en g/100g MS) des ulves prélevées en baie de Saint-Brieuc (a) et sur la vasière du Lédano (b) pour les quatre conditions d'incubation étudiées ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 33. Résultats du test de Mann-Whitney-Wilcoxon appliqué aux quotas azotés des ulves des deux sites d'études (niveau de confiance : 95 %)

Quotas phosphorés		Ulves de la baie de Saint-Brieuc		Ulves de la vasière du Lédano	
Modalité	Temps d'incubation (h)	P-value	Interprétation	P-value	Interprétation
E+V+	T0	0.56136	T0 = T12	0.470484	T0 = T12
	T12				
	T0	0.31232	T0 = T24	0.309423	T0 = T24
	T24				
T0	0.245383	T0 = T48	0.0606016	T0 = T48	
T48					
E+V-	T0	0.245383	T0 = T12	0.56136	T0 = T12
	T12				
	T0	0.0606016	T0 = T24	0.0606016	T0 = T24
	T24				
T0	0.665002	T0 = T48	0.885229	T0 = T48	
T48					
E-V-	T0	0.191266	T0 = T12	0.245383	T0 = T12
	T12				
	T0	1.0	T0 = T24	0.883848	T0 = T24
	T24				
T0	0.771499	T0 = T48	0.306491	T0 = T48	
T48					
E-V+	T0	0.31232	T0 = T12	0.31232	T0 = T12
	T12				
	T0	0.31232	T0 = T24	0.19393	T0 = T24
	T24				
T0	0.8852	T0 = T48	1.0	T0 = T48	
T48					

Tableau 34. Analyse statistique des quotas phosphorés des ulves des deux sites d'étude aux temps T12, T24 et T48 pour les quatre modalités testées (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95%.

Quotas phosphorés			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Modalité	Nombre de répliquats	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes	Moyenne (g/100g MS)	Ecart-type (g/100g MS)	Groupes homogènes
T12	E+V+	4	0.116	0.010	a	0.123	0.007	c
	E+V-	4	0.118	0.010	a	0.120	0.006	bc
	E-V-	4	0.118	0.004	a	0.109	0.007	a
	E-V+	4	0.117	0.009	a	0.110	0.007	ab
T24	E+V+	4	0.119	0.011	ab	0.144	0.009	b
	E+V-	4	0.127	0.009	b	0.102	0.007	a
	E-V-	4	0.109	0.004	a	0.113	0.004	a
	E-V+	4	0.117	0.007	ab	0.109	0.011	a
T48	E+V+	4	0.100	0.005	a	0.102	0.004	a
	E+V-	4	0.103	0.006	ab	0.116	0.005	b
	E-V-	4	0.111	0.007	ab	0.111	0.004	b
	E-V+	4	0.107	0.005	b	0.115	0.007	b

### Fixation d'azote et de phosphore par les ulves

La Figure 63 illustre les résultats de fixation d'azote par les ulves des deux sites d'étude à T12, T24 et T48 pour les 4 conditions d'incubation testées. Ces paramètres ont également fait l'objet d'un test statistique des étendues multiples (risque d'erreur de 5 % ; Tableau 35. Analyse statistique des quantités d'azote fixées par les ulves des deux sites d'étude aux temps T12, T24 et T48 pour les quatre modalités testées (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95 %. Tableau 35 et Tableau 36).

Les ulves de la baie de Saint-Brieuc et de la vasière du Lédano ont fixé de plus grandes quantités d'azote en condition d'immersion (respectivement  $23,7 \pm 3,4$  mg et  $6,6 \pm 1,7$  mg), en comparaison des deux autres conditions en émergence (respectivement  $6,0 \pm 1,7$  mg et  $< 0$  mg). Les différences de fixation entre ces deux modalités sont significatives à un niveau de confiance de 95 % (Tableau 35). Par ailleurs, la fixation d'azote a été majoritairement réalisée dans les 12 premières heures.

Les quantités de phosphore fixées à T12 par les ulves de la baie de Saint-Brieuc étaient en moyenne de  $0,33 \pm 0,06$  mg pour les 4 conditions d'incubation testées (Figure 64), puis les valeurs n'ont pas montré d'évolution significative jusqu'à la fin de l'expérimentation. Les ulves de la vasière du Lédano ont fixé de faibles quantités de phosphore au cours de l'expérience, avec des valeurs majoritairement  $< 0,2$  mg, excepté à T24 pour la condition E+V+ où un maximum a été relevé à  $0,54 \pm 0,20$  mg.

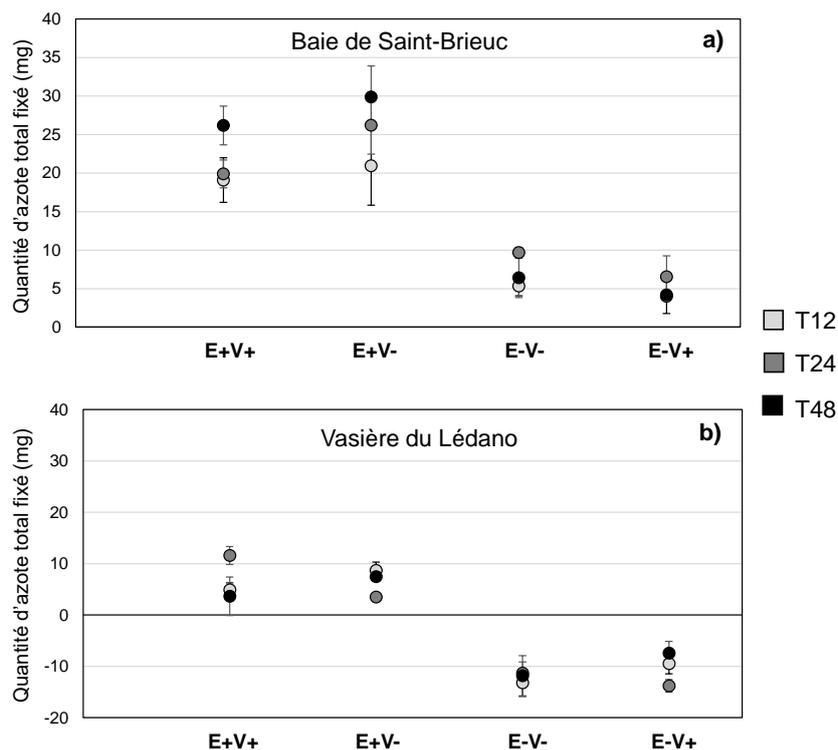


Figure 63. Evolution temporelle des quantités d'azote fixées (en mg) par les ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) pour les quatre conditions d'incubation étudiées ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 35. Analyse statistique des quantités d'azote fixées par les ulves des deux sites d'étude aux temps T12, T24 et T48 pour les quatre modalités testées (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95 %.

Quantité d'azote fixée			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Modalité	Nombre de répliquats	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes
T12	E+V+	4	19.09	2.90	b	4.92	1.34	c
	E+V-	4	20.95	5.12	b	8.71	1.61	d
	E-V-	4	5.34	1.27	a	-13.21	2.67	a
	E-V+	4	3.99	2.22	a	-9.45	2.01	b
T24	E+V+	4	19.89	1.81	b	11.58	1.75	d
	E+V-	4	26.22	3.76	c	3.51	0.78	c
	E-V-	4	9.68	0.67	a	-11.33	2.18	b
	E-V+	4	6.55	2.72	a	-13.80	1.22	a
T48	E+V+	4	26.18	2.52	b	3.64	3.74	b
	E+V-	4	29.87	4.03	b	7.47	0.80	b
	E-V-	4	6.40	2.55	a	-11.84	3.91	a
	E-V+	4	4.18	0.63	a	-7.43	2.29	a

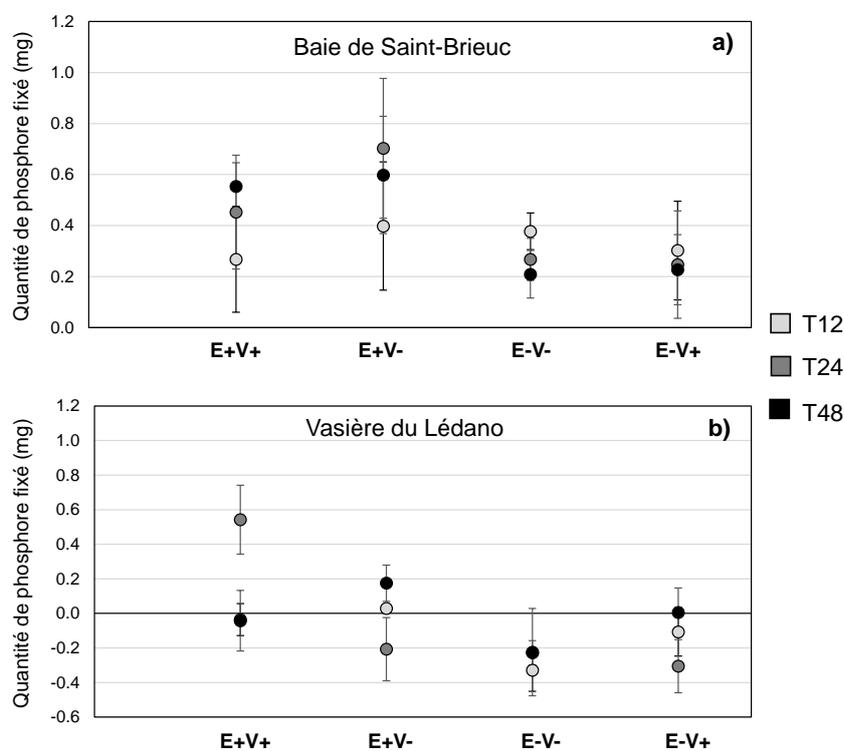


Figure 64. Evolution temporelle des quantités de phosphore fixées (en mg) par les ulves de la baie de Saint-Brieuc (a) et de la vasière du Lédano (b) pour les quatre conditions d'incubation étudiées ( $\pm$  écart-type, n=4)

Tableau 36. Analyse statistique des quantités de phosphore fixées par les ulves des deux sites d'étude aux temps T12, T24 et T48 pour les quatre modalités testées (Test des étendues multiples, Intervalles LSD de Fisher). Les résultats de l'analyse statistique sont représentés par des lettres. Pour un temps donné, chaque lettre correspond à un groupe de données statistiquement identiques à un niveau de confiance de 95 %.

Quantité de phosphore fixée			Ulves de la baie de Saint-Brieuc			Ulves de la vasière du Lédano		
Temps d'incubation (h)	Modalité	Nombre de répliquats	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Groupes homogènes
T12	E+V+	4	0.27	0.21	a	-0.04	0.09	b
	E+V-	4	0.40	0.25	a	0.03	0.02	b
	E-V-	4	0.38	0.07	a	-0.33	0.12	a
	E-V+	4	0.30	0.19	a	-0.11	0.14	b
T24	E+V+	4	0.45	0.22	ab	0.54	0.20	b
	E+V-	4	0.70	0.27	b	-0.21	0.18	a
	E-V-	4	0.27	0.08	a	-0.23	0.07	a
	E-V+	4	0.25	0.21	a	-0.31	0.15	a
T48	E+V+	4	0.55	0.09	b	-0.04	0.18	ab
	E+V-	4	0.60	0.23	b	0.17	0.10	b
	E-V-	4	0.21	0.09	a	-0.22	0.25	a
	E-V+	4	0.23	0.14	a	0.01	0.14	ab

## Discussion

### Quel est l'impact du cycle jour/nuit sur l'absorption des nutriments ?

La première expérimentation visait à évaluer l'impact du cycle de photopériode sur l'absorption en nutriments par les ulves. Le suivi des concentrations en nitrates, ammonium et phosphates dans les quatre conditions de photopériodes testées (J/N 24/0, 16/8, 8/16, 0/24) a tout d'abord montré que **l'absorption des nutriments se poursuivait à l'obscurité**. Une diminution des concentrations en nutriments a en effet été observée en condition d'obscurité pendant 24h, et pendant la phase d'obscurité succédant à la phase diurne des cycles de photopériode J/N 16/8 et 8/16. Plusieurs études antérieures ont documenté la capacité des algues à absorber les nitrates et l'ammonium en conditions nocturnes. Pérez-Mayorga (2011) a constaté que le contenu cellulaire azoté d'*Ulva lactuca* augmentait aussi bien pendant la nuit qu'au cours de la journée, suggérant que cette espèce était capable d'absorber les nitrates aussi efficacement à la lumière qu'à l'obscurité. De la même manière, Gevaert et al. (2007) constatent que l'absorption en ammonium n'est jamais nulle lorsqu'*Ulva pertusa* est placée à l'obscurité. L'absorption des nitrates et de l'ammonium impliquant des processus consommateurs d'énergie, il a été suggéré que l'énergie nécessaire au maintien de ces processus actifs à l'obscurité serait issue de la respiration, permettant la mobilisation de ressources en ATP et molécules carbonées de l'algue en l'absence de lumière (Corzo et Niell 1992; Gevaert, Barr et Rees 2007). En parallèle, un transport passif, ne requérant pas d'énergie lumineuse pour alimenter les systèmes de transports membranaires peut également se produire en condition d'obscurité ; ce type de transport est induit par un gradient de concentration (Raven 1976).

La présente étude a **néanmoins** montré que **l'absorption des nitrates et des phosphates par *Ulva armoricana* était plus atténuée à l'obscurité qu'en condition de lumière**. Cela suggère que, même si les processus impliqués dans l'absorption des nutriments se poursuivent en l'absence de lumière pour *Ulva armoricana*, ils semblent qu'ils soient plus performants pour les nitrates et les phosphates en conditions lumineuses. Nishihara et al. (2005) ont également mis en évidence un effet de l'intensité lumineuse sur la cinétique d'absorption des nitrates de l'algue rouge *Laurencia brongniartii*, dont les vitesses maximales d'absorption ( $V_{max}$ ) étaient significativement supérieures sous une intensité lumineuse de  $40 \mu\text{mol photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $V_{max} = 6,03 \pm 0,7 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ) que sous une intensité de 15

$\mu\text{mol photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $V_{\text{max}} = 1,46 \pm 0,3 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ). Néanmoins, ces effets de l'intensité lumineuse sur les processus d'absorption en nitrates ne sont pas toujours observés : aucune différence de vitesse d'absorption des nitrates n'a par exemple été relevée entre les conditions de lumière et d'obscurité pour les espèces *Ulva expansa*, *Ulva intestinalis* et *Ulva rigida* dans de précédentes études (Kennison, Kamer et Fong 2011; Corzo et Niell 1992). Cela suggère que l'effet de la lumière sur les processus d'absorption en nutriments peut être spécifique aux espèces ou aux populations d'algues.

Contrairement aux nitrates et aux phosphates, **l'ammonium a été similairement absorbé en conditions d'obscurité et de lumière par *Ulva armoricana***. Cette observation pourrait tout d'abord s'expliquer par les faibles niveaux de concentrations en ammonium ( $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) en comparaison des niveaux de concentrations en nitrates ( $150 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Les fortes vitesses d'absorption en ammonium caractéristiques des ulves (Runcie, Ritchie et Larkum 2003; Luo, Liu et Xu 2012) auraient impliqué un rapide épuisement de l'ammonium dans le milieu, ne permettant pas de percevoir une atténuation de l'absorption au cours du temps. L'absence d'atténuation de l'absorption en ammonium entre les conditions diurne et nocturne, *a contrario* des nitrates, pourrait également s'expliquer par le fait que les enzymes catalysant successivement la réduction des nitrates en nitrites (i.e. la nitrate réductase) puis celle des nitrites en ammonium (la nitrite réductase) nécessitent de l'énergie issue de la photosynthèse (Huber, Bachmann et Huber 1996; Esteves-Ferreira et al. 2018). Après avoir été absorbés par les ulves, les nitrates sont stockés dans des réservoirs intracellulaires, qui une fois à saturation, peuvent déclencher un signal d'inhibition pour limiter les processus d'absorption en azote (Naldi et Viaroli 2002; Kennison, Kamer et Fong 2011). Il est, de fait probable, qu'en condition d'obscurité, l'absence d'énergie lumineuse limite la réduction des nitrates en ammonium, ce qui engendre une accumulation des nitrates dans les réservoirs intracellulaires, qui vont réguler l'absorption en nitrates en conséquence.

Le suivi des taux de croissance des ulves en parallèle des concentrations en nutriments dans le milieu d'incubation a permis de mettre en évidence que **la croissance des ulves était découplée des processus d'absorption en azote et phosphore inorganique**. En conditions d'obscurité pendant 24h, les ulves ont en effet continué à absorber les nutriments, sans augmenter leur biomasse. Sulpice et al. (2014) évoquent un tel découplage concernant l'absorption du carbone. Ils rapportent que les algues réalisent cette absorption le jour, car la réduction du dioxyde de carbone nécessite de l'énergie lumineuse, et qu'en condition nocturne, le carbone fixé est métabolisé pour fournir l'énergie et les composés organiques complexes requis pour le métabolisme des cellules et la croissance des algues.

Dans la présente étude, les ulves de la baie de Saint-Brieuc incubées sous les cycles de photopériode J/N 16/8 et 8/16 ont montré des taux de croissance supérieurs à ceux des ulves incubées pendant 24h à la lumière. Cette observation suggère que la phase nocturne peut avoir un effet positif sur les processus de croissance des ulves de la baie de Saint-Brieuc. En comparaison avec les ulves de la baie de Saint-Brieuc, les ulves de la vasière du Lédano n'ont pas montré de différences significatives de croissance entre les trois conditions de photopériode incluant une période de jour (J/N 24/0, 16/8 et 8/16). Cette variabilité des réponses de croissance aux différents cycles de photopériode entre les ulves de Saint-Brieuc et du Lédano conforte les résultats de Fort et al. (2019), qui constatent que **l'impact du cycle de photopériode sur la croissance des ulves est spécifique à chaque espèce / population d'ulves**. Ils montrent que certaines espèces se développent majoritairement la nuit tandis que d'autres se développent similairement en conditions nocturne et diurne. Cette variabilité interspécifique peut également être mise en évidence par la diversité des résultats publiés dans la littérature (Titlyanov, Titlyanova et Lüning 1996; Lüning 2005). D'ailleurs, celle-ci n'est pas encore bien comprise. Plusieurs études suggèrent une inter-connection entre le rythme circadien des algues et les processus de croissance (Titlyanov, Titlyanova et Lüning 1996; Fort et al. 2019; Sournia 1974; Harris 1978; Nelson et Brand 1979). Britz et Briggs (1976) ont démontré que l'orientation des chloroplastes des ulves suivait un rythme circadien non-induit par la lumière, qui faisait varier l'efficacité d'absorption de la lumière au cours d'un cycle journalier de 24h. Plusieurs études antérieures ont mis en évidence que les vitesses de croissance des ulves pouvaient être rythmées par cette horloge circadienne (Titlyanov, Titlyanova et Lüning 1996; Lüning 2001; Lüning 2005). Titlyanov et al. (1996)

ont par exemple montré que les vitesses de croissance d'*Ulva pseudocurvata* augmentaient en début de nuit puis diminuaient pendant la période diurne, et que cette algue conservait ce rythme circadien sous conditions de lumière continue pendant 24h. Cette idée soutiendrait la variabilité des réponses de croissance entre les ulves de la vasière du Lédano et les ulves de la baie de Saint-Brieuc. Par ailleurs, elle pourrait expliquer pourquoi les taux de croissance ne sont pas positivement corrélés à la durée d'exposition à la lumière pour les deux populations d'ulves.

## Quel est l'impact du cycle immersion/émersion sur l'absorption en nutriment ?

En condition d'immersion, les contenus cellulaires azotés des ulves ont significativement augmenté au cours des 12 premières heures d'incubation, en concomitance avec la diminution des concentrations en nitrates et ammonium dans le milieu. Ces observations traduisent la capacité des ulves à absorber et assimiler rapidement les nutriments azotés présents dans l'eau de mer (Pérez-Mayorga 2011; Teichberg et al. 2007). Comparativement aux conditions d'immersion, les contenus cellulaires en azote des ulves incubées en condition d'émersion ont peu varié au cours du temps. Cela peut notamment s'expliquer par la différence de nutriments disponibles dans l'environnement immédiat de l'algue : en condition d'émersion, l'algue a bénéficié des nutriments présents dans une fine pellicule d'eau de mer tandis qu'en condition d'immersion, les algues étaient incubées dans 12 L d'eau de mer enrichie en nutriments. Toutefois, le fait qu'une légère augmentation des quotas azotés ait été observée en début d'expérimentation pour les ulves de la baie de Saint-Brieuc en condition d'émersion montre que les ulves sont aussi capables d'absorber les nutriments à partir de la fine pellicule d'eau de mer résiduelle dans laquelle elles reposent à marée basse. **Les ulves émergées sur l'estran pourraient donc continuer à bénéficier d'une source sédimentaire en nutriments, même si l'immersion semble, d'après nos expérimentations, constituer la condition optimale pour l'absorption en nitrates et ammonium par les ulves.** Les travaux de Thomas et Turpin (1980; 1987) ont, en outre, montré que les vitesses d'absorption en nitrates et ammonium d'algues émergées (*Gracilaria pacifica*, *Gigartina papillata*, *Enteromorpha intestinalis*, *Pelvetiopsis limitata* et *Fucus distichu*) à marée basse augmentaient significativement une fois que les thalles étaient à nouveau immergés dans la colonne d'eau à marée montante.

Les ulves de la vasière du Lédano et de la baie de Saint-Brieuc ont montré de plus forts taux de croissance en condition d'immersion qu'en condition d'émersion. Ces observations mettent en évidence que **l'émersion des thalles ne constitue pas la condition optimale pour la croissance des ulves des deux sites d'étude.** Plusieurs paramètres pourraient l'expliquer dans notre expérimentation. Tout d'abord, les conditions d'émersion, associées aux marées basses, engendrent une perte d'eau des tissus algaux, et par conséquent, les confrontent notamment à un stress de dessiccation (Flores-Molina et al. 2014). Ce stress peut induire une diminution des vitesses de croissance, en inhibant l'activité photosynthétique des algues (Heber et al. 2010; Pandey et al. 2010). Flores-Molina *et al.* (2014) ont montré qu'en condition d'émersion, le phénomène de dessiccation serait à l'origine d'une diminution des performances photosynthétiques de l'algue *Ulva compressa*. Ce stress induirait, chez cette espèce algale, un dysfonctionnement (et non une photo-inhibition) des processus impliqués dans la photosynthèse. En plus de la dessiccation, l'émersion des thalles pourrait induire une limitation en éléments inorganiques (carbone, azote et phosphore) de la croissance algale. Zou et Gao (2002) ont montré que les conditions d'immersion/d'émersion d'*Ulva lactuca* pouvaient impacter sa capacité à absorber le dioxyde de carbone, qui est nécessaire à la réalisation de la photosynthèse. Ils ont mis en évidence que l'affinité au carbone inorganique de cette espèce d'ulve était meilleure en milieu aquatique qu'en milieu aérien. Selon Beer et al. (2014), la privation d'azote inorganique des algues émergées à marée basse peut altérer leur activité photosynthétique, en diminuant à la fois la synthèse de chlorophylle nécessaire à la captation de l'énergie lumineuse ainsi que les niveaux de Rubisco, enzyme impliquée dans la fixation de carbone. Même si ces paramètres étaient contrôlés dans notre étude, la température et l'ensoleillement sont aussi des paramètres qui peuvent avoir un impact sur les capacités photosynthétiques des ulves en milieu naturel. Lorsque les périodes d'émersion sont

associées à des phases de fort ensoleillement, la température ressentie par les algues peut atteindre des valeurs élevées, pouvant affecter les processus biogéochimiques de la photosynthèse. Plusieurs études ont documenté les impacts négatifs des forts niveaux d'ensoleillement sur les performances photosynthétiques des macroalgues, sur leurs pigments ou encore leur vitesses de croissance (Talarico et Maranzana 2000; Poppe, Hanelt et Wiencke 2002; Poppe et al. 2003; Roleda, Nyberg et Wulff 2012). Pendant les phases d'émersion, les algues sont donc soumises à des conditions de croissance moins optimales qu'en condition d'immersion.

La présente étude s'intéressait également à l'impact de la présence/absence de sédiment et de sa nature (i.e. vase, sable) sur l'absorption et l'assimilation des nutriments par les ulves. Les résultats obtenus n'ont **pas mis en évidence d'impact particulier lié au sédiment sur les paramètres écophysologiques des ulves**. Dans le cas des conditions d'immersion continue pendant 48h, cela peut s'expliquer par le fait que l'eau de mer du milieu d'incubation était concentrée en nutriments azotés. À partir des flux benthiques diffusifs mesurés sur la vasière du Lédano en juillet dans le cadre de l'Axe 2, il a été estimé que le sédiment a apporté environ  $17 \mu\text{mol.L}^{-1}$  d'ammonium et pris environ  $36 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de nitrates dans le milieu d'incubation en 48h d'expérimentation. Les flux sédimentaires étaient donc très faibles en comparaison aux concentrations en nitrates ( $150 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) et ammonium ( $2,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) du milieu d'incubation en ammonium. Dans le cadre des études CIMAV P3 menées par le CEVA sur la vasière du Lédano de 2016 à 2018, il avait en effet été remarqué que l'apport sédimentaire en azote aux algues n'était perceptible que lorsque les concentrations en nitrates de la colonne d'eau atteignaient de faibles niveaux (CEVA, 2016, 2017, 2018). Concernant les conditions d'émersion continue pendant 48h, l'absence d'impact du sédiment sur l'assimilation des nutriments par les ulves s'explique soit par le fait que l'absorption en nutriments est tellement faible qu'elle n'est pas perceptible à partir de l'expérimentation mise en place, soit que d'autres facteurs (tel que le mouvement de l'eau lié aux cycles des marées ; Barr et al. (2008)), conditionnent l'apport sédimentaire aux thalles. Le mouvement de l'eau permettrait notamment une remise en suspension des particules sédimentaires. Tandis que la capacité des algues à intercepter le flux de nutriments provenant du sédiment a été démontrée à plusieurs reprises (McGlathery, Pedersen et Borum 1996; Tyler, McGlathery et Anderson 2001), les mécanismes impliqués dans les transferts et les processus d'absorption des algues restent encore mal connus à ce jour.

## Calibration et validation du modèle OD au moyen des données mesurées en laboratoire (Action 3)

### Principe

L'objectif de cette action est de simuler numériquement à l'aide d'un modèle, la croissance d'ulves selon différentes conditions d'expérimentations en milieu contrôlé. Pour ce faire, différents modèles en OD (dimension temporelle uniquement) ont été développés dans le cadre du projet IMPRO 2019. Les modèles OD présentent l'avantage d'être à la fois peu coûteux, de pouvoir tester rapidement différents jeux de paramètres intervenant dans la croissance de l'algue étudiée et de confronter directement les prédictions du modèle OD aux résultats des mesures. Dans le cadre de ces expériences, des ulves (*Ulva armoricana*) issues de sites de nature sédimentaire distincte : sableux (St Brieuc), vaseux (Lédano) seront soumises à différents cycles de photopériode (expérience 1) et de marée (émersion/immersion (expérience 2) et certains paramètres biologiques (croissance) et physiologiques (assimilation/stockage des nutriments) seront suivis.

### Matériels et méthodes

Le module de production OD pour *Ulva spp.* a été implémenté sous le logiciel de calcul scientifique Matlab. Le schéma de fonctionnement du modèle OD est directement calqué sur le module de production en ulves issus du modèle EcoMars-Ulves (Perrot et al. 2014). La mise en œuvre du modèle OD a consisté à reprendre le module de production écrit en fortran en l'adaptant sous Matlab de façon à ne conserver que la variable temporelle qui est l'unique variable d'itération du modèle OD (aucune itération spatiale selon les axes X/Y/Z).

Les séries de mesures portant sur l'évolution journalière de la température et de la lumière ont été utilisées pour forcer le modèle OD à chaque pas de temps. Les conditions initiales en sels nutritifs, quotas en N et P et biomasse en ulve sont issues des valeurs mesurées à chaque début d'expérience (T0). A chaque pas de temps, un bilan de masse sur l'azote et le phosphore a été effectué de façon à s'assurer du caractère conservatif du modèle OD. Le bilan de masse permet de vérifier à chaque pas de temps de calcul que le système modélisé ne crée ou ne perde de l'azote ou phosphore.

Le Tableau 37 récapitule les valeurs de l'ensemble des paramètres biochimiques du modèle OD appliqués aux modules biologiques.

Tableau 37: Paramètres biochimiques du modèle OD pour les ulves.

Symbole	Définition	Unité	Valeur
$\mu_{\max ulva}$	Taux de croissance maximum	$j^{-1}$	0.8
$K_{Nulva}$	Constante de demi-saturation de N	$\mu\text{mol l}^{-1}$	14
$K_{Pulva}$	Constante de demi-saturation de P	$\mu\text{mol l}^{-1}$	2.8
$V_{\max Nulva}$	Vitesse maximale d'absorption de N	$\mu\text{mol g}^{-1}$	119
$V_{\max Pulva}$	Vitesse maximale d'absorption de P	$\mu\text{mol g}^{-1}$	17.2
$q_{\max Nulva}$	Quota maximal en azote	$\text{g.kg}^{-1}$ (M.S.)	40
$Q_{\text{crit}Nulva}$	Quota critique en azote	$\text{g.kg}^{-1}$ (M.S.)	20
$q_{\min Nulva}$	Quota de subsistance en azote	$\text{g.kg}^{-1}$ (M.S.)	10
$q_{\max Pulva}$	Quota maximal en phosphore	$\text{g.kg}^{-1}$ (M.S.)	4.0
$Q_{\text{crit}Pulva}$	Quota critique en phosphore	$\text{g.kg}^{-1}$ (M.S.)	1.25

$q_{\min\text{Pulva}}$	Quota de substance en phosphore	$\text{g.kg}^{-1}$ (M.S.)	0.5
$M_{\text{ulvadep}}$	Taux de mortalité	$\text{j}^{-1}$	0.02
$b_{\text{surf}\text{ulva}}$	Surface spécifique en biomasse (poids sec)	$\text{g m}^{-2}$	0.005
$k_{\min\text{N}}$	Taux de reminéralisation de N	$\text{j}^{-1}$	0.02
$k_{\min\text{P}}$	Taux de reminéralisation de P	$\text{j}^{-1}$	0.07
$k_{\text{nitrif}0}$	Taux de nitrification à 0°C	$\text{j}^{-1}$	0.02

## Expérimentation d'écophysiologie 1

Dans le cadre de l'expérimentation 1, la croissance des ulves a été simulée numériquement à l'aide du modèle OD en appliquant différentes conditions expérimentales soit différentes photopériodes. Le détail de l'expérimentation est décrit dans l'Axe 3.

L'incubation conduite sur 24 heures comprend les modalités suivantes :

- « 24h\_0h » : 24 heures de jour,
- « 16h\_8h » : 16 heures de jour, 8 heures de nuit,
- « 8h\_16h » : 8 heures de jour, 16 heures de nuit,
- « 0h\_24h » : 24 heures de nuit.

Afin de prendre en compte différentes cinétiques d'assimilation de l'azote et du phosphore selon la photopériode, des facteurs ont été appliqués, ces paramètres correspondent au meilleur ajustement du modèle vis-à-vis des données :

$F_{\text{PompN}}$  : Facteur de pompage de l'azote en phase nocturne égale à 0.25 (sans unité)

$F_{\text{PompP}}$  : Facteur de pompage du phosphore en phase nocturne égale à 0.33 (sans unité)

## Expérimentation d'écophysiologie 2

Dans le cadre de l'expérimentation 2, la croissance algale a été simulée en appliquant des variations de substrats (sableux versus vaseux) sur des ulves en immersion et émergence. L'hypothèse d'un impact de la nature du substrat sur la croissance algale est avancée. En parallèle, l'incidence du cycle des marées sur la croissance algale est également suivie. La simulation de la condition « ulves émergées » a été calculée en prenant des concentrations initiales en nutriments égales à  $0.0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ .

## Résultats

### Expérimentation n° 1

La Figure 65 illustre l'évolution des paramètres biologiques (croissance = biomasse) et physiologiques (concentration tissulaire en azote et phosphore = QN et QP) de l'ulve en fonction de différentes conditions de photopériode appliquée en laboratoire.

Dans l'ensemble, on peut noter une bonne reproduction des données expérimentales par le modèle OD qui se traduit par une bonne superposition des courbes (mesures versus modèle).

Plus spécifiquement, les contenus algaux en nutriments ou quotas en azote et phosphore obtenus par ajustement du modèle aux données d'expérimentations, permettent d'obtenir une estimation correcte des densités en ulves en fonction des différentes photopériodes.

## QUOTAS & BIOMASSE

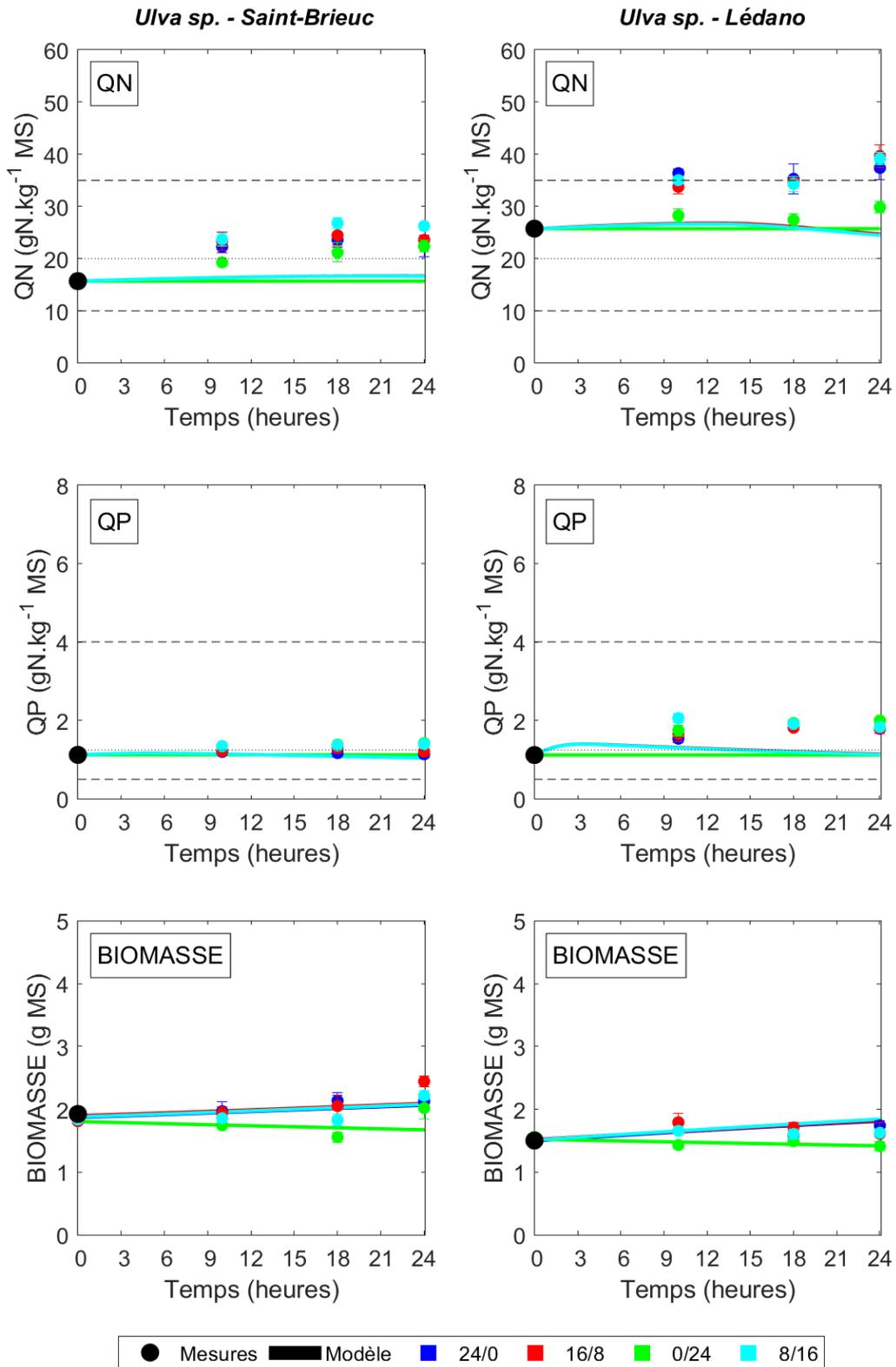


Figure 65 : Biomasse et quotas en N et P, en fonction des différentes photopériodes appliquées (jour/nuit).

## Expérimentation n° 2

La Figure 66 présente l'évolution des paramètres biologiques (croissance=biomasse) et physiologiques (concentration tissulaire en azote et phosphore = quotas N et P) de l'ulve en présence absence de substrat et en condition immergée.

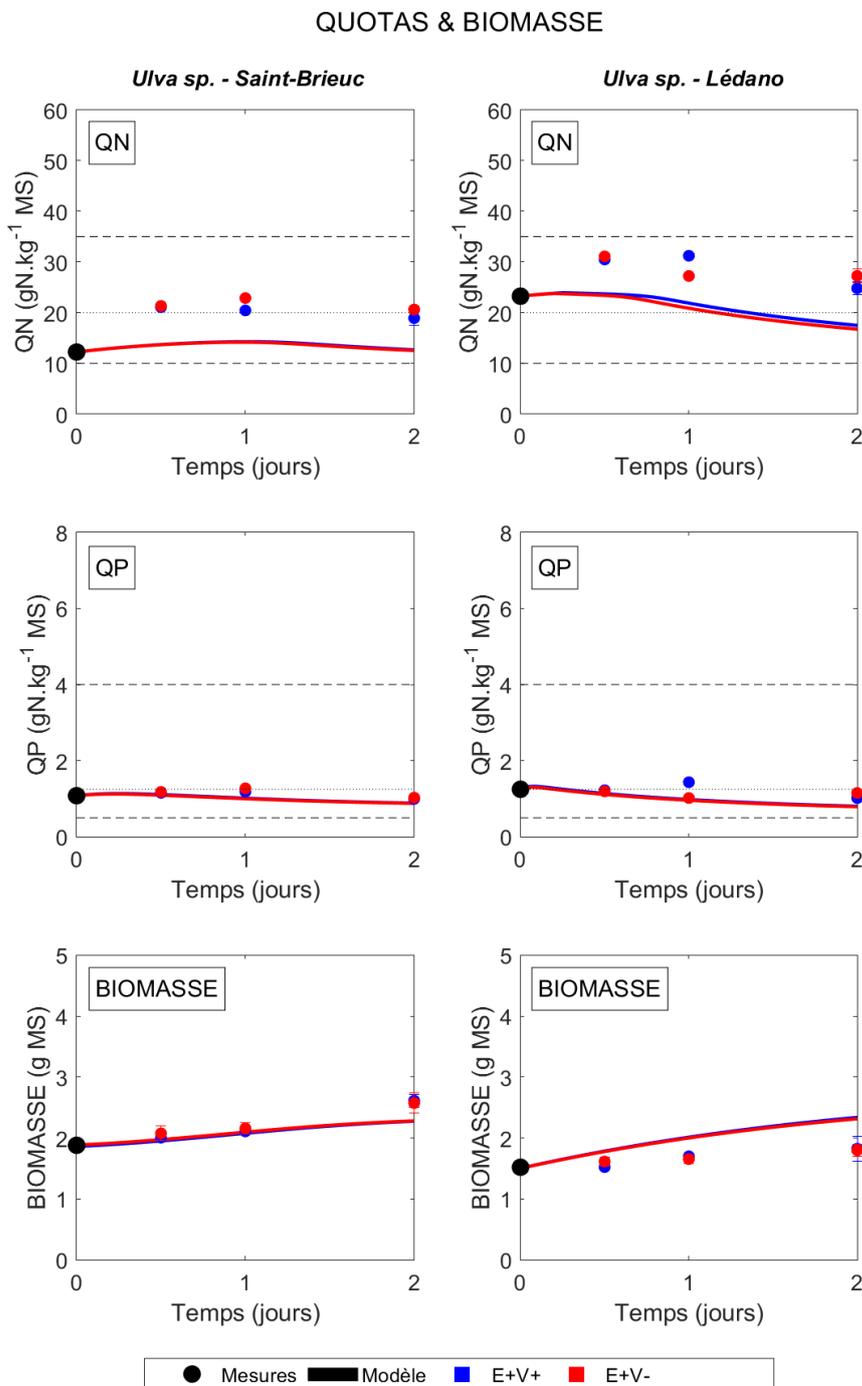


Figure 66 : Biomasse et quotas en N et P, en fonction de la présence (V+ en bleu) ou non (V- en rouge) de sédiments au fond des bacs d'expérimentations, en condition immergée.

La présence /absence du sédiment durant l'expérimentation n'a aucun impact sur les paramètres suivis à savoir le contenu algal en nutriments (quotas N et P) ou la biomasse produite. Ceci s'applique

quelle que soit la nature du substrat (sable pour Saint-Brieuc ou vase pour le Lédano). Les corrélations étant bonnes entre le modèle et les données expérimentales aucun flux sédimentaire n'a été prescrit. Cela se traduit par un faible impact du sédiment sur la croissance des ulves dans nos expérimentations.

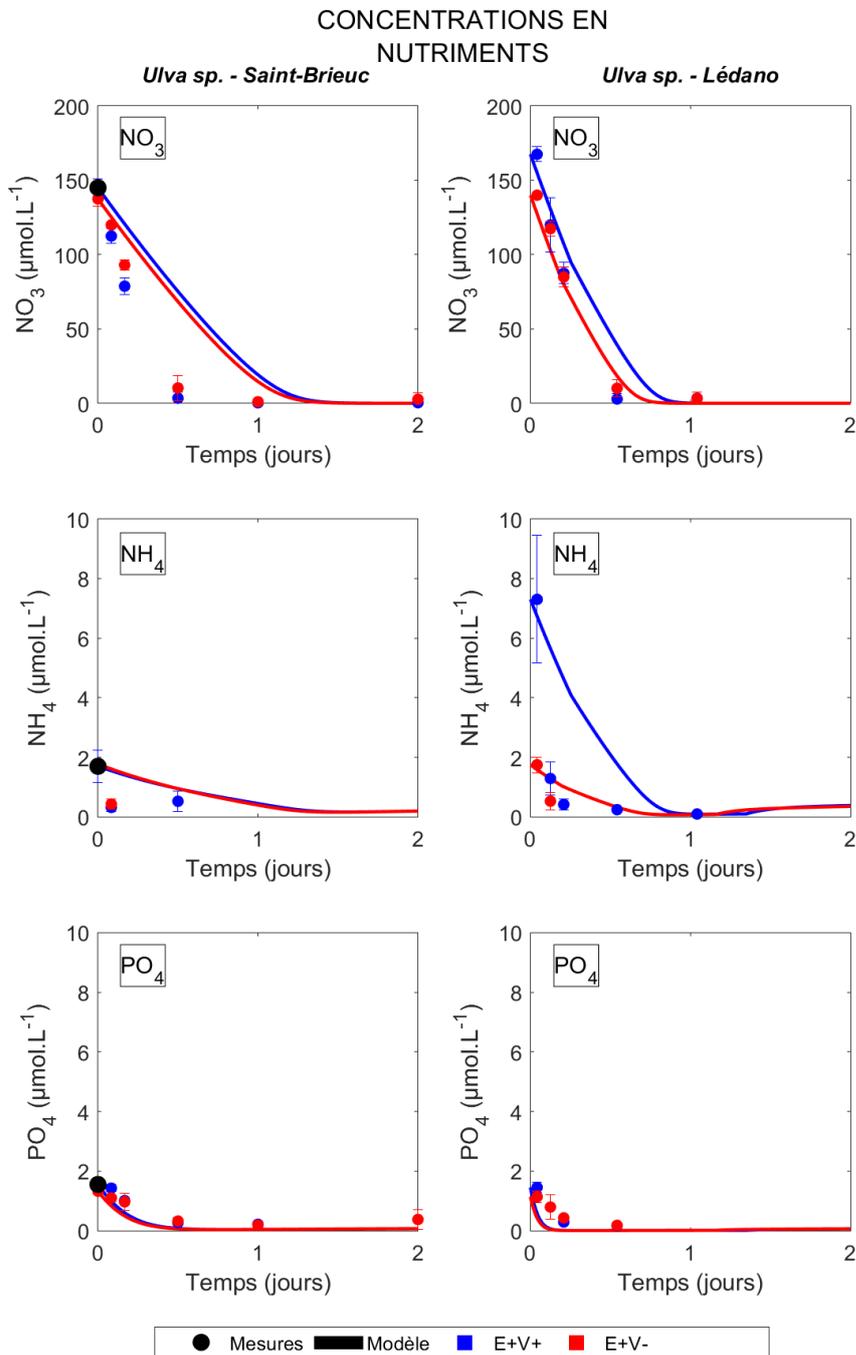


Figure 67: Concentrations en nutriments de l'eau de mer simulées en fonction de la présence (V+) ou non (V-) de sédiments au fond des bacs d'expérimentations, en condition immergée.

Les Figure 66 et Figure 67 montrent l'évolution des concentrations en nutriments dans les bacs d'expérimentation en présence/absence de substrat.

Ici encore, la bonne superposition des courbes issues de la simulation OD et de celles issues des données expérimentales, suggère l'absence d'apport de nutriments d'origine sédimentaire dans le milieu à l'étude.

## QUOTAS & BIOMASSE

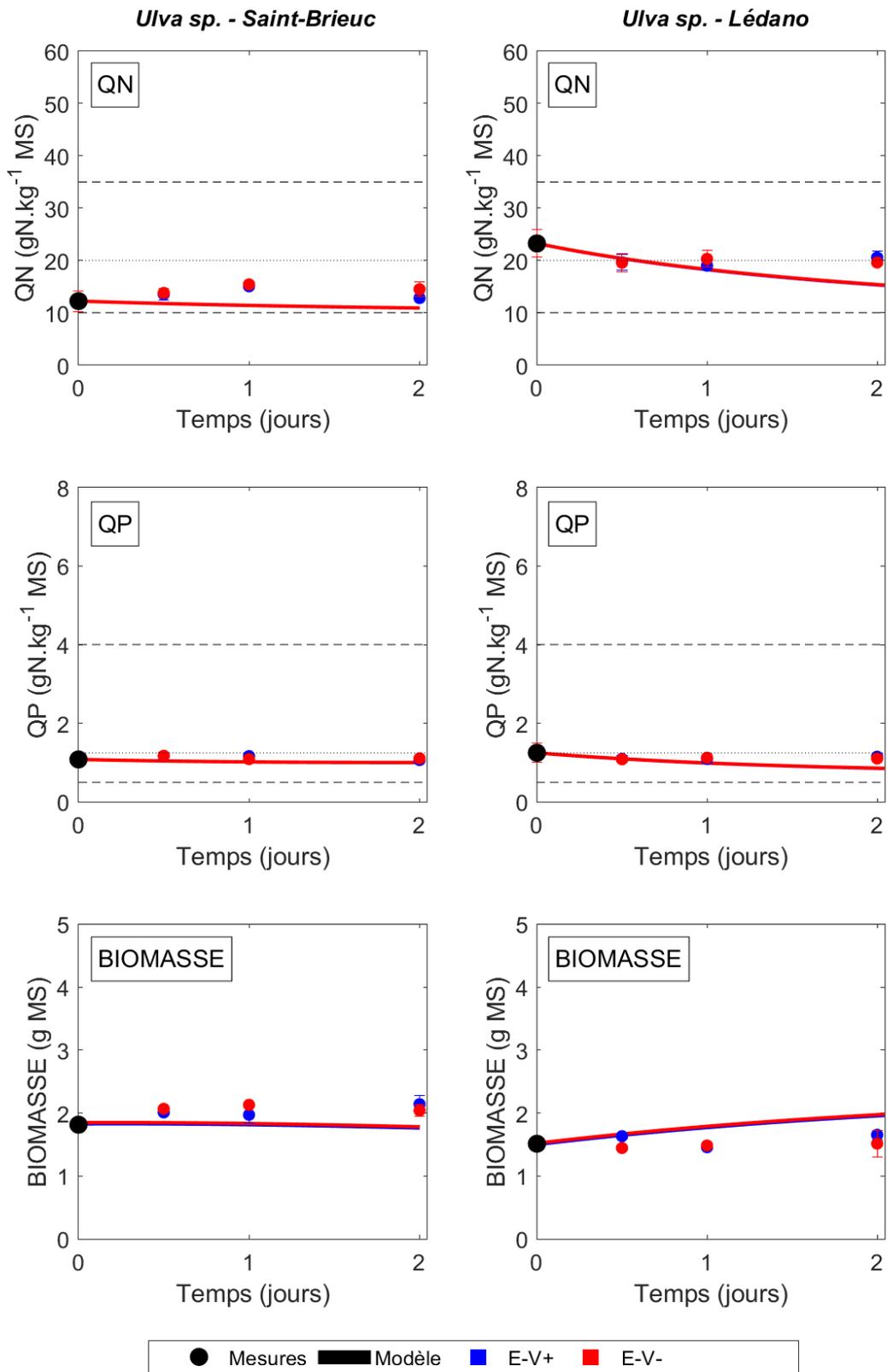


Figure 68 : Biomasse et quotas en N et P simulés en fonction de la présence (V+) ou non (V-) de sédiments au fond des bacs d'expérimentation, en condition émergée.

## Conclusion

Les résultats des expérimentations d'écophysiologie sur les ulves de la vasière du Lédano et de la baie de Saint-Brieuc ont montré que **(1) l'absorption en nutriments (nitrates, phosphates et ammonium) était maintenue en période nocturne et (2) que les algues émergées étaient capables d'absorber et d'assimiler des éléments azotés dans la fine pellicule d'eau de mer persistant à la surface du sédiment à marée basse.**

**L'assimilation des éléments nutritifs par les ulves est apparue plus performante en condition d'immersion qu'en condition d'émersion.** Même si ce résultat peut être attribué au stock de nutriments disponible dans l'environnement immédiat de l'algue, il est probable que les ulves absorbent principalement les nutriments dont elles ont besoin à marée haute, et ce, de jour comme de nuit. Leurs fortes vitesses d'absorption leur permettant d'assimiler rapidement les nutriments présents dans l'eau de mer dès que leurs thalles sont à nouveau ré-immersés par la marée montante.

Les expérimentations ont également mis en évidence **un découplage entre les processus d'absorption et les mécanismes de croissance des ulves des deux sites d'étude** : tandis que les ulves ont absorbé les nutriments du milieu en conditions d'obscurité pendant 24h, aucune croissance n'a été relevée. D'après les résultats obtenus, le développement des ulves serait par ailleurs favorisé lorsqu'elles sont immergées dans l'eau de mer, leur capacité photosynthétique pouvant être altérée par les conditions d'émersion (impliquant de la dessiccation ou encore des limitations en nutriments inorganiques essentiels).

**Le modèle OD a pu être calibré et validé correctement** à partir des données acquises par ces expérimentations en conditions contrôlées.

## Contributions sédimentaires et terrigènes à la croissance d'algues vertes

L'Axe 2 a démontré que la vasière du Lédano représentait une source d'azote pendant la période de production des algues, fournissant environ 3,6 tonnes d'azote sur la période printemps-été. **Même si les flux d'azote sédimentaires sont faibles** par rapport aux flux d'azote provenant des bassins versants du littoral breton, **ils peuvent constituer une source utilisable par les ulves**, y compris en conditions d'émersion dans la fine pellicule d'eau de mer persistant à la surface du sédiment à marée basse, et contribuer au maintien de leur croissance. **Afin d'avoir une idée de la quantité d'azote contenue dans les tissus des algues vertes échouées sur la vasière du Lédano au cours de la saison productive, une estimation a été réalisée** à partir (1) des données *in situ* de quotas azotés et de biomasses algales obtenues le 04 juin et le 01 juillet 2019 en 9 points couvrant la zone d'estran du haut au bas de la vasière (CIMAV P3 2019) ; et (2) de la surface des dépôts d'algues vertes mesurée par survol de la zone en août 2019 (Suivi RCO/RCS Loire-Bretagne), correspondant à la période où la surface d'algues échouées est théoriquement maximale (estimée à 50,13 ha). Cette estimation est approximative et a pour but d'être utilisée à titre de comparaison aux valeurs de flux sédimentaires en azote mesurés sur la vasière du Lédano (Axe 2). Il a été calculé que l'ensemble de la biomasse d'algues vertes présente sur la vasière contenait environ 3,0 et 3,6 t d'azote en juin et juillet respectivement, ce qui implique un gain d'azote de 24 kg d'azote par jour. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les flux sédimentaires (benthiques et tidaux) en azote estimés à environ 25 kg d'azote par jour sur la période estivale et sur l'ensemble de la vasière du Lédano (Axe 2). **Ces estimations, bien qu'approximatives, suggèrent que les flux sédimentaires en azote pourraient représenter une source en azote suffisante pour soutenir la croissance des ulves.**

**Une détermination de l'origine de l'azote contenu dans les ulves pourrait être nécessaire pour conclure sur l'importance de la contribution sédimentaire dans le maintien de la marée verte.** Les flux terrigènes apportent davantage d'azote sous forme de nitrates que d'ammonium, tandis que les flux sédimentaires se font sous forme d'ammonium. L'évaluation de la forme d'azote inorganique préférentiellement absorbée par les ulves de la vasière du Lédano (via l'étude des cinétiques

d'absorption en nitrates et ammonium) pourrait permettre d'apporter de nouveaux éléments de réponse. Plusieurs espèces algales absorbent en effet préférentiellement l'azote inorganique du milieu sous forme d'ammonium (e.g. *Gracilaria tenuistipitata*, *Hypnea musciformis*, *Codium fragile*), celle-ci étant moins coûteuse en énergie (Wang et al. 2014).

## AXE 4 : MODELISATION DE LA CONTRIBUTION SEDIMENTAIRE AUX ULVES DE LA VASIERE DU LEDANO<sup>7</sup>

---

### Rappel des objectifs

Dans le contexte de lutte contre les proliférations d'algues vertes dans les bassins versants bretons (disposition 10A2 sur SDAGE Loire Bretagne 2016-2021), et dans l'objectif d'appuyer les SAGEs (Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux) dans l'identification de l'origine des apports en nutriments et notamment de la part issue du relargage sédimentaire, le CEVA modélise la contribution sédimentaire à la croissance des macroalgues *Ulva spp* sur une vasière d'étude : la vasière du Lédano, située dans l'estuaire du Trieux.

Pour rappel, les axes 1 à 2 ont pour objectif la caractérisation du sédiment (type, volume, stocks et flux de nutriments), la mesure des processus intervenant dans le sédiment (évaluation des processus benthiques en période d'immersion et des flux par pompage tidal) ; l'axe 3 a pour objectif la mesure de l'évolution des processus d'absorption des nutriments par les ulves

**ACTION 1** - L'ensemble de ces données de mesures représentent une opportunité pour **mieux caler/valider le modèle EcoMARS-Ulves et tester la sensibilité de ce dernier aux variations spatio-temporelles des flux benthiques** dont les valeurs de flux seront mieux contraintes et plus représentatives des variabilités observées grâce aux mesures effectuées :

- Application du modèle existant EcoMARS-Ulves sur la vasière du Lédano avec utilisation d'un forçage sédimentaire basé sur les données nouvellement acquises (Axes 1, 2 et 3 ; programme CIMAV P3).
- Traçage de l'azote provenant des différentes sources, y compris sédimentaires en prenant en compte plusieurs hypothèse de flux sédimentaires en fonctions des valeurs mesurées.
- Application de scénarii de réduction des flux de nutriments pour répondre à la disposition 10A2 du SDAGE Loire Bretagne 2016-2021

**ACTION 2** – Un deuxième développement d'outils de modélisation a été engagé. Il porte sur la simulation explicite des mécanismes biogéochimiques des sédiments via un modèle de diagénèse précoce et de transport réactif, appliqué aux flux benthiques d'azote. Cette action repose préalablement sur les travaux en cours dans les projets DIETE (Baie de Vilaine) et PHARE-SEE (Seine Aval) ayant pour objectif d'améliorer Eco-Mars3D en couplant le module de dynamique sédimentaire MUSTANG (MUd and Sand TranSport modelliNG) avec un module simplifié de diagénèse améliorant la prise en compte de la minéralisation de la matière organique dans les sédiments. En attente des résultats de ces projets de recherche, le développement d'une telle modélisation n'était donc pas prévu dans le projet IMPRO.

Toutefois, les équipes en charge des axes 1 et 2 ont initié un travail pour valoriser les résultats obtenus dans ces axes et identifier les processus clés à introduire dans un futur module sédimentaire à grande échelle d'EcoMars3D.

---

<sup>7</sup> Axe 4 développé pour l'Action 4.1 par le CEVA, et pour l'Action 4.2 par une collaboration entre l'Université de Bordeaux (UMR EPOC), l'Ifremer de Brest (Unité Dyneco/Pelagos) et l'Université de Rennes 1- CNRS (UMR Ecobio-OSUR et UMR Géosciences-OSUR)

## Action 1 – Modélisation EcoMARS-Ulves sur la vasière du Lédano

Le modèle EcoMARS-Ulves permet de tracer l'azote contenu dans les ulves (incluant la part sédimentaire) et de tester des scénarii de réduction des flux de nutriments en vue de proposer des objectifs de qualité nitrates/ulves à l'échelle de la zone d'étude et/ou de sous-secteurs géographiques pertinents.

Pour ce faire, le CEVA, dans le cadre de l'axe 4 du projet IMPRO, a appliqué à la zone d'étude le modèle hydrodynamique MARS3D [Lazure and Dumas 2008], couplé au modèle biogéochimique ECO-MARS [Cugier et al. 2005] ainsi qu'au modèle de croissance de macroalgues ULVE [Perrot et al. 2014] en utilisant un forçage sédimentaire basé sur les données nouvellement acquises dans le cadre de l'axe 2 du présent programme.

*Les tâches qui ont été conduites dans cette action 1 de l'axe 4 sont les suivantes :*

- Collecte/mise en forme des données de forçage : flux sédimentaires N&P, flux terrigènes N&P, matière en suspension, données météorologiques, cartographie initiale des ulves.
- Calage et validation des modèles emboîtés avec prise en compte de la biologie du phytoplancton et des ulves. L'année simulée correspond à l'année des mesures de flux sédimentaires,
- Traçage sur l'année simulée de l'origine de l'azote contenu dans les ulves provenant des différentes sources d'azote (plusieurs hypothèses de flux sédimentaires prises en compte en fonction des résultats des mesures de l'axe 1 et 2),
- Application de scénarios de réduction des flux de nutriment pour répondre à la disposition 10A2 du SDAGE Loire Bretagne 2016-2021.

## Emprise et définition des modèles hydrodynamiques

L'outil de modélisation hydrodynamique utilisé dans le cadre de cette étude est le modèle MARS3D (3D hydrodynamical Model for Application at Regional Scale) développé par Ifremer (Lazure et Dumas, 2008). Ce dernier utilise le principe des modèles emboîtés sous forme gigogne : un modèle général englobe l'ensemble de la zone d'étude et définit les conditions ambiantes nécessaires au fonctionnement du modèle de détail d'ampleur géographique plus réduite et de précision plus fine, destiné à répondre à la problématique posée. Pour les besoins de cette étude, deux modèles emboîtés ont été créés : un premier modèle général, de rang 0, qui englobe l'estuaire du Jaudy et la Baie de Paimpol et un second modèle de détail, de rang 1, centré sur l'estuaire du Trieux. Leur emprise géographique est présentée en Figure 69.

Le modèle général de **rang 0** dispose d'une résolution de **270 m** et de **15 niveaux sur la verticale**. Il s'étend à l'ouest des environs de Plougrescant jusqu'à la pointe de Plouha à l'est. Aux trois frontières ouvertes de ce modèle, la marée est forcée à partir des constantes harmoniques issues de la base CST France du SHOM (Service Hydrographique et Océanographique de la Marine). Le découpage géographique de ce modèle a été créé de façon à intégrer les apports de nutriments par le large.

Le modèle de détail de **rang 1** est d'une **résolution de 60 mètres** et de **7 niveaux sur la verticale**. Il est centré sur l'estuaire du Trieux. Il est alimenté sur ses trois frontières ouvertes par le modèle de rang 0 qui lui fournit la marée et les substances dissoutes et particulaires hors nitrate et ammonium fournies par les données de la station SOMLIT Estacade.

Les données bathymétriques nécessaires à l'élaboration du modèle proviennent essentiellement du catalogue de données exhaustives acquis par Ifremer sur la zone de Paimpol-Bréhat dans le cadre du programme Rebent (au moyen du Lidar topographique et bathymétrique ainsi que du sonar EM1000) complétées par des données SHOM pour l'estuaire du Trieux.

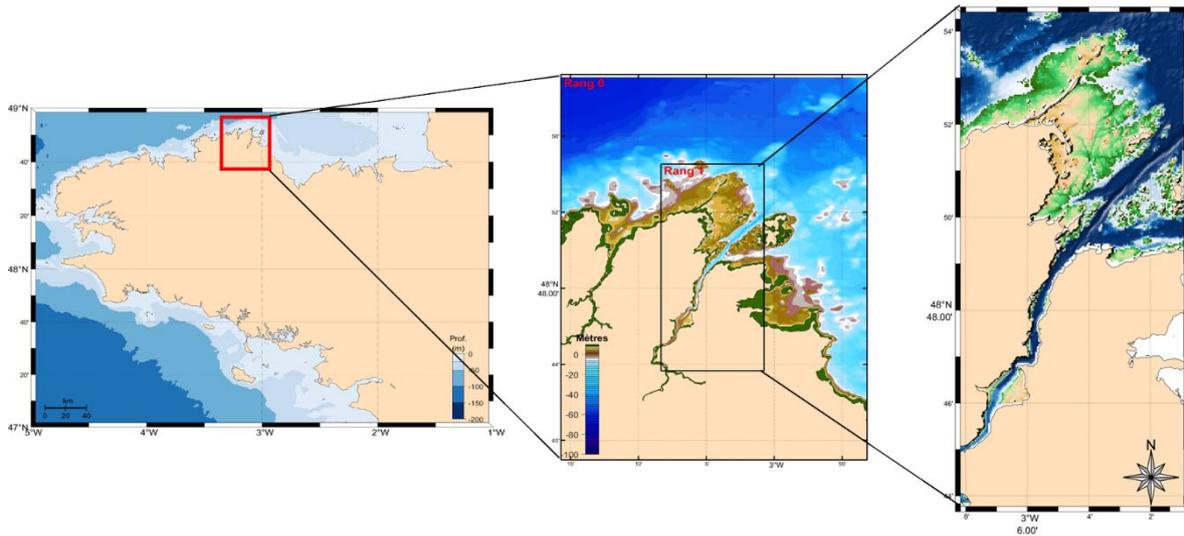


Figure 69: Emprises géographiques du modèle de rang 0 et du modèle de rang 1 centré sur l'estuaire du Trieux et la vasière du Lédano.

## Calage et validation du modèle ECO-MARS

Le modèle ECO-MARS3D, développé et maintenu à jour par Ifremer, repose sur le couplage du modèle hydrodynamique MARS évoqué ci-dessus avec un modèle biologique simulant la croissance et la production primaire (phytoplancton et ulves pour la présente étude). Ce modèle rentre donc dans la catégorie des modèles dits d'écosystème couplé physique-biologie. Le module de croissance phytoplanctonique utilisé dans cette étude repose sur celui décrit dans [Cugier et al. 2005] accompagné des récentes évolutions apportées au code initial. Ce modèle permet de prendre en compte la compétition entre les ulves et le phytoplancton. Une action spécifique de couplage du module Ulve extrait du modèle MARS3D-Ulves au modèle biochimique ECOMARS3D a été engagée de façon à fonctionner avec la version du module Ulve la plus récente. Par rapport au code initial (version r1023), le CEVA a apporté un certain nombre d'amélioration de façon à permettre :

- L'introduction d'une spatialisation des dépôts en ulves sur la base des données de suivi cartographiques,
- La pondération en fonction de la saison des constantes d'absorption de l'azote et du phosphore pour les ulves,
- La prise en compte d'un relargage sédimentaire,
- Des processus de dégradation en phase émergée pour le compartiment « Ulves ».

D'une manière générale, le modèle ECO-MARS3D appartient à la classe de modèle de type NPZD pour Nutriments, Phytoplancton, Zooplancton, Détritus. Par défaut, trois groupes phytoplanctoniques sont considérés : les diatomées, les dinoflagellés, le pico-nanoplancton. Sont également pris en compte deux groupes zooplanctoniques : le mesozooplancton et le microzooplancton. Au total, 17 variables d'état reliées entre elles par les processus chimiques et biologiques exprimées sous forme d'équations différentielles ordinaires du temps ont été retenues :

- L'azote minéral dissous sous la forme nitrate ( $N- NO_3^-$ ) et ammonium ( $N- NH_4^+$ ), la forme nitrite étant négligée,

- Le phosphate minéral dissous dans l'eau ( $P-PO_4^{3-}$ ) et le phosphore adsorbé,
- Le silicium dissous dans l'eau ( $Si(OH)_4$ ),
- L'azote, le phosphore et la silice sous leur forme détritique dans l'eau,
- L'azote des diatomées, des dinoflagellés et du pico-nanoplancton pour le phytoplancton,
- L'azote du mésozooplancton et du microzooplancton pour le zooplancton,
- L'azote et le phosphore des ulves en dépôt sous leur forme organique (incluse dans la matière vivante),
- La biomasse des ulves en dépôt,
- La matière en suspension (M.E.S).

Le schéma conceptuel présenté Figure 70 détaille, les interactions entre ces différentes variables d'état.

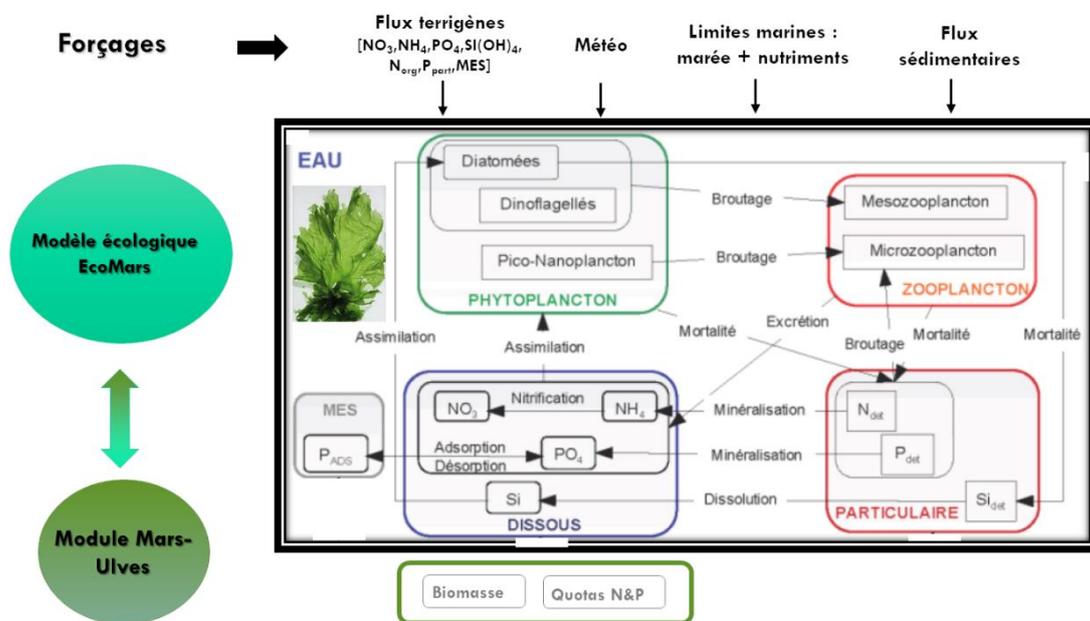


Figure 70: Schéma conceptuel du modèle ECO--MARS3D-Ulves

## Apports en nutriments à la vasière du Lédano

Les différentes sources d'azote à la vasière du Lédano sont représentées Figure 71.

Ces apports sont :

- les apports terrigènes des cours d'eau que sont le Trieux, le Leff, le Camarel, le Taou Du et le Kerbiguet. La contribution relative des apports d'azote terrigènes est représentée Figure 72.
- les apports d'azote des eaux marines de la Manche
- les apports sédimentaires

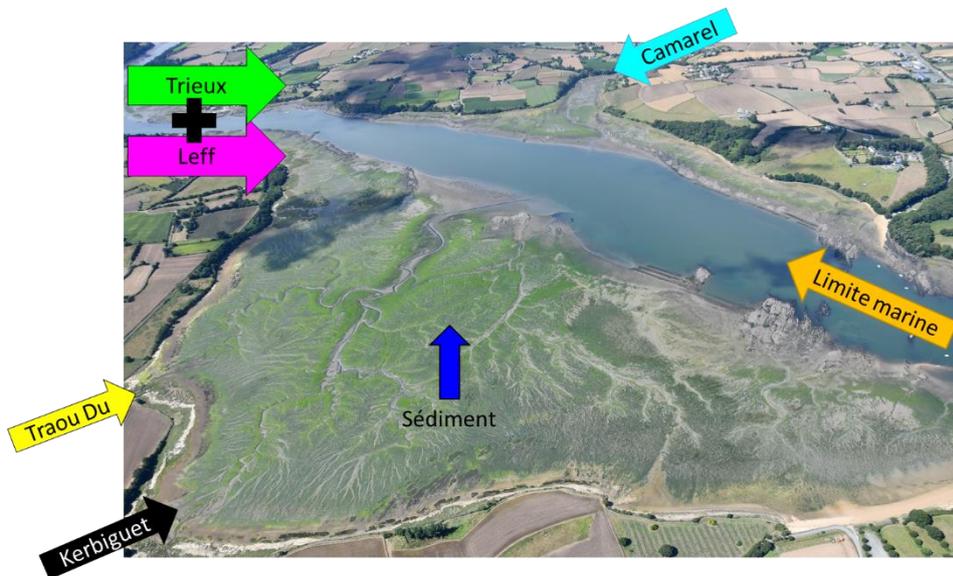


Figure 71: Localisation des différentes sources locales d'azote sur la vasière du Lédano.

## Apports terrigènes

Les débits des différents exutoires sont issus des données de la Banque Hydro à la station de Saint-Clet sur le Trieux et celle de Quemper-Quézennec sur le Leff, les débits des autres exutoires ont été déterminés selon la méthode de calcul décrite dans le rapport CIMAV P1-2019 Annexes.

Deux corrections ont été apportées aux débits mesurés en un point donné du cours d'eau qui peut être relativement éloigné de l'exutoire :

- La première correction prend en compte le rapport des surfaces respectives des bassins versants à la station de jaugeage des débits et au point de calcul du flux à l'exutoire en mer.
- La deuxième correction redresse la différence de lame drainante entre la partie jaugée et non jaugée (différences d'écoulements liées à des différences de pluviosité par unité de surface avec souvent un gradient marqué entre le littoral et l'arrière-pays plus arrosé).

Les surfaces de bassin versant ont été obtenues à partir de la BD Carthage de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne. Dans le cas où les bassins versants côtiers contenaient plusieurs exutoires, le sous-bassin versant associé à chaque cours d'eau a été tracé sur le logiciel ArcGis (interprétation des écoulements d'après les courbes de niveau sur l'IGN SCAN25). Les données de lames drainantes sont issues des données de Météo France relevées en région Bretagne sur les 30 dernières années. Les flux annuels et saisonniers (de mai à septembre) moyens ont été estimés à chaque exutoire à partir des flux journaliers calculés sur les trois dernières années à disposition.

Les concentrations en nutriments proviennent des mesures centralisées dans la base de données Naiades pour le Leff et le Trieux ainsi que des mesures supplémentaires effectuées dans le cadre du projet IMPRO, sous coordination du SAGE ATG et par l'axe 2, à l'exutoire du Camarel, du Traou Du et du Kerbiguet.

La Figure 72 présente le flux saisonnier (Mai - Septembre) journalier moyen de nitrate entre 2016 et 2019, ainsi que leurs proportions respectives. 98 % des apports de nitrate terrigène à la vasière du Lédano provient des cours d'eau du Trieux et du Leff pour l'année 2019.

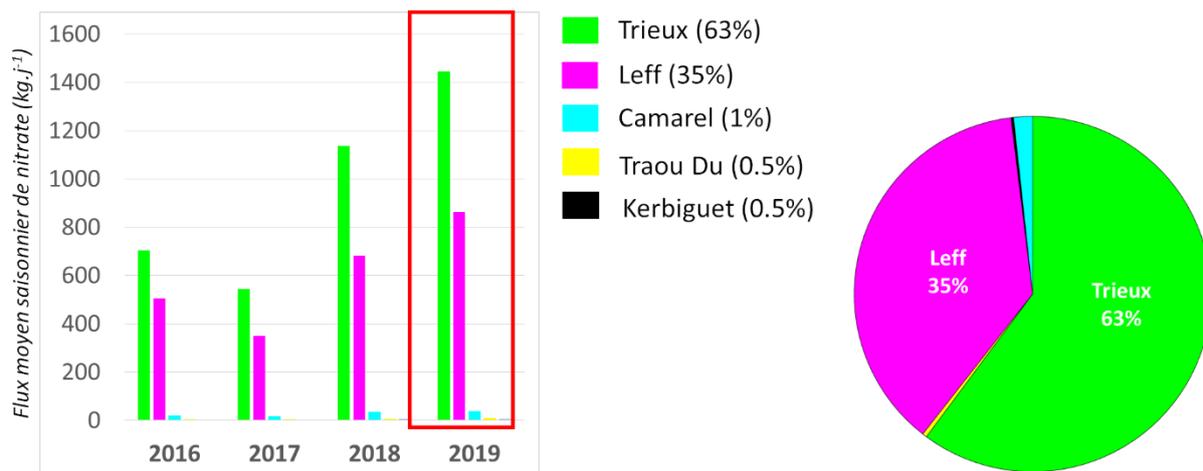


Figure 72: Flux terrigènes journaliers moyens (période Mai – Septembre) de  $\text{NO}_3^-$  (en  $\text{kg.j}^{-1}$ ) entre 2016 et 2019 avec les pourcentages d'apports relatifs associés.

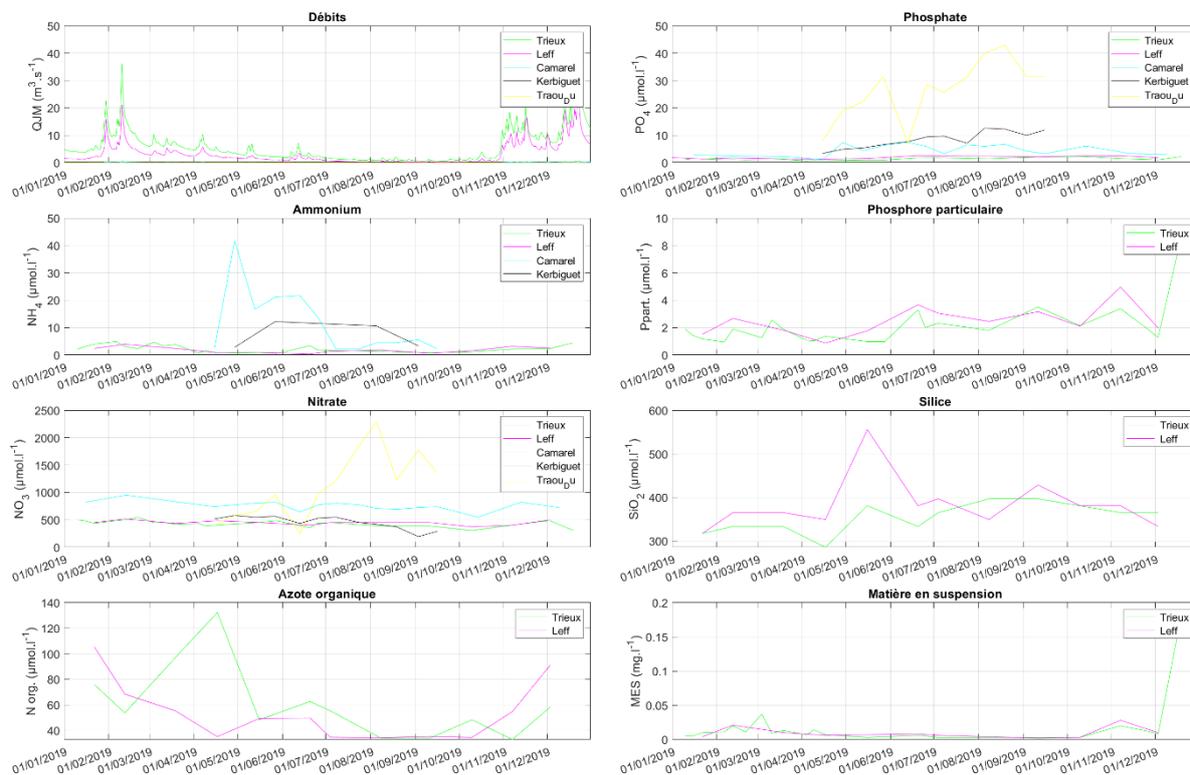


Figure 73: Débits des rivières et concentrations en nutriments associées (mesures Naiades + effectuées dans le cadre du projet IMPRO, par le SAGE Armor Trégor Goëlo) prescrits au modèle de rang 1.

## Flux sédimentaires

Les données de relargage sédimentaire proviennent des mesures du laboratoire EPOC (Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805, Environnements et Paléo environnements Océaniques et Continentaux), réalisés durant quatre campagnes saisonnières de prélèvement sur la vasière du Lédano : 15-21 avril 2019 ; 28 novembre au 02 décembre 2019 ; 22-29 février 2020 et du 14-19 Juillet 2020 (cf. Axe 2)

Les objectifs étaient d'estimer le flux benthique ayant lieu à l'interface eau-sédiment en phase immergée ainsi que celui associé aux flux par pompage hydraulique induit par l'action des marées (pompage tidal).

### Les flux benthiques

Les flux benthiques saisonniers qui résultent de ces mesures sont présentés Tableau 38Tableau . La vasière étant un puit de nitrate (mesures en laboratoire en configuration « sans algues sur la vase), les flux sédimentaires associés n'ont pas été pris en compte dans la modélisation.

Le relargage par le sédiment est prise en compte dans le modèle comme un apport de nutriments sur le fond de chaque maille de calcul de la zone estran (en rouge Figure 74) le relargage est effectif uniquement en phase immergée.

Tableau 38: Flux benthiques d'azote mesurés sur la vasière du Lédano lors des différentes saisons, données du Laboratoire EPOC. Le calcul par jour est considéré dans ce tableau sur 24h de marée haute (si 12H de marée le flux journalier serait divisé par 2)

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )
15 Avril	2016	84	8.7	0.36
28 Octobre	1615	67	14.2	0.59
22 Février	1349	56	19.2	0.80
14 Juillet	1454	61	92.8	3.87

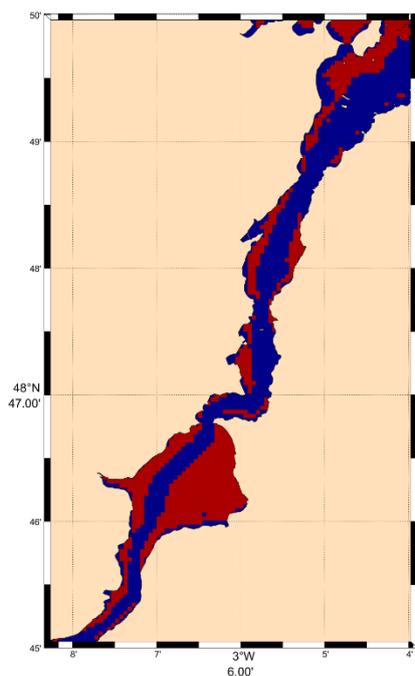


Figure 74 : Zone de prescription des flux benthiques au modèle de rang 1.

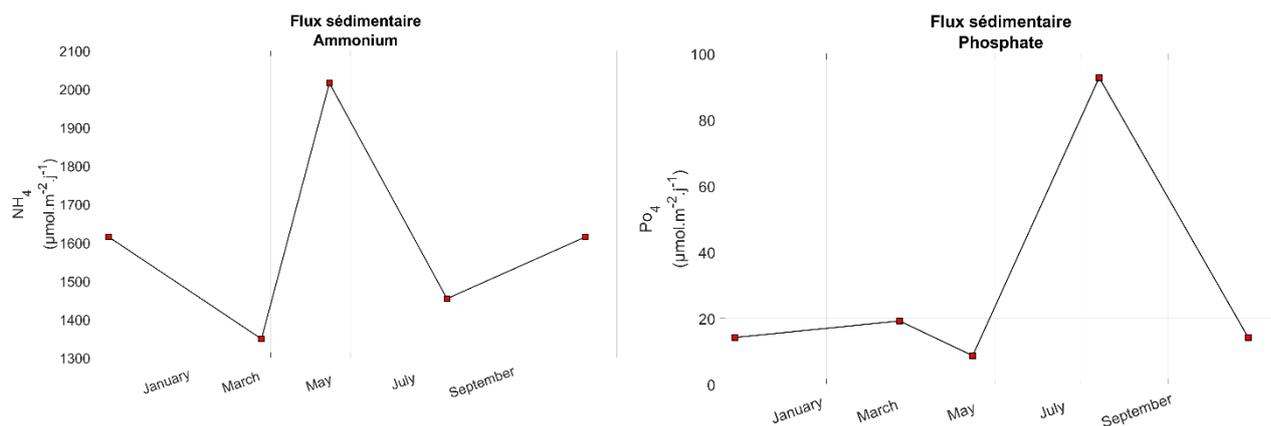


Figure 75: Flux benthiques saisonniers en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  mesurées sur la vasière du Lédano (EPOC), pris en compte pour la modélisation.

### Le pompage tidal

Les flux d'azote et de phosphore associés à la pompe tidale ont été mesurés sur deux portions de la vasière en aval de l'embouchure du Traou Du et du Kerbiguet (cf axe 2), une extrapolation de ces flux a également été calculée sur l'ensemble de la vasière du Lédano.

Afin de simuler au mieux ce processus de pompage tidale, il a été choisi de prescrire le flux de N-  $\text{NH}_4^+$  associé à quatre différentes zones de la vasière dans une maille représentant le point « médian » à chaque zone, de l'arrivée des exfiltrations des eaux interstitielles à marée basse.

Tableau 39 : Flux d'ammonium et de phosphate prescrit au « barycentre » de chaque zone de vasières identifiées Figure 76.

Flux ( $\mu\text{mol/s}$ )	Vasière « Traou Du » (0.133 km <sup>2</sup> )		Vasière « Kerbiguet » (0.186 km <sup>2</sup> )		Vasière « Nord-Est » (0.841 km <sup>2</sup> )		Vasière « Camarel » (0.35 km <sup>2</sup> )	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{PO}_4^{3-}$
22/02	9237	50	8300	50	65482	257	19960	108
15/04	4683	83	1855	125	25507	531	7896	224
14/07	1524	0	2038	125	12964	191	3911	83
28/10	8988	83	3875	183	50094	673	15498	282

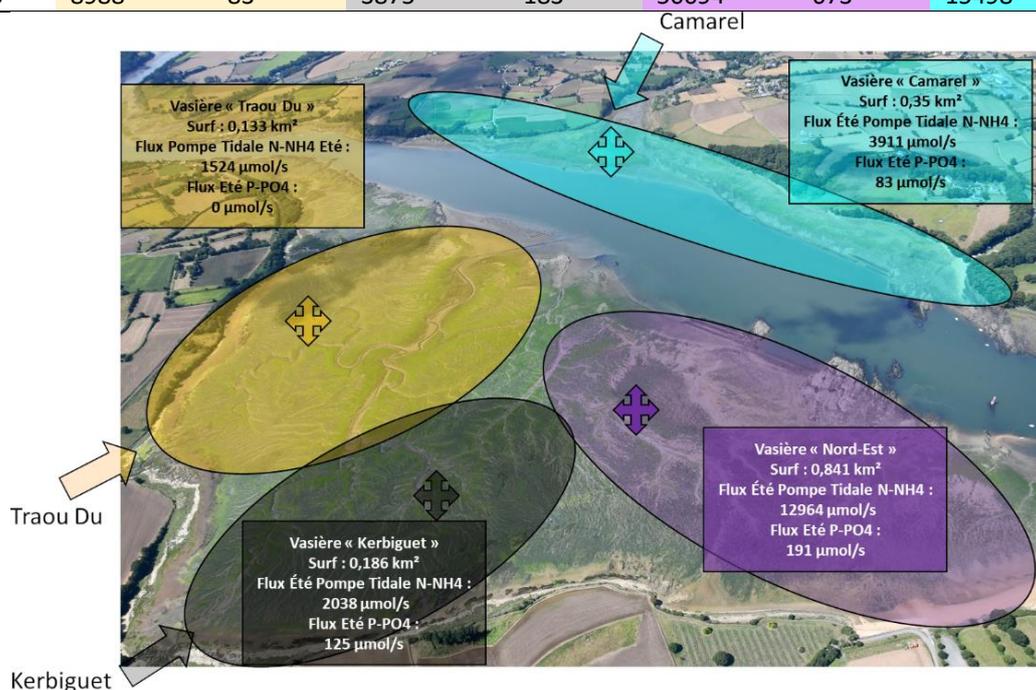


Figure 76: Représentation schématique de la prise en compte des flux de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{PO}_4^{3-}$  associés au processus de pompage tidal. Les croix représentent les points de prescription de ces flux dans le modèle.

## Les apports maritimes (Limite marine)

Les concentrations en nutriments ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) prescrites aux frontières ouvertes du modèle de rang 1, sont issues des mesures SOMLIT à la station Estacade, proche de la station biologique de Roscoff (les données considérées pour une première version de modélisation étaient issues de MARC (Modélisation et Analyse pour la Recherche Côtière) et les valeurs prescrites nous semblent nettement surévaluées ce qui a une incidence forte sur les scénarii d'abattement). Les concentrations en nitrates sont comprises entre en  $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$  et  $6 \mu\text{mol.l}^{-1}$  en hiver et descendent rapidement entre  $4 \mu\text{mol.l}^{-1}$  et  $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$  au printemps et reste inférieures à  $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$  en été. Les concentrations remontent rapidement au début de l'automne jusqu'à  $4 \mu\text{mol.l}^{-1}$ .

Les concentrations en ammonium sont plus faibles et relativement stable de Janvier à Septembre ( $<0.4 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ).

Les mesures de forçage en nitrate, ammonium et phosphate sont interpolées linéairement et prescrites au modèle de rang 1 (cf. Figure 77).

La contribution d'azote apportée aux ulves par ces données de forçages est appelé « Limite marine » dans la suite du document.

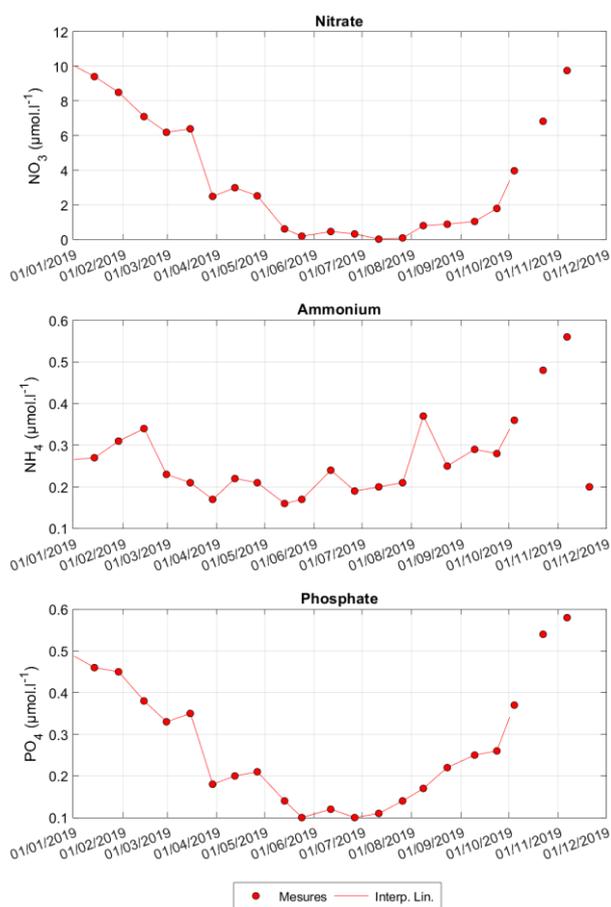


Figure 77: Concentrations en Nitrate, Ammonium et Phosphate issues des mesures SOMLIT (Estacade), prescrites aux frontières ouvertes du modèle de rang 1.

## Condition initiale en ulves

L'activation du module de production en ulves dans le modèle de rang 1 nécessite la mise en place d'une condition initiale en ulves. Dans cette étude, la cartographie initiale en algues vertes repose sur la compilation des données d'observations aériennes effectuées par le CEVA sur la vasière du Lédano entre 2008 et 2015. Une étude *a posteriori* incluant les dernières années (2016 à 2020) montre la reproductibilité de ces d'échouages à 5 % près en terme de surface.

Cette cartographie initiale a été obtenue en cumulant dans un premier temps l'ensemble des dépôts observés et numérisés avec ArcGIS. Une seconde étape a constitué à croiser la grille du modèle avec la grille à « haute résolution » des dépôts numérisés (ArcGIS).

Une densité pondérale uniforme de  $20 \text{ g.m}^{-2}$  a été affectée à chaque maille.

De la cartographie des dépôts initiaux en algues vertes proposée en Figure 78 résulte une biomasse totale initiale de 31 tonnes M.H. (Masse Humide) en prenant une densité pondérale initiale uniforme de  $20 \text{ g.m}^{-2}$  M.H. en tout début de saison (typique d'une densité hivernale) et une surface totale de 155 ha couverte par les algues vertes.

La biomasse algale exprimée en masse humide (M.H.) correspond à une masse d'algue égouttée durant une minute. Le rapport de masse entre masse humide et masse sèche est de 0.05 (5 % de MS).

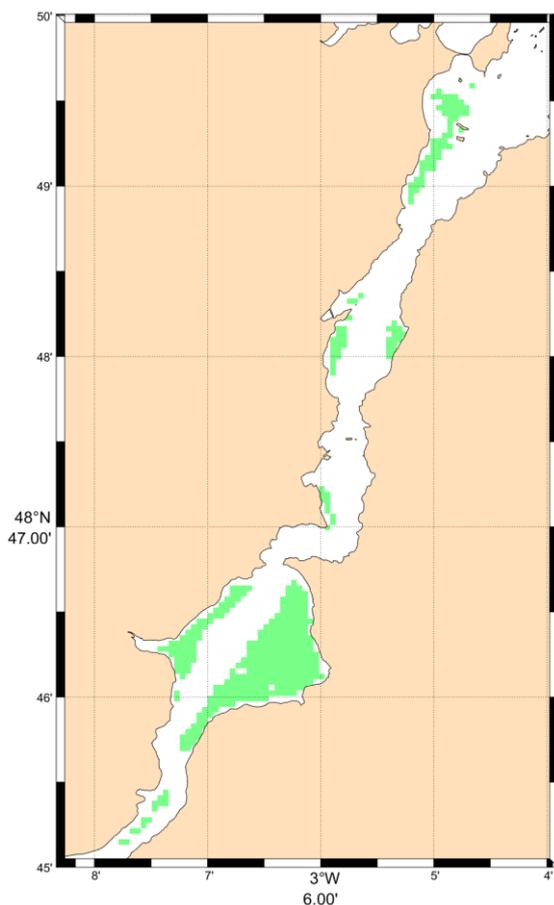


Figure 78 : Condition initiale des dépôts d'ulves (mailles vertes) appliquée au modèle de rang 1

*Remarques : compte tenu des difficultés actuelles des modèles de transport et d'échouage des ulves à simuler de manière réaliste le transport des algues vertes et leur échouage à plus ou moins long terme, les ulves sont considérées dans cette étude comme étant fixées sur le fond. Les études antérieures menées par le CEVA ont montré qu'il était préférable de procéder ainsi plutôt que de laisser le modèle s'auto-organiser et échouer les algues de manière irréaliste dans la mesure où les ulves bougent finalement peu sur les sites de type sableux et moins encore sur les banquettes vaseuses reconnues comme des zones à faible hydrodynamisme.*

## Validation des paramètres physico-chimiques : comparaisons modèle / mesures

Les données physico-chimiques du réseau REPHY (réseau d'observation et de surveillance du phytoplancton et de l'hydrologie dans les eaux littorales) de l'Ifremer disponibles au niveau du pont de Lézardrieux (station 027-P-014) ont été comparés aux sorties du modèle (Figure 79).

Un total de 6 mesures ponctuelles englobant les paramètres : température et salinité de l'eau, concentrations en chlorophylle-*a*, ammonium, nitrate et phosphate, sont disponibles entre mars et octobre pour l'année 2019. Cela est relativement peu pour les comparer statistiquement aux données de sorties du modèle. Cependant, ces données permettent de vérifier que le modèle respecte les ordres de grandeur de ces paramètres.

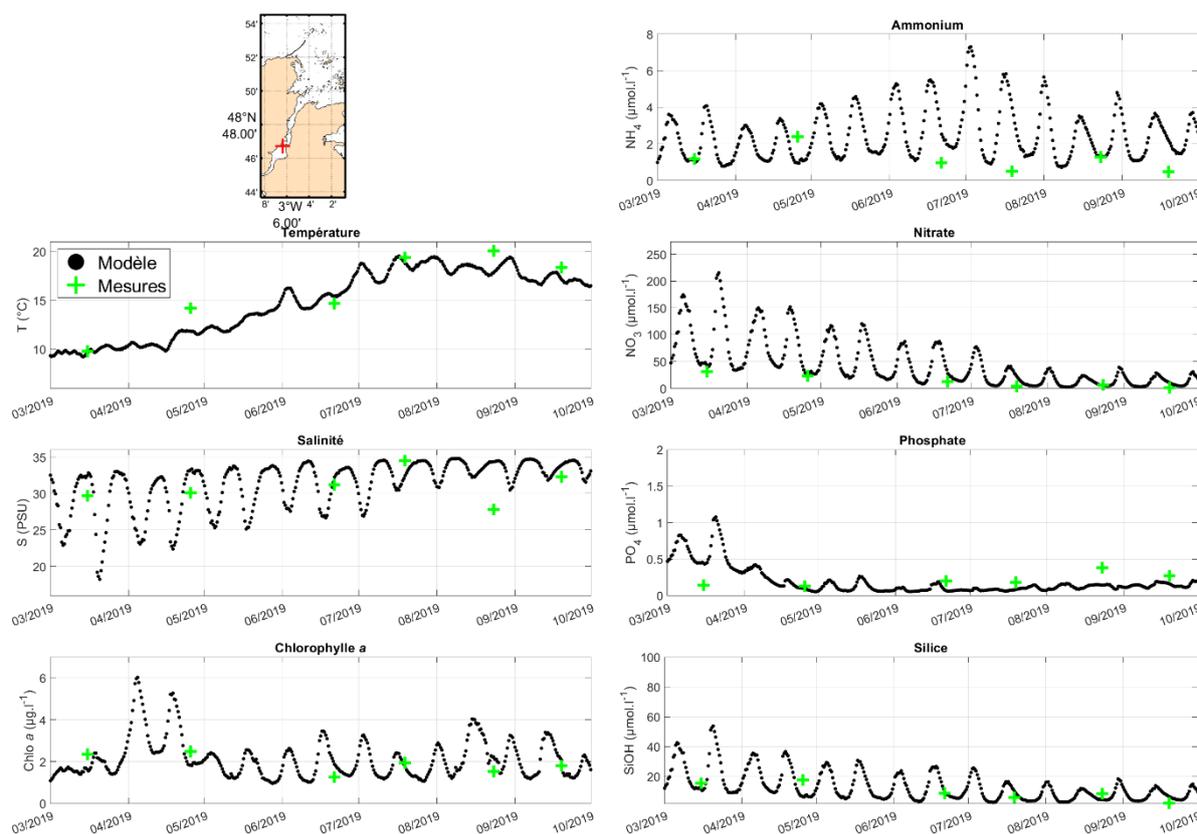


Figure 79: Comparaisons des données du réseau d'observation REPHY (station 027-P-014) avec les résultats du modèle

Les concentrations en nitrates calculées par le modèle en 2019 ont été également comparées avec les concentrations en nitrates mesurées à intervalle horaire dans le port de Lézardrieux en 2021 (Figure 80) à l'aide d'une sonde nitrate (prototype du National Oceanography Centre, Royaume Uni) déployée par le CEVA pour une année dans le cadre d'un programme Interreg France-Manche RanTrans :

(<https://noc.ac.uk/files/facilities/specifications/NOC%20nitrate%20sensor%20datasheet.pdf>).

Ces jeux de données diffèrent de par leur année d'acquisition mais permettent de s'assurer de la bonne représentativité du modèle vis-à-vis des ordres de grandeurs des concentrations mesurées à la surface du Trieux.

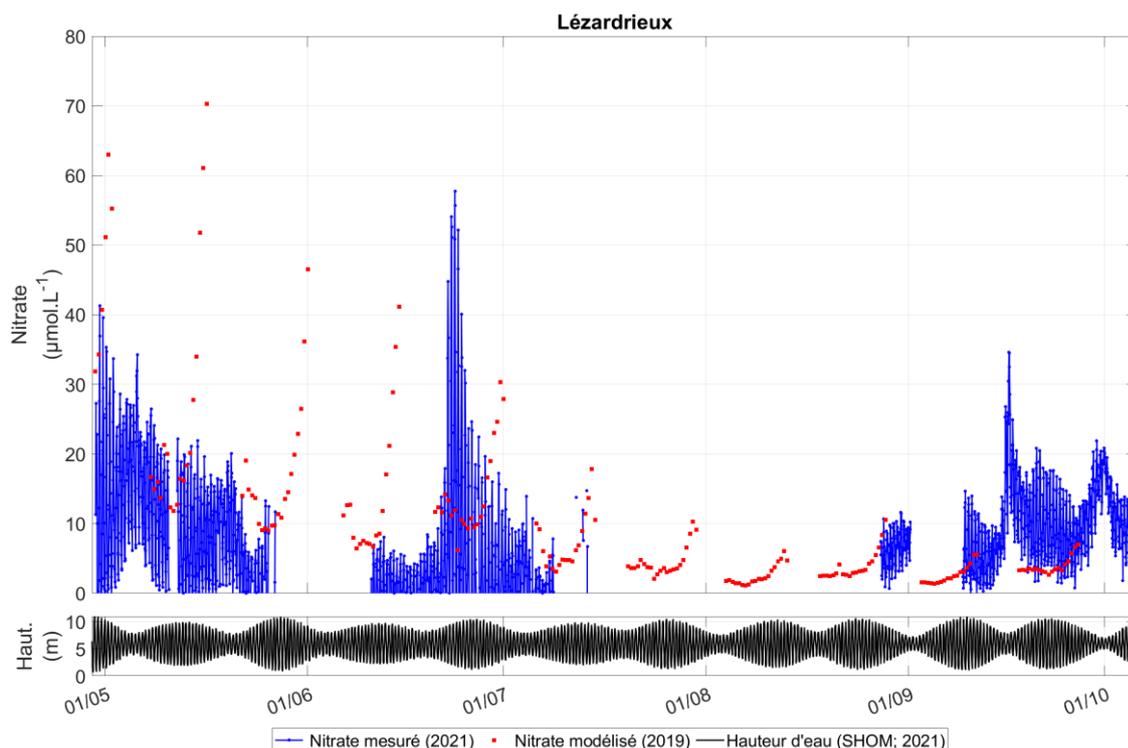


Figure 80: Comparaisons des ordres de grandeurs entre les concentrations en nitrate calculées en 2019 et les concentrations en nitrates mesurées en 2021 dans le port de Lézardrieux. Les hauteurs d'eau prédites par le SHOM pour le port de Lézardrieux en 2021 sont représentées en noir. La donnée modélisée est extraite chaque jour à midi et minuit sous forte influence du niveau de la marée à ces heures.

## Traçage des sources d'azote dans les ulves

Le principe du traçage de l'azote dans le réseau trophique du modèle ECO-MARS3D a été défini dans [Menesguen et al. 2006]. Il permet de suivre l'azote issu de ses différentes sources dans le temps et l'espace et à travers les différentes formes qu'il prend dans le réseau trophique, dont l'azote contenu dans les ulves.

Lors de cette étude, **les apports d'azote provenant du flux sédimentaire, de la limite marine, des différents cours d'eau ainsi que des stations d'épurations (STEP) ont été successivement tracés**. Le traçage de l'azote permet donc notamment de quantifier la contribution sédimentaire au stock total contenu dans les ulves.

Les données de mesures portant sur le contenu interne des ulves en azote et phosphore proviennent des mesures CEVA effectuées en 2019 (cf Axe 3) en 9 points répartis sur l'ensemble de la vasière « Est » du Lédano (Figure 81, Figure 82 et Figure 83).

Ces trois figures, présentent les comparaisons entre les résultats du modèle en terme de biomasse en ulves et des quotas internes en azote et phosphate avec les mesures effectuées en 9 points de la vasière du Lédano en juin, juillet et septembre 2019. La contribution du sédiment à la quantité d'azote calculée dans les ulves au cours du temps est également représentée.

Sur les 9 sites, l'évolution générale et les niveaux de quota en azote et phosphore modélisés sont cohérents avec les mesures effectuées *in-situ*. On note toutefois une surestimation de la densité en ulve par le modèle pour deux stations les plus près du lit du Trieux (QB3 et QB4) associée à une sous-estimation sur le même transect (large-côte) de ces densités en haut d'estran. Le modèle n'adveçant pas les algues, il ne permet pas de reproduire les processus dynamiques d'échouage et donc leur transport du large vers la côte.

De plus, le modèle a une relativement faible résolution spatiale par rapport aux processus d'échouages côtiers, les algues échouées sur la vasière ont la possibilité de se concentrer en certains points localisés de l'estran alors que la résolution spatiale du modèle (60 m) « moyenne » ce signal sur l'ensemble de la maille.

**On note une faible participation (~2 %) du flux sédimentaire à la constitution du stock d'azote des ulves sur l'ensemble des sites.** Les sites les plus côtiers ont une contribution sédimentaire plus importante ce qui est dû notamment à leur plus faible profondeur et donc à une dilution du relargage sédimentaire moins importante dans la colonne d'eau, associée à un éloignement géographique du lit du Trieux + Leff, sources majoritaires d'azote à la vasière dus Lédano (~90%, cf Tableau 40 Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

De manière générale, **la contribution des différentes source d'azote au stock algal (Tableau 40 Erreur ! Source du renvoi introuvable.) ou à la vasière (Figure 72) reste comparable : Il n'a pas été observé de « préférenciation » de l'azote sédimentaire sur ce site d'étude, malgré la proximité des algues par rapport à ce compartiment .**

Les stock d'azote contenus dans les ulves provenant des différentes sources sont indiqués pour différentes périodes de l'année (Tableau 40). Le stock d'azote initialisé au 01/03/2019 est de 54 kg pour 31 tonnes d'ulves (Masse Humide).

Tableau 40 : Stocks d'azote contenus dans les ulves, calculés en fonction des différents apports du scénario de référence.

Scénario de Référence	01 Avril	01 Juin	01 Aout	01 Octobre
<i>Flux benthique</i>	480 g (0.5 %)	58 kg (1.1 %)	105 kg (1.3 %)	178 kg (2.2 %)
<i>Pompe Tidale</i>	300 g (0.3 %)	24 kg (0.5 %)	40 kg (0.5 %)	87 kg (1.1 %)
<i>Limite marine</i>	10 kg (9.5 %)	306 kg (5.8 %)	417 kg (5.0 %)	1.4 tonnes (17.0 %)
<i>Trieux</i>	34 kg (32.0%)	3.1 tonnes (58.5%)	5.0 tonnes (60.2%)	4.2 tonnes (51.2 %)
<i>Leff</i>	18 kg (17.0 %)	1.5 tonnes (28. 0%)	2.4 tonnes (29 %)	1.9 tonnes (23 %)
<i>Kerbiguet</i>	517 g (0.5 %)	36 kg (0.7 %)	37 kg (0.4 %)	22 kg (0.3 %)
<i>Traou Du</i>	960 g (0.9 %)	98 kg (1.8 %)	164 kg (2.0 %)	161 kg (2.0 %)
<i>Camarel</i>	1.4 kg (1. 3%)	107 kg (2.0%)	134 kg (1.6 %)	124 kg (1.5 %)
<b>Total N-Ulves</b>	<b>105 kg (100 %)</b>	<b>5.3 tonnes (100%)</b>	<b>8.3 tonnes (100 %)</b>	<b>8.2 tonnes (100 %)</b>
<b>Total Biomasse (M.H.)*</b>	<b>62 tonnes</b>	<b>3779 tonnes</b>	<b>6866 tonnes</b>	<b>4954 tonnes</b>

\* M.H. = Masse Humide représente la biomasse algale selon le protocole égoutté 1 minute, cela correspond à 5% de MS.

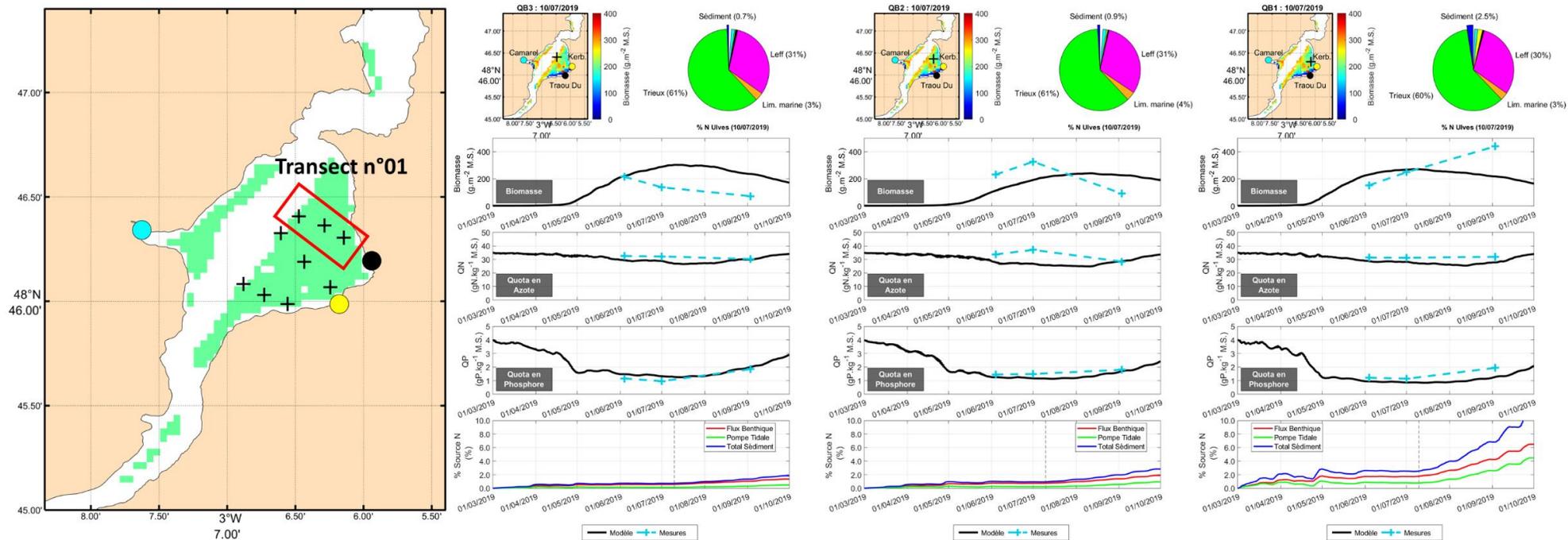


Figure 81: Résultats de simulation des biomasses en ulves (g(MS).m-2) et des quotas internes en azote (gN.kg-1 MS), et phosphore (gP.kg-1 MS) comparés aux mesures des biomasses et des quotas sur les stations de mesures du transect large/côte n°01.

Les cartes en vignette représentent les biomasses surfaciques (g(MS).m-2) modélisées au 10/07/2019.

Les points sur les cartes représentent les apports d'azote et les contributions associés du Camarel (cyan), du Kerbiguet (noir) et du Traou Du (jaune).

Le diagramme représente les pourcentages respectifs d'azote contenu dans la biomasse d'ulve modélisée sur la maille de calcul correspondant à la station de mesure à la date du 10/07/2019 (Bleu : Sédiment (Flux benthiques + flux Tidaux) ; Vert : Trieux ; Orange : Limite marine ; Magenta : Leff ; Noir : Kerbiguet ; Jaune : Traou Du et Cyan : Camarel).

Le dernier graphe représente l'évolution temporelle de la contribution spécifique des flux sédimentaires (flux benthiques en rouge, flux tidaux en vert) et la somme de ces deux contributions en bleu (Total).

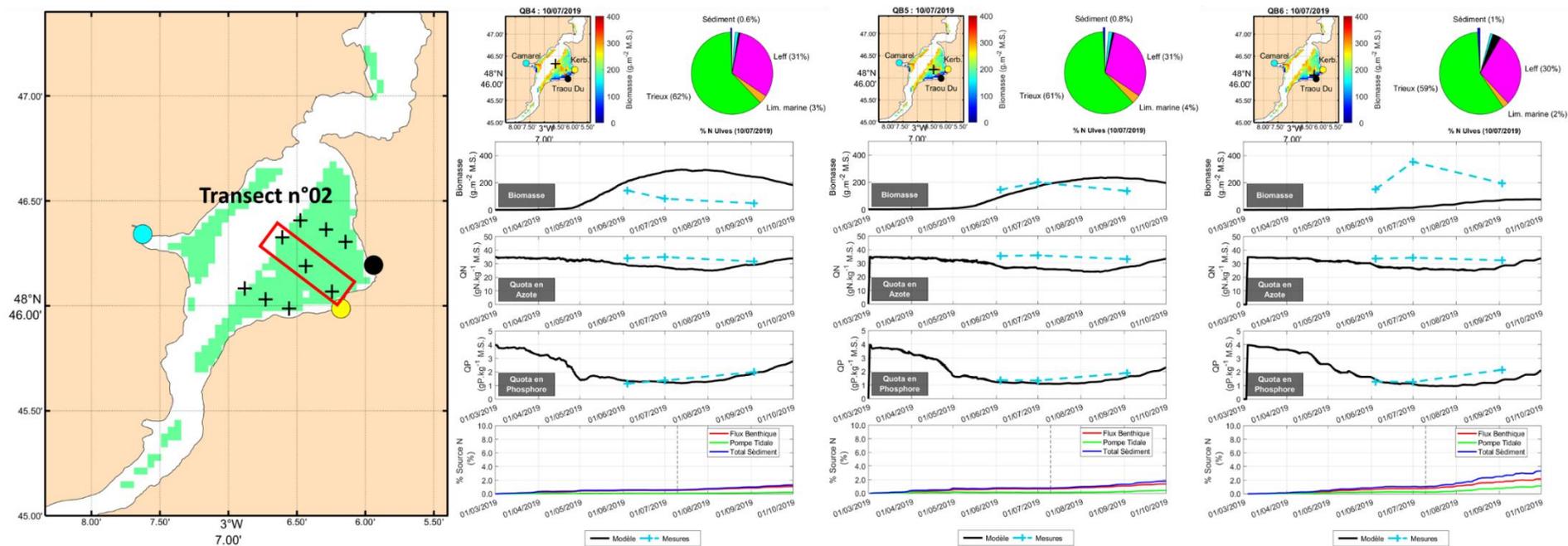


Figure 82: Résultats de simulation des biomasses en ulves ( $g(MS).m^{-2}$ ) et des quotas internes en azote ( $gN.kg^{-1}.MS$ ), et phosphore ( $gP.kg^{-1}.MS$ ) comparés aux mesures des biomasses et des quotas sur les stations de mesures du transect large/côte n°02.

Les cartes en vignette représentent les biomasses surfaciques ( $g(MS).m^{-2}$ ) modélisées au 10/07/2019.

Les points sur les cartes représentent les apports d'azote et les contributions associés du Camarel (cyan), du Kerbiguet (noir) et du Traou Du (jaune).

Le diagramme représente les pourcentages respectifs d'azote contenu dans la biomasse d'ulve modélisée sur la maille de calcul correspondant à la station de mesure à la date du 10/07/2019 (Bleu : Sédiment (Flux benthiques + flux Tidaux) ; Vert : Trieux ; Orange : Limite marine ; Magenta : Leff ; Noir : Kerbiguet ; Jaune : Traou Du et Cyan : Camarel).

Le dernier graphe représente l'évolution temporelle de la contribution spécifique des flux sédimentaires (flux benthiques en rouge, flux tidaux en vert) et la somme de ces deux contributions en bleu (Total).

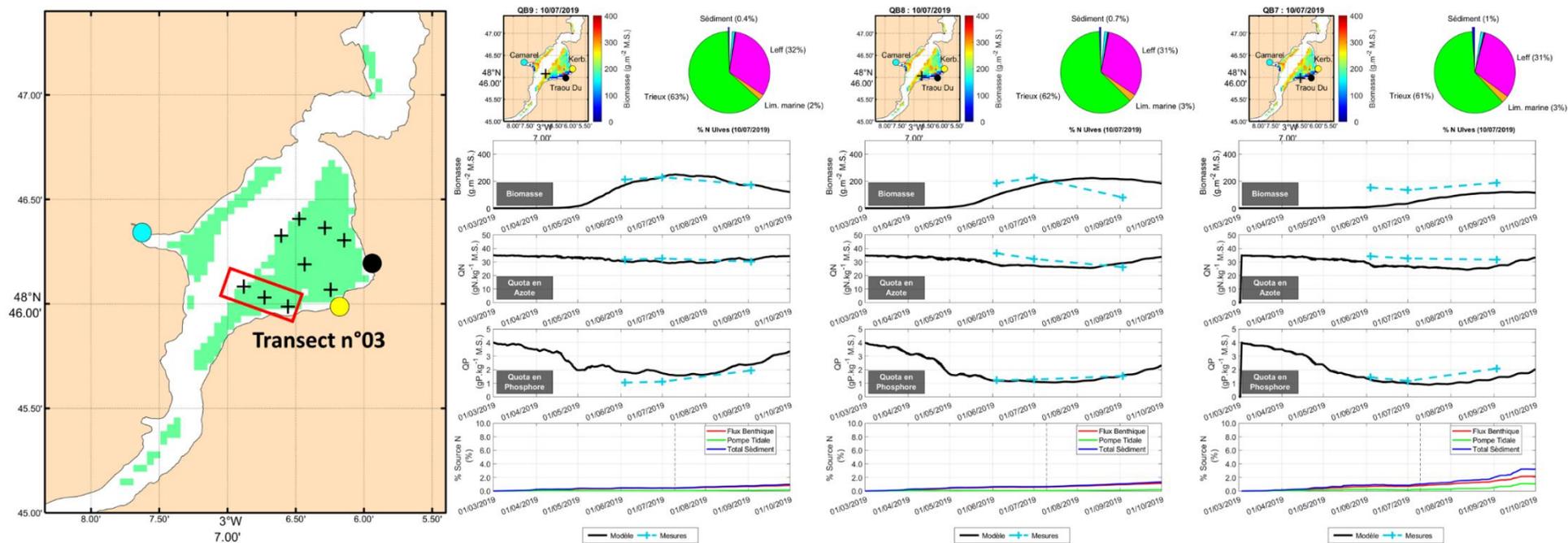


Figure 83: Résultats de simulation des biomasses en ulves ( $\text{g(MS).m}^{-2}$ ) et des quotas internes en azote ( $\text{gN.kg}^{-1}$  MS), et phosphore ( $\text{gP.kg}^{-1}$  MS) comparés aux mesures des biomasses et des quotas sur les stations de mesures du transect large/côte n°03.

Les cartes en vignette représentent les biomasses surfaciques ( $\text{g(MS).m}^{-2}$ ) modélisées au 10/07/2019.

Les points sur les cartes représentent les apports d'azote et les contributions associés du Camarel (cyan), du Kerbiguet (noir) et du Traou Du (jaune).

Le diagramme représente les pourcentages respectifs d'azote contenu dans la biomasse d'ulve modélisé sur la maille de calcul correspondant à la station de mesure à la date du 10/07/2019 (Bleu : Sédiment (Flux benthiques + flux Tidaux) ; Vert : Trieux ; Orange : Limite marine ; Magenta : Leff ; Noir : Kerbiguet ; Jaune : Traou Du et Cyan : Camarel).

Le dernier graphe représente l'évolution temporelle de la contribution spécifique des flux sédimentaires (flux benthiques en rouge, flux tidaux en vert) et la somme de ces deux contributions en bleu (Total).

## Scénarios d'abattement

Trois scénarios de réduction du flux d'azote terrigène ont été calculés sur la base des flux de 2019 (Abat. 25 % ; Abat. 50 % et Abat. 75 %) afin de déterminer le pourcentage d'abattement nécessaire pour atteindre le bon état écologique de la masse d'eau de transition FRGT03 à laquelle correspond la vasière du Lédano.

Des pourcentages d'abattement de l'ensemble des flux azotés (hors flux d'azote organique, flux sédimentaire et conditions aux limites ouvertes) de 25 %, 50 % et 75 % ont ainsi été simulés et comparés au pourcentage d'abattement obtenu sur les biomasses simulées maximales (Tableau 41).

La Figure 84 présente l'évolution temporelle des biomasses et des quotas en azote et phosphore calculés. Les concentrations en nitrate et ammonium retrouvées dans une maille du modèle en fonction des différents scénarios d'abattement sont présentées en annexe. On remarque ainsi un décalage du pic maximal de biomasse de plus en plus tôt dans la saison, à mesure que les abattements de flux augmentent. **Les abattements 25% et 50% ne génèrent que très peu de différences** avec la simulation de référence car le flux d'azote n'est pas encore assez limitant pour les ulves, cela se traduit par des quotas en azote élevés ( $\sim 30 \text{ gN.kg}^{-1} \text{ M.S.}$ ) pour ces deux scénarios. **L'impact des abattements devient significatif à partir du scénario 75% avec une limitation en azote pour les ulves**, qui se traduit par des quotas inférieurs au quota critique ( $20 \text{ gN.kg}^{-1} \text{ M.S.}$ ).

Ce faible abattement des biomasses indique que d'autres flux d'azote permettent la croissance des ulves malgré la diminution des flux d'azote inorganique terrigènes.

D'autres flux d'azote doivent alors suppléer la diminution des flux d'azote inorganique terrigènes.

Afin de quantifier la part de ces autres sources azotées, **un scénario « extrême » sans apport d'azote inorganique terrigène (abattement 100 %) a également été simulé** afin de connaître l'importance de la contribution des eaux marines, des flux sédimentaires et de l'azote organique terrigène à la biomasse algale de la vasière.

Tableau 41 : Biomasse algale maximale obtenue en fonction des différents scénarios de flux d'abattement. Le pourcentage d'abattement des biomasses maximales par rapport à la biomasse maximale du scénario de référence est également représenté.

Scénario OBC Somlit	% Abattement appliqué sur les flux de N	Date Biomasse max	Biomasse maximale (kt)	% Abattement sur la biomasse maximale
Référence	/	02/08	6.90	/
Abat. 25%	25%	02/08	6.75	2%
Abat. 50%	50%	17/07	6.50	6%
Abat. 75%	75%	06/07	5.60	20%
Abat. 100%	100%	22/06	2.60	60%
Abat. 100% sans Limite Marine	100%	29/05	1.27	80%

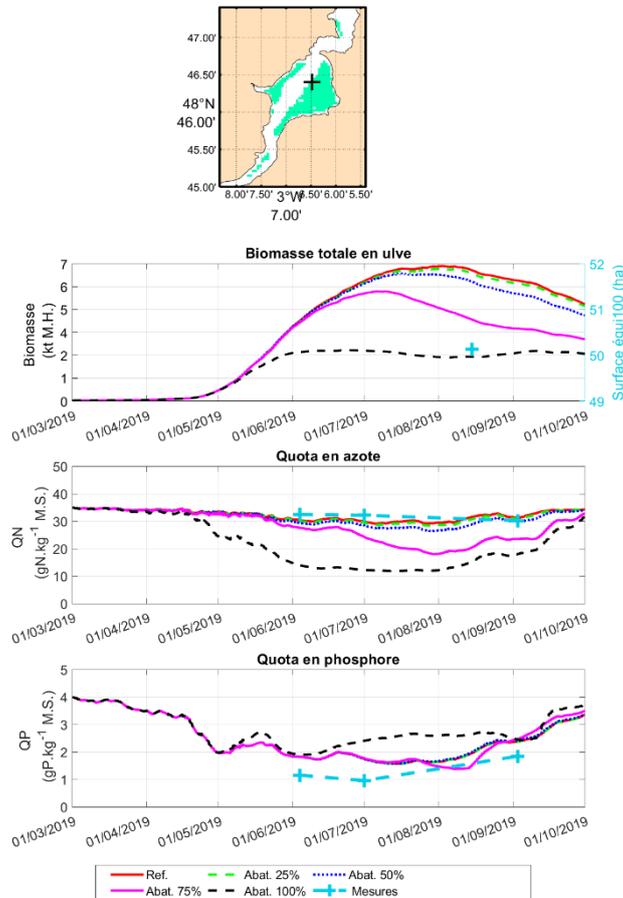


Figure 84: Evolution temporelle de la biomasse totale de la vasière et des quotas azotés et phosphorés en une maille unique du modèle (site QB3), en fonction des scénarios d’abattement des flux d’azote inorganique terrigènes. La surface en ha équi100% des ulves observées par photo-interprétations (50.13 ha) de l’ensemble de la masse d’eau FRGT03 est indiquée conjointement aux biomasses simulées. Les quotas en azote et phosphores sont ceux mesurés pour le site d’échantillonnage QB3.

Le développement de scénarii de réduction des flux de nutriments inorganiques provenant des rivières indique que malgré des abattements théoriques des flux terrigènes de nitrate inorganique dissous de 25% à 50%, aucune diminution significative des biomasses algales n’est observée. Les abattements sur les biomasses maximales d’ulves ne présentent pas de diminution significative (2% à 6%). Cela indique que le flux d’azote retranscrit par la modélisation reste suffisant pour une bonne croissance des ulves sur la vasière (quotas azotés > au quota critique de 20g.kg<sup>-1</sup> MS). De tels abattements correspondraient à des concentrations moyennes pour le Leff et le Trieux de 34 ± 4 et 23 ± 3 mg/L, respectivement, ce qui serait encore 7 à 5 fois supérieur aux 5 mg/L rapportés pour l’année 1971.

En supprimant l’ensemble des flux d’azote inorganiques terrigènes à la vasière (scénario 100% d’abattement), les contributions des différents apports au stock d’azote algal ont pu être quantifiées au cours de la saison (absence de flux d’azote inorganique terrigène, Tableau 42). Ces autres sources qui permettraient la croissance d’ulves sans apport terrigène, sont par ordre d’importance : l’azote provenant des eaux marines, l’azote organique terrigène et les flux sédimentaires.

Ainsi, **le modèle prédit que, sans aucun flux d’azote inorganique terrigène dissous, les concentrations en azote provenant des eaux marines** contribuent à près de 50 % du stock d’azote algale tout au long de la saison (Tableau 42). Cet azote du large contribue même à près de 70 % en fin de saison (Septembre-Octobre) lorsque les concentrations remontent jusqu’à ~4 μmol.L<sup>-1</sup>. Cela permet l’installation d’une biomasse de près de 2000 tonnes de masse humide.

**L’azote organique terrigène** représente également une part conséquente de l’azote présent dans les ulves lorsque les flux inorganiques terrigènes sont totalement abattus. **Il représente près de 30 % de**

**l'azote présent dans les ulves entre juin et septembre** avant que l'azote du large ne ré-augmente significativement.

**Les flux sédimentaires, dans ce scénario extrême sans plus aucun apport inorganique terrigène dissous, représente la plus faible contribution de ces trois apports restant ~15 %.**

Tableau 42 : Evolution temporelle des stocks d'azote algal identifiés en fonction de leur origine pour le scénario 100% abattement. Les valeurs aux différents exutoires (Trioux, Leff) malgré 100 % d'abattement sur les flux d'azote inorganique exprime la part organique du flux terrigène.

Abat. 100%	01 Avril	01 Juin	01 Aout	01 Octobre
<i>Flux benthique</i>	2.4 kg (2.4 %)	144 kg (9 %)	187 kg (14 %)	325 kg (10 %)
<i>Pompe Tidale</i>	1.4 kg (1.4 %)	59 kg (3.7 %)	80 kg (6 %)	170 kg (5 %)
<i>Limite marine</i>	40 kg (40 %)	886 kg (55 %)	669 kg (51 %)	2.6 tonnes (76 %)
<i>Trioux</i>	10 kg (10 %)	323 kg (20 %)	224 kg (17 %)	188 kg (6 %)
<i>Leff</i>	3.5 kg (3.5 %)	83 kg (5.2 %)	74 kg (5.7 %)	69 kg (2 %)
<i>Autres (Kerbiquet, Traou Du, Camarel, STEPs)</i>	Impact des conditions initiales	164 kg (10 %)	66 kg (5 %)	48 kg (1.4 %)
<b>Total N</b>	<b>101 kg (100 %)</b>	<b>1.6 tonnes (100 %)</b>	<b>1.3 tonnes (100 %)</b>	<b>3.4 tonnes (1000 %)</b>
<b>Total Biomasse (M.H.)*</b>	<b>62 tonnes</b>	<b>2 453 tonnes</b>	<b>2 242 tonnes</b>	<b>2 416 tonnes</b>

\* M.H. = Masse Humide représente la biomasse algale selon le protocole égoutté 1 minute, cela correspond à 5% de MS.

## Conclusion

Conformément au programme, le modèle existant EcoMARS3D-Ulves a été appliqué sur le site pilote de la vasière du Lédano en utilisant un forçage sédimentaire basé sur les données nouvellement acquises dans les Axes 1, 2 et 3 du programme en 2019.

L'ensemble des paramètres mesurés *in situ* (biomasse, concentration algale en azote, phosphate) ont pu être correctement modélisés sur l'année 2019 malgré des différences côte/large de la densité algales expliquées par la résolution spatiale du modèle et le fait qu'il ne reproduise pas les processus dynamiques d'échouage.

Le traçage par modélisation de l'origine de l'azote contenu dans les ulves de la vasière du Lédano, montre que **les différentes sources d'azote se répartissent de façon équivalente dans les apports à la vasière et dans les teneurs contenues dans la biomasse algale simulée**. Ainsi, les apports d'azote combinés des cours d'eau du Leff et du Trioux comptant pour plus de 98% des apports terrigènes se retrouvent à peu près dans ces mêmes proportions dans les ulves (~90%) auxquels il faut ajouter les sources d'azote océaniques et sédimentaires.

**L'apport d'azote d'origine sédimentaire aux biomasses simulées d'algues en présence (*Ulva spp.*) reste relativement faible, avec une contribution de l'ordre de 2 % (3 % au maximum, en fin de saison), malgré la proximité des algues au sédiment.** Cela peut s'expliquer par une contribution de l'ordre de 20 kg N.j<sup>-1</sup> mesurée durant la période estivale à l'échelle de la vasière, pour un apport terrigène d'environ 1700 kgN.j<sup>-1</sup> sur la même période (*cf* Axe 2). On met donc en évidence que la part d'azote sédimentaire dans les ulves reste faible, malgré une proximité de la biomasse algale à la source sédimentaire qui laissait présager une contribution potentiellement plus élevée.

## Discussions et limitations de la modélisation

- Les modèles actuels ne pouvant représenter correctement les mouvements des algues, la modélisation des ulves proposée implique des ulves qui sont fixées dans des mailles de calcul sélectionnées (en fonction de l'occurrence des ulves observées depuis 2008). Par conséquent, les ulves ne sont pas soumises à l'advection et aux processus d'échouages et de remise en suspensions qui en résultent. Ainsi les gradients de biomasse côte-large observés sur la vasière ne sont pas simulés dans le modèle, comme ne peuvent l'être les exports d'algues de la zone de croissance.
- La résolution spatiale des mailles de calcul (60\*60 m<sup>2</sup>) ne permet pas de représenter les chenaux de vidange qui se forment à la surface des vasières en drainant les reflux sédimentaires lors du pompage tidal. Ces tailles de mailles impliquent aussi une dilution des apports dans de grands volumes d'eau impliquant des teneurs dissoutes issues des « sources secondaires » (petits cours d'eau ou apports par la pompe tidale) qui sont faibles ce qui n'est pas le cas des teneurs issues des grands exutoires (ou de la limite marine).

Par conséquent le flux sédimentaire lié au processus de pompe tidale est prescrit dans le cadre de la présente étude, dans des mailles uniques représentant approximativement le centre des « bassins versants » de différentes parties de la vasière.

C'est une simplification de ce processus qui a lieu sur l'ensemble de la vasière à marée basse et dont le flux est en réalité probablement drainé vers le large en surface de la vasière puis par de micro-chenaux qui rejoignent ensuite des chenaux plus importants. Cette simplification peut provoquer une sur représentation de la contribution du pompage tidal autour de ces zones (mailles recevant ce flux) ainsi qu'en parallèle, une sous-estimation des teneurs issues de la pompe tidale en s'éloignant de ces « points de relargage », d'autant que les mailles de 60 m de côté engendrent une dilution très rapide de ces « petits apports ».

- L'étude de modélisation PLAV2 (2019-2020) menée en baie de Saint-Brieuc et financée sur des fonds PITE (SGAR, Préfecture de Bretagne) a mis en avant une dynamique croissance/mortalité du modèle potentiellement moins rapide que celle observée de manière pluriannuelle dans cette baie. L'analyse des résultats de ce programme avait permis de déduire que l'ajout de termes « puits » de la biomasse créée était indispensable pour mieux représenter les phénomènes. Des études d'améliorations du modèle sont actuellement en cours. Il est notamment prévu d'ajouter un terme d'export de biomasse algale afin de compenser l'absence d'advection vers le large, d'échouage en haut de plage et la non prise en compte des phénomènes de prédation ou de ramassage modérant la croissance de début de saison, période durant laquelle les flux d'azote sont très élevés. La biomasse algale une fois installée peut se maintenir par l'inertie du modèle, et limiter les effets sur l'abattement des flux. Les 9 mesures de biomasse réalisées en 2019 sur la vasière du Lédano extrapolées aux mesures de surface sur l'ensemble de la FRGT03 sur les photos du 20 août 2019 conduit à une biomasse totale de 2164 ± 891 tonnes d'algues (égouttées 1 minute) contre 6450 tonnes estimée par la modélisation. Cette surévaluation de la biomasse par le modèle confirme l'intérêt d'ajouter ce terme puits pour une représentation plus réaliste des proliférations dans le contexte nutritionnel actuel.

## Améliorations de la prise en compte du relargage sédimentaire

Cette étude a permis d'améliorer la prise en compte du relargage sédimentaire dans le modèle Mars3D-Ulve en différents aspects :

- Par une caractérisation et quantification des deux flux sédimentaires principaux : le flux benthique et le flux par pompage tidal (cf Axe 2).  
Précédemment pour une étude de modélisation de la vase du Golfe du Morbihan un relargage sédimentaire en  $\text{NH}_4^+$  de  $219 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  de janvier à fin août et de  $975 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  à partir de début septembre avait été prescrit au modèle en phase immergée avec une condition maximale de hauteur de colonne d'eau (1 m).  
A titre d'exemple, dans la présente étude, le flux benthique a été prescrit sur l'estran en phase immergée mais sans condition de hauteur d'eau maximum et des valeurs de flux en juillet de  $60.6 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .  
De plus le flux du pompage tidal a également pu être prescrit en un point représentant le barycentre de portions de vasières relatives aux différents bassins versants de drainage « théoriques » de la vase, en phase émergée. Cela augmente le flux sédimentaire de 70%.
- Par une caractérisation de l'évolution saisonnière des valeurs des flux benthiques et tidaux.  
Précédemment le relargage sédimentaire était considéré comme constant sur l'ensemble de la saison printemps / été et était augmenté progressivement sur la fin de saison.

### Apports de la modélisation, lien avec les autres axes et perspectives

Les données de flux sédimentaires collectées dans de l'axe 2 ont permis d'alimenter le modèle Mars3D-Ulves de données robustes à l'échelle saisonnière. De plus l'acquisition de données spécifiques des flux sédimentaires liés au processus de pompage tidal d'une part et des flux benthiques d'autre part a permis d'associer ces deux processus à leur phase de marée correspondante dans le modèle.

En complément, les expériences éco physiologiques de l'axe 3, ont permis d'éprouver et de calibrer les équations du modèle à petite échelle (sans dimensions spatiales) afin de les reporter dans le modèle MARS3D-Ulve.

L'étude de modélisation qui en découle a mis en avant la faible contribution du relargage sédimentaire dans les conditions actuelles de flux.

La simulation de diminution élevée des apports en azote inorganique terrigène induit une plus grande contribution du sédiment dans les stocks d'azote algale de la vase mais cette contribution sédimentaire reste inférieure à celle des eaux marines et de l'azote organique terrigène non-abattus dans ces scénarios.

Ces trois sources d'azote (océanique, organique terrigène et sédimentaire) contribuent conjointement à atténuer l'abatement des biomasses algales lors des abattements extrême (75 % - 100 %) du flux d'azote inorganique terrigène. Les modélisations des flux d'azote inorganiques terrigènes des scénarios d'abatement 25 % -50 % indiquent des apports suffisants pour induire des biomasses proches du niveau du scénario de référence.

Comme mentionné dans les éléments d'amélioration du modèle, l'ajout d'un terme « puits » (broutage, exportation de biomasses par advection), qui imposerait des croissances supérieures en situation de référence, devrait amener à des abattements un peu plus importants dans les premières diminutions de flux.

## Action 2 - Caractérisation des processus et forçage des flux benthiques par un modèle de diagénèse précoce : résultats préliminaires

A travers une collaboration entre l'Université de Bordeaux (UMR EPOC), l'Ifremer de Brest et l'Université de Rennes 1 (UMR Ecobio-OSUR et UMR Géosciences-OSUR), cette seconde partie du volet modélisation du projet IMPRO a pour objectif d'identifier les processus et forçages clefs contrôlant les flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Pour y parvenir, un modèle de diagénèse précoce « MEDIALAB », développé à l'Université de Waterloo, est utilisé. Ce modèle permet, à l'état stable, de simuler des flux à l'interface eau-sédiment en prenant en compte :

- Le transport des substances dissoutes et particulaires par diffusion, advection, bioirrigation et bioturbation et
- Les réactions biogéochimiques (e.g. dissolution, précipitation, minéralisation de la matière organique)

L'application de ce modèle aux flux benthiques d'azote a déjà pu être valorisée pour l'estuaire de la Seine (Akbarzadeh et al., 2018). A ce jour, l'ensemble des réactions biogéochimiques contrôlant le cycle du phosphore dans le sédiment sont en cours d'intégration dans ce modèle. Afin de vérifier que celui-ci fonctionne correctement, une étape de calibration est nécessaire. Il s'agit de vérifier que les données obtenues via le modèle (flux et profils verticaux) soient cohérentes avec celles obtenues par mesure *in situ*. Pour réaliser cette calibration, les flux et profils des eaux porales acquis au site du Ledano dans le cadre de l'Axe 2 sont utilisés. Une fois l'étape de calibration validée, une analyse de sensibilité a pu être réalisée afin d'évaluer la réponse des flux benthiques à des modifications de paramètres d'entrée du modèle (e.g. dépôt de matière organique, concentrations en nitrate de l'eau surnageante) (Figure 85).

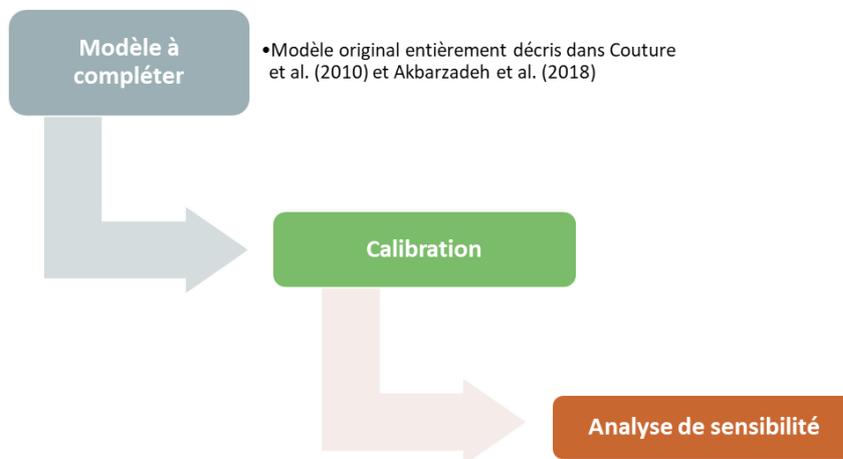


Figure 85. Etapes pour l'application du modèle « MEDIALAB » dans le cadre du projet IMPRO

L'ensemble des réactions biogéochimiques impliquées dans le recyclage de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  et inscrites dans le modèle MEDIALAB est présenté dans les Figure 86 et Figure 87.

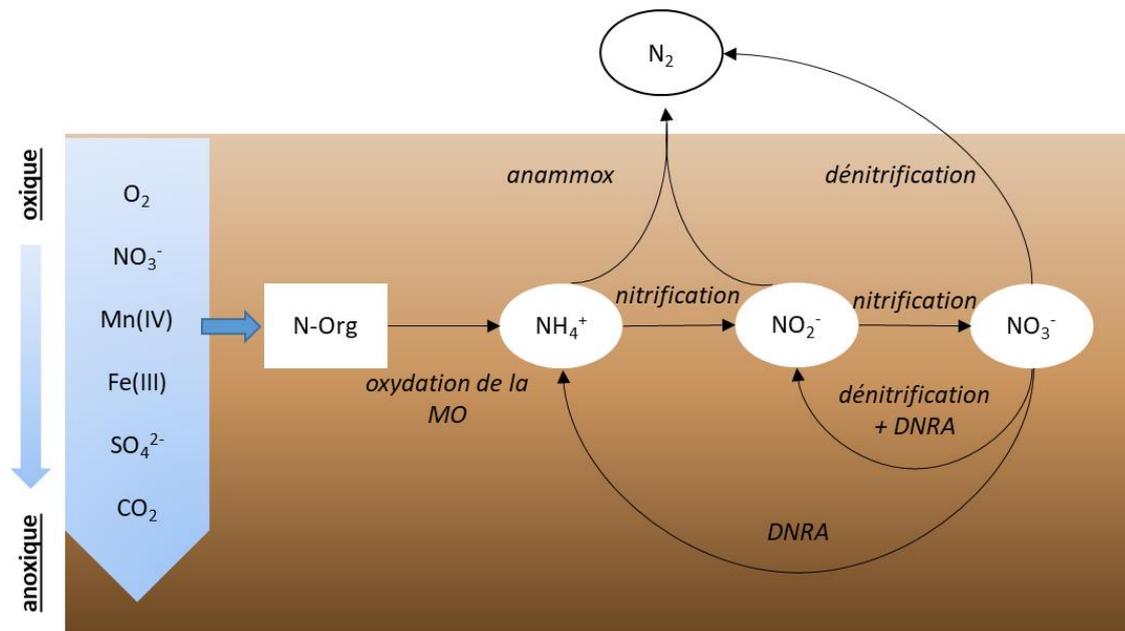


Figure 86: Réactions biogéochimiques contrôlant le recyclage de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) dans le sédiment inscrites dans le modèle MEDIALAB. Selon la disponibilité des éléments accepteurs d'électrons (e.g.  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) dans l'eau porale, la matière organique est oxydée par l'activité microbienne et permet de minéraliser l'azote organique (N-Org) en  $\text{NH}_4^+$ . Sous conditions anoxiques, la réduction dissimilatoire de  $\text{NO}_3^-$  (RDNA) favorise également l'accumulation de  $\text{NH}_4^+$  dans l'eau porale.  $\text{NH}_4^+$  diffuse à travers le sédiment, et peut être transformé soit en  $\text{N}_2$  via l'anammox (oxydation anaérobie de  $\text{NH}_4^+$  avec  $\text{NO}_2^-$ ), soit en  $\text{NO}_3^-$  via la nitrification lorsque le sédiment est oxydé.

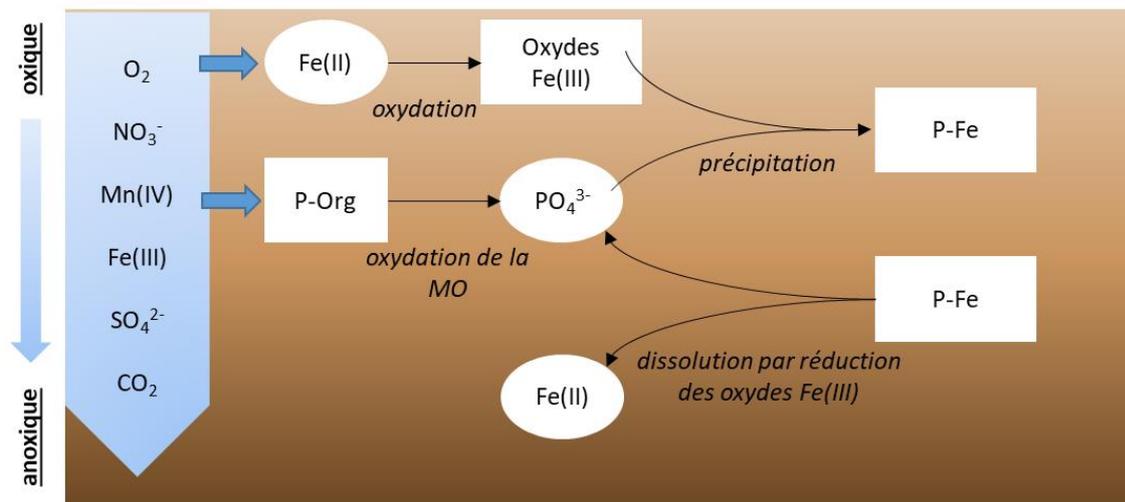


Figure 87: Réactions biogéochimiques contrôlant le recyclage du phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dans le sédiment inscrites dans le modèle MEDIALAB. Selon la disponibilité des éléments accepteurs d'électrons (e.g.  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) dans l'eau porale, la matière organique est oxydée par l'activité microbienne et permet de minéraliser le phosphore organique (P-Org) en  $\text{PO}_4^{3-}$ . Sous conditions oxicques,  $\text{PO}_4^{3-}$  est piégé par les oxydes de fer. Le phosphore lié aux oxydes de fer (P-Fe) est dissous en conditions anoxiques par réduction du  $\text{Fe(III)}$  en  $\text{Fe(II)}$ , permettant ainsi la libération du  $\text{PO}_4^{3-}$  dans l'eau porale.

A l'heure actuelle, la calibration du modèle pour les profils verticaux et flux en  $\text{PO}_4^{3-}$  est cours de traitement. Les résultats présentés concernent uniquement la calibration pour les profils verticaux et flux de  $\text{NH}_4^+$  (voir en annexes les conditions et paramètres d'entrée du modèle).

## La calibration du modèle

### BOX 5 : CONVERSION D'UNITE

Les flux et concentrations sont exprimés respectivement en  $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  et  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (ou  $\mu\text{M}$ ). Pour convertir ses unités en  $\text{mg X.m}^{-2}.\text{h}^{-2}$  et  $\text{mg X.L}^{-1}$ , avec X l'élément chimique tel que N pour les formes azotées :

$$\text{flux (mg X.m}^{-2}.\text{h}^{-1}) = \frac{\text{flux } (\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}) \times \text{M(X)}}{1000}$$

$$\text{concentration (mg X.L}^{-1}) = \frac{\text{concentration (mg X.L}^{-1}) \times \text{M(X)}}{1000}$$

avec M(X) la masse molaire de l'élément chimique X

Les Figure 88 et Figure 89 présentent les résultats de la calibration du modèle réalisée à partir des données *in situ* acquises au cours du mois d'avril 2019, pour les stations A, B et D. Les profils de concentration en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$  dans l'eau poreuse du sédiment obtenus par le modèle sont cohérents avec ceux obtenus par mesure *in situ* (Figure 88). Les flux en  $\text{NH}_4^+$  modélisés représentent bien ceux obtenus par incubation des carottes sédimentaires (Figure 89).

La station A diffère par rapport aux stations D et B, du fait probablement que le sédiment soit plus sableux (porosité plus faible) et moins riche en carbone organique (Tableau 43). Le flux de matière organique déposée à la surface du sédiment (paramètre d'entrée du modèle) a donc été considéré comme plus faible à la station A.

Tableau 43 : Pourcentage en vase (%), porosité (%) et teneur en carbone organique total (%) dans le sédiment de surface (0-5 cm) pour les stations A, B et D dans l'estuaire du Trieux (voir axe 2).

	Station A	Station B	Station D
Vase %	51 %	81 %	79 %
Porosité %	57 ± 4	74 ± 3	73 ± 4
COT %	1.0 ± 0.3	2.5 ± 0.4	2.2 ± 0.3

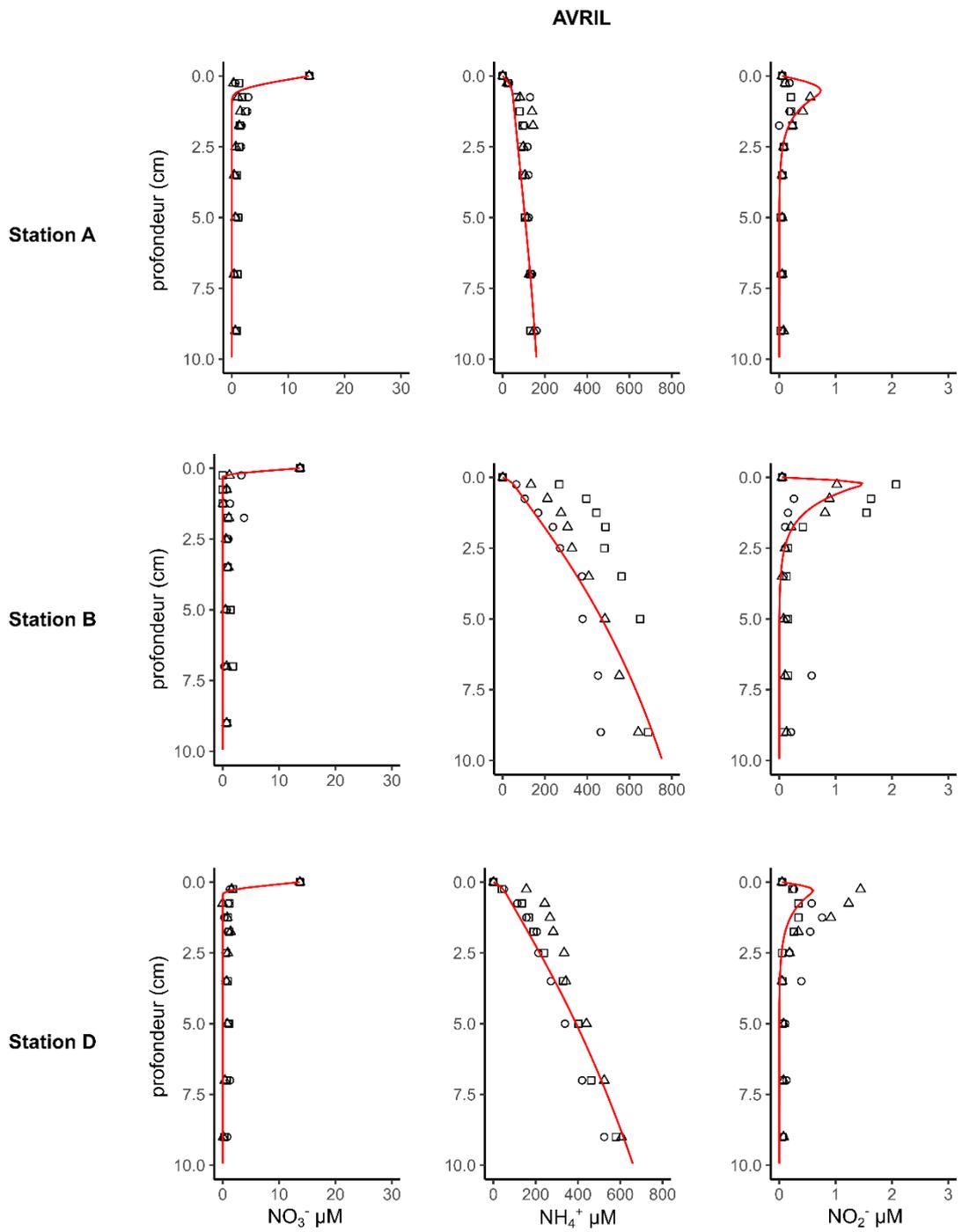


Figure 88. Comparaison des profils des concentrations en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) ( $\mu\text{M}$ ) dans les eaux porales des sédiments collectés aux stations A, B et D au mois d'avril (axe 2), obtenus par mesure in situ et par modélisation (ligne rouge).

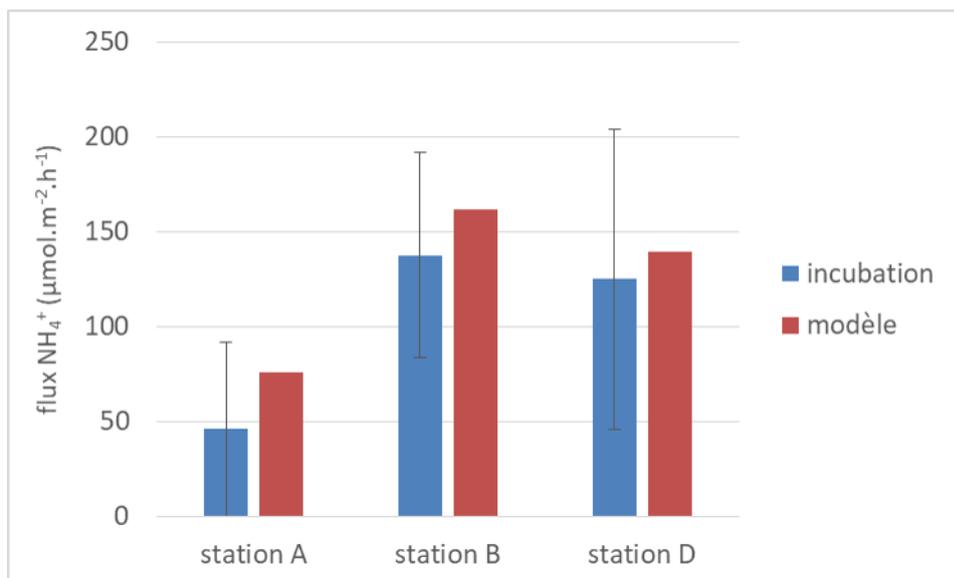


Figure 89. Comparaison des flux en  $\text{NH}_4^+$  ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) mesurés via l'incubation des carottes sédimentaires (axe 2) et ceux modélisés, pour les stations A, B et D au mois d'avril.

## Bilan de matière et analyse de sensibilité

Le bilan en  $\text{NH}_4^+$  effectué, à titre d'exemple, pour la station B au mois d'avril (Figure 90) montre que la minéralisation de la matière organique joue un rôle clef dans le recyclage de  $\text{NH}_4^+$  dans le sédiment.

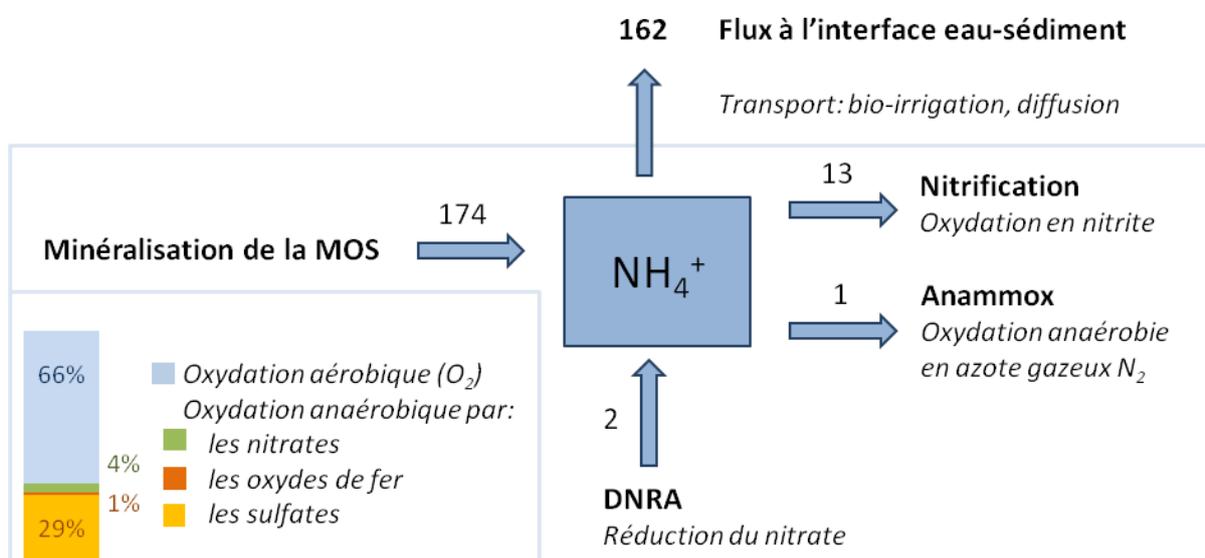


Figure 90. Bilan en  $\text{NH}_4^+$  ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) avec les taux de réaction dans le compartiment sédimentaire et le flux à l'interface eau-sédiment pour la vase du Lédano au mois d'avril obtenu via l'utilisation du modèle MEDIALAB.

Le bilan en  $\text{NH}_4^+$  effectué montre que la minéralisation de la matière organique joue un rôle clef dans le recyclage de  $\text{NH}_4^+$  dans le sédiment. Les analyses de sensibilité effectuées sur les 3 stations A, B et D en avril (Figure 91) indiquent qu'en doublant les flux de matière organique déposée à la surface du sédiment, les flux en  $\text{NH}_4^+$  augmentent de 3 à 97 % selon la qualité de la matière organique sédimentée. Les variations appliquées sur les concentrations en nitrates dans l'eau surnageante impactent

faiblement les flux en  $\text{NH}_4^+$ . Lorsque la concentration est doublée, les flux augmentent de  $0.8 \pm 0.2 \%$  ; lorsque la concentration est réduite de moitié, les flux baissent de  $0.5 \pm 0.1 \%$ . Néanmoins indirectement, une augmentation des concentrations en nitrate dans la colonne d'eau engendre une prolifération d'algues qui constitue une source potentielle de matière organique et donc induit une augmentation du recyclage de  $\text{NH}_4^+$  dans le sédiment.

Enfin, dans l'Axe 1, nous avons également fait l'hypothèse que l'activité de la macrofaune benthique pouvait avoir un rôle majeur dans la variabilité des flux benthiques en nutriment. Cette modélisation a permis de tester l'hypothèse de l'impact de la bioturbation sur la variabilité géographique des flux de  $\text{NH}_4^+$ . La modification des coefficients de bioturbation et de bioirrigation ne modifie pas les flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$ , ce qui, en l'état actuel de cet outil de modélisation, semble infirmer l'hypothèse formulée dans l'Axe 1..

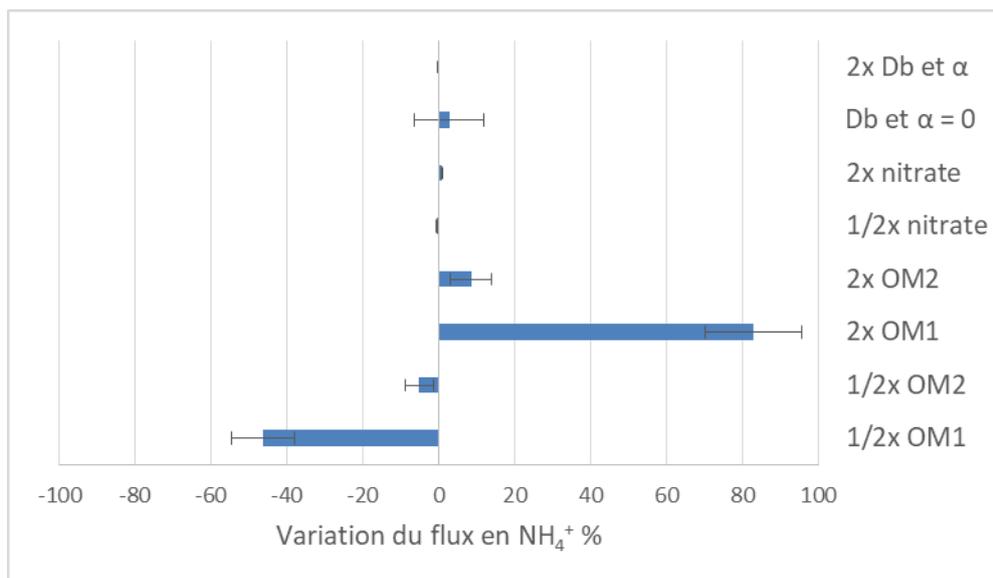


Figure 91. Analyse de sensibilité effectuée sur les stations A, B et D au mois d'avril en modifiant les valeurs de Db et  $\alpha$  (coefficients de bioturbation et bioirrigation respectivement), les concentrations en nitrate dans l'eau surnageante, et les flux de dépôt de matière organique. Deux pools de matière organique sont définis : OM1 correspondant au pool le plus biodégradable avec un ratio molaire C:N égal à 106:15 et une constante de réactivité « k » égale à  $10 \text{ an}^{-1}$  (en condition oxygène) ; OM2 correspondant au pool moyennement biodégradable avec un ratio molaire C:N égal à 106:5 et une constante de réactivité « k » égale à  $1 \text{ an}^{-1}$  (en condition oxygène). Lorsque les valeurs sont réduites de moitié ou doublées, le terme « 1/2x » ou « 2x » est spécifié.

## Conclusion

Le bilan présenté montre les résultats préliminaires de l'utilisation du modèle de diagénèse précoce MEDIALAB dans le cadre des échantillons de sédiment prélevés dans l'estuaire du Trieux. Après une calibration complète avec l'intégration du cycle de P, ce modèle nous permettra de quantifier la contribution de l'ensemble des processus biogéochimiques contrôlant le recyclage de N et de P. A l'aide de l'analyse de sensibilité, les réponses de ces processus ainsi que des flux benthiques face à des variations de facteurs environnementaux (e.g. apports externes en nutriments inorganiques, matière organique) pourront être étudiées.

### L'impact de la microfaune et de la macrofaune sur les flux benthiques ?

L'étude conjointe des flux benthiques potentiels et des caractéristiques physico-chimiques des 200 échantillons de sédiments a permis d'expliquer entre 30 et 34% de la variabilité des flux benthiques de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ , respectivement. La part inexpliquée de variabilité pourrait être due à l'activité des micro et macrofaunes modulant la capacité à biodégrader la matière organique sédimentaire mais aussi les flux d'éléments dans les sédiments à travers les mécanismes de bioturbation et de bioirrigation. Ces hypothèses ont aussi été formulées et sont actuellement étudiées dans le cadre de travaux de recherche visant à comprendre les flux benthiques de nutriments par les sédiments de mangrove en Guyane française. L'utilisation de l'outil de modélisation biogéochimique MEDIALAB semble infirmer cette hypothèse, cependant, en l'état actuel des connaissances scientifiques, il est possible que les mécanismes en jeu ne soient que partiellement représentés dans le modèle.

### Les nutriments dans les sédiments : un héritage pour combien de temps ?

Le projet IMPRO met en avant la capacité des sédiments à produire des flux benthiques diffusifs et advectifs de nutriments vers la colonne d'eau. Il a aussi mis en avant le rôle important des activités humaines dans les bassins versants amont dans le contrôle de ces flux sédimentaires. Cependant, étant donné les apports de nutriments dissous très importants en provenance des bassins versants, le rôle joué par les apports sédimentaires dans les efflorescences d'algues vertes reste marginal. Par contre, dans l'hypothèse d'une diminution très significative des apports dissous en provenance des bassins versants, les apports sédimentaires pourraient devenir en proportion plus importants et soutenir des efflorescences d'algues vertes s'ils s'avéraient en mesure de les déclencher. Ceci pose la question du stock sédimentaire, de ses origines et de ses cinétiques de constitution et de biodégradation en prenant en compte la différence de réactivité entre matière organique allochtone, apportée par les bassins versants et la matière organique autochtone issue des algues et bactéries au niveau des sédiments.

### Limites de la modélisation par EcoMARS3D-Ulves

Les modèles actuels ne pouvant représenter correctement les mouvements des algues, la modélisation des ulves proposée implique des ulves qui sont fixées dans des mailles de calcul sélectionnées (en fonction de l'occurrence des ulves observées depuis 2008). Par conséquent, les ulves ne sont pas soumises à l'advection et aux processus d'échouages et de remises en suspension qui en résultent. Ainsi, les gradients de biomasse côte-large observés sur la vasière ne sont pas simulés dans le modèle, comme ne peuvent l'être les exports d'algues de la zone de croissance.

La résolution spatiale des mailles de calcul ( $60 \times 60 \text{ m}^2$ ) ne permet pas de représenter les chenaux de vidange qui se forment à la surface des vasières en drainant les reflux sédimentaires lors du pompage tidal. Ces tailles de mailles impliquent aussi une dilution des apports dans de grands volumes d'eau impliquant des teneurs dissoutes issues des « sources secondaires » (petits cours d'eau ou apports par la pompe tidale) qui sont faibles, ce qui n'est pas le cas des teneurs issues des grands exutoires (ou de la limite marine). Par conséquent, le flux sédimentaire lié au processus de pompe tidale est prescrit dans le cadre de la présente étude, dans des mailles uniques représentant approximativement le centre des « différentes zones contributrices » de la vasière.

C'est une simplification de ce processus qui a lieu sur l'ensemble de la vasière à marée basse et dont le flux est en réalité probablement drainé vers le large en surface de la vasière puis par de micro-chenaux qui rejoignent ensuite des chenaux plus importants. Cette simplification peut provoquer une sur-représentation de la contribution du pompage tidal autour de ces zones (mailles recevant ce flux) ainsi qu'en parallèle, une sous-estimation des teneurs issues de la pompe tidale en s'éloignant de ces

« points de relargage », d'autant que les mailles de 60 m de côté engendrent une dilution très rapide de ces « petits apports ».

L'étude de modélisation (2019-2020) menée en baie de Saint-Brieuc a mis en avant une dynamique croissance/mortalité du modèle potentiellement moins rapide que celle observée de manière pluriannuelle dans cette baie. L'analyse des résultats de ce programme avait permis de déduire que l'ajout de termes « puits » de la biomasse créée est indispensable pour mieux représenter les phénomènes. Des études d'amélioration du modèle sont actuellement en cours. Il est notamment prévu d'ajouter un terme d'export de biomasse algale afin de compenser l'absence d'advection vers le large, d'échouage en haut de plage et la non prise en compte des phénomènes de prédation ou de ramassage modérant la croissance de début de saison, période durant laquelle les flux d'azote sont très élevés. La biomasse algale une fois installée peut se maintenir par l'inertie du modèle, et limiter les effets sur l'abattement des flux.

Les 9 mesures de biomasse réalisées en 2019 sur la vasière du Lédano extrapolées aux mesures de surface sur l'ensemble de la masse d'eau côtière FRGT03 sur les photos du 20 août 2019 conduit à une biomasse totale de  $2164 \pm 891$  tonnes d'algues (égouttées 1 minute) contre 6450 tonnes estimée par la modélisation. Cette surévaluation de la biomasse par le modèle confirme l'intérêt d'ajouter ce terme puits (broutage, exportation de biomasses par advection) pour une représentation plus réaliste des proliférations dans le contexte nutritionnel actuel. L'ajout d'un terme « puits » devrait amener à des diminutions de biomasse algale plus importantes, suite aux premiers abattements de flux.

## CONCLUSION GENERALE

---

Le projet IMPRO qui s'est déroulé entre 2019 et 2021 a permis d'étudier l'impact des sédiments sur la prolifération des macroalgues et une meilleure prise en compte dans la modélisation de la croissance algale en Bretagne.

Les résultats d'IMPRO mettent en évidence **une grande variation spatiale des flux benthiques en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  à l'échelle locale et régionale**, mesurée sur 45 stations vasières du littoral breton réparties sur les 10 sites concernés par la disposition 10A-2). A l'échelle de la Bretagne, ces flux d'azote et de phosphore ne sont que faiblement corrélés entre eux. Cette étude a également montré **une grande diversité de paramètres physico-chimiques sédimentaires**. Cette diversité concerne la granulométrie, les teneurs en éléments (N, P, COT) des sédiments ainsi que les sources et l'origine de la matière organique (MO) sédimentaire. Dans la plupart des vasières, la matière organique résiduelle d'origine naturelle est terrigène, donc apportée par les cours d'eau, via notamment le ruissellement et l'érosion des sols. La diversité des compositions physico-chimiques souligne le fait qu'il n'y a pas de vasière typique en Bretagne mais des vasières aux compositions variées.

Les travaux réalisés sur les sites du Lédano et de Lancieux montrent que les sédiments jouent un rôle dans le cycle de l'azote et du phosphore via **les processus de minéralisation de la matière organique** qui s'y déroulent. Les flux sont émis à l'immersion à l'interface eau-sédiment par diffusion et bioturbation ou à l'émersion par l'exfiltration d'eaux interstitielles à marée basse via le mécanisme de **pompe tidale**. Les données obtenues sur la vasière du Lédano montrent que pendant **l'hiver**, les vasières **peuvent être un puits d'azote** (dénitrification). Elles constituent toutefois **une source d'azote à l'échelle annuelle en raison d'un flux d'ammonium important lié à la pompe tidale**. En valeur absolue, ces flux d'azote issus du sédiment sont du même ordre de grandeur que les flux issus de petites rivières, mais restent très faibles comparés aux apports terrigènes d'affluents plus importants tels que le Leff et le Trieux.

Des expérimentations d'écophysiologie en laboratoire sur les ulves ont montré que **l'absorption en nutriments se poursuit en période nocturne** de façon plus ou moins atténuée et que **les algues émergées sont capables d'absorber et d'assimiler des éléments azotés dans la fine pellicule d'eau de**

**mer** persistant à la surface du sédiment à marée basse. Toutefois, l'absorption en nutriments ainsi que le processus de croissance des algues restent plus performants en condition de pleine eau. Même si les flux d'azote sédimentaires sont bien inférieurs aux flux d'azote terrigènes provenant des bassins versants du littoral breton, ils peuvent constituer une source utilisable par les ulves. **Des estimations approximatives suggèrent que les flux sédimentaires en azote pourraient contribuer au soutien de la croissance des ulves.**

Le modèle EcoMARS3D-Ulves a été appliqué sur le site pilote de la vasière du Lédano en utilisant un forçage sédimentaire basé sur les données nouvellement acquises au sein du projet IMPRO. L'ensemble des paramètres mesurés *in situ* ont pu être modélisés sur l'année 2019. Le traçage par modélisation de l'origine de l'azote contenu dans les ulves de la vasière du Lédano, montre que **les apports d'azote combinés des cours d'eau se retrouvent dans les mêmes proportions dans les ulves. L'apport d'azote d'origine sédimentaire aux biomasses simulées d'algues (*Ulva spp.*) reste relativement faible, avec une contribution de l'ordre de 2 %, malgré la proximité des algues au sédiment.**

En terme de connaissances scientifiques, les résultats préliminaires de l'utilisation du modèle de diagénèse précoce montrent que les données acquises permettront de quantifier la contribution de l'ensemble des processus biogéochimiques qui contrôlent le recyclage de N et de P .

### Annexe 1 - Analyse Lipidique (axe 1)

Les molécules organiques ciblées lors de ce projet de recherche sont les composés analysables par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à une détection par spectrométrie de masse (SM). La limitation analytique provient de la capacité des molécules à passer en phase gazeuse à la température de l'injecteur placé en tête de la CPG (300°C). Les molécules analysées sont donc celles ayant une masse moléculaire inférieure à environ 500 g/mol.

#### 1.1. Préparation des échantillons

Une masse d'environ 30 g de sédiment, préalablement lyophilisé et broyé, a été soumise à une extraction avec du dichlorométhane à haute pression (80 bar) et haute température (100 °C) en utilisant un extracteur automatique (Dionex™ASE™ 200). Le soufre élémentaire a été éliminé de la fraction lipidique précédemment extraite par ajout de cuivre métallique. La fraction lipidique a été ensuite pesée. Les extraits organiques contiennent un large panel de molécules organiques présentant différentes polarités, structures et tailles. Il est difficile d'analyser directement par CPG-SM ces extraits organiques complexes sans endommager sérieusement les colonnes chromatographiques. Les extraits organiques suivent donc une séparation par chromatographie liquide en amont de l'analyse par CPG-SM.

Les extraits organiques sont ainsi séparés en trois familles selon leur polarité par chromatographie liquide sur silice: élution des fractions contenant (i) les hydrocarbures aliphatiques (avec du cyclohexane), (ii) les hydrocarbures aromatiques (avec le mélange dichlorométhane : cyclohexane 2 :1, v :v) et (iii) les composés polaires (avec le mélange dichlorométhane : méthanol 1 :1, v :v) . Ces fractions sont ensuite séchées à température ambiante sous un flux d'azote dans des flacons en verre préalablement pesés pour déterminer leur masse.

#### 1.2. Analyse par CPG-SM des différentes fractions

Les différentes fractions aliphatiques, aromatiques et polaires sont ensuite diluées dans le dichlorométhane pour obtenir un titre massique de 4 mg/ml. Les fractions aliphatiques et aromatiques sont analysées directement par CPG-SM après ajout de la solution de standards internes permettant la quantification des molécules. Les fractions polaires, après ajout des standards internes, subissent une étape de dérivatisation en utilisant du N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide – Trimethylchlorosilane (BSTFA + TMCS) transformant les alcools en leurs éther silylés et les acides carboxyliques en leurs esters silylés. Cette étape est nécessaire à l'analyse de ces molécules par CPG.

Les différentes fractions sont alors analysées par CPG-SM (Shimadzu QP2010+SE) afin de séparer (CPG) et d'identifier (SM) les molécules organiques les constituant. La séparation chromatographique est réalisée avec une colonne capillaire en silice fondue DB-5MS (longueur : 60 m ; diamètre: 0,25 mm ; épaisseur de film : 0,1 µm) à phase non polaire (5% phényl-méthylpolysiloxane) selon le programme de température suivant: 60°C- 130°C à 15°C/min, 130°C-300°C à 3°C/min, palier de 15 min à 300°C, le débit d'hélium étant constant à 1 ml/min. La détection par SM est réalisée après une ionisation forte (70 eV) et une séparation des fragments produits à l'aide d'un quadripôle. La distribution des fragments correspond à l'empreinte chimique de la molécule ionisée, sa comparaison avec une base de données internationale permet son identification.

Les quantifications sont faites via la méthode de l'étalonnage interne qui nécessite de réaliser des courbes de calibration, ce qui n'est possible qu'avec des molécules pures (Jeanneau et al., 2008). Ces courbes ont été réalisées pour 57 molécules (27 n-alcanes ; 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques ; 11 stérols et stanols ; 4 acides n-alcanoïques). Les autres molécules ont été quantifiées

en appliquant les constantes de calibration des molécules les plus proches structurellement d'un point de vue chimique.

## 2. Les molécules analysées

### 2.1. *n*-Alcanes

Les *n*-alcanes (Figure 92) sont des hydrocarbures aliphatiques saturés de formule générale  $C_nH_{2n+2}$  constitués d'une chaîne hydrocarbonée linéaire. Les *n*-alcanes sont les lipides les plus communs produits à la fois par les plantes terrestres, aquatiques et par le plancton (Eglinton and Hamilton, 1967; Ficken et al., 2000). Les composés analysés dans l'étude contiennent entre 11 et 35 atomes de carbone. Dans le contexte du projet ImPro, les organismes ont été classés en trois catégories sur la base de la distribution des *n*-alcanes décrite dans la littérature :

- Les bactéries et les microalgues sont caractérisées par les *n*-alcanes ayant entre 15 et 20 atomes de carbone (Brassel et al., 1978; Jaffé et al., 2001).
- Les macroalgues sont caractérisées par les *n*-alcanes ayant entre 21 et 25 atomes de carbone (Jaffé et al., 2001; Chevalier et al., 2015).
- Les végétaux terrestres sont caractérisés par les *n*-alcanes ayant entre 26 et 35 atomes de carbone (Bray et Evans, 1961).

Cependant les *n*-alcanes peuvent aussi provenir d'apport anthropique de produits pétroliers (brut pétrolier ou produits issus du raffinage tels que les combustibles, les huiles et lubrifiants). Ces produits se caractérisent par une distribution homogène des *n*-alcanes ayant un nombre pair ou impair de carbone au contraire des algues et des végétaux supérieurs qui présentent une large prédominance des *n*-alcanes ayant un nombre impair de carbone. Le Carbon Preference Index (CPI) permet de quantifier cette prédominance (Bray et Evans, 1961; Eglinton et Hamilton, 1967). Le CPI est égal à 1 dans le cas d'apports pétroliers et est supérieur à 2 ou 5 pour les apports d'algues et de végétaux supérieurs, respectivement. Entre ces deux valeurs, un modèle de mélange à deux composantes permet de déterminer la contribution de ces deux sources. Le CPI peut être calculé sur la gamme des *n*-alcanes ayant entre 15 et 24 atomes de C pour les algues (Equation n) et entre 24 et 35 atomes de C pour les végétaux supérieurs (Equation n+1).

$$CPI_{15-24} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sum nC_{15;17;19;21;23}}{\sum nC_{16,18,20,22}} + \frac{\sum nC_{15,17,19,21,23}}{\sum nC_{16,18,20,22,24}} \right) \text{ Equation n}$$

$$CPI_{24-35} = \frac{1}{2} \left( \frac{\sum nC_{25;27;29;31;33;35}}{\sum nC_{24,26,28,30,32}} + \frac{\sum nC_{25;27;29;31;33;35}}{\sum nC_{24,26,28,30,32,34}} \right) \text{ Equation n+1}$$

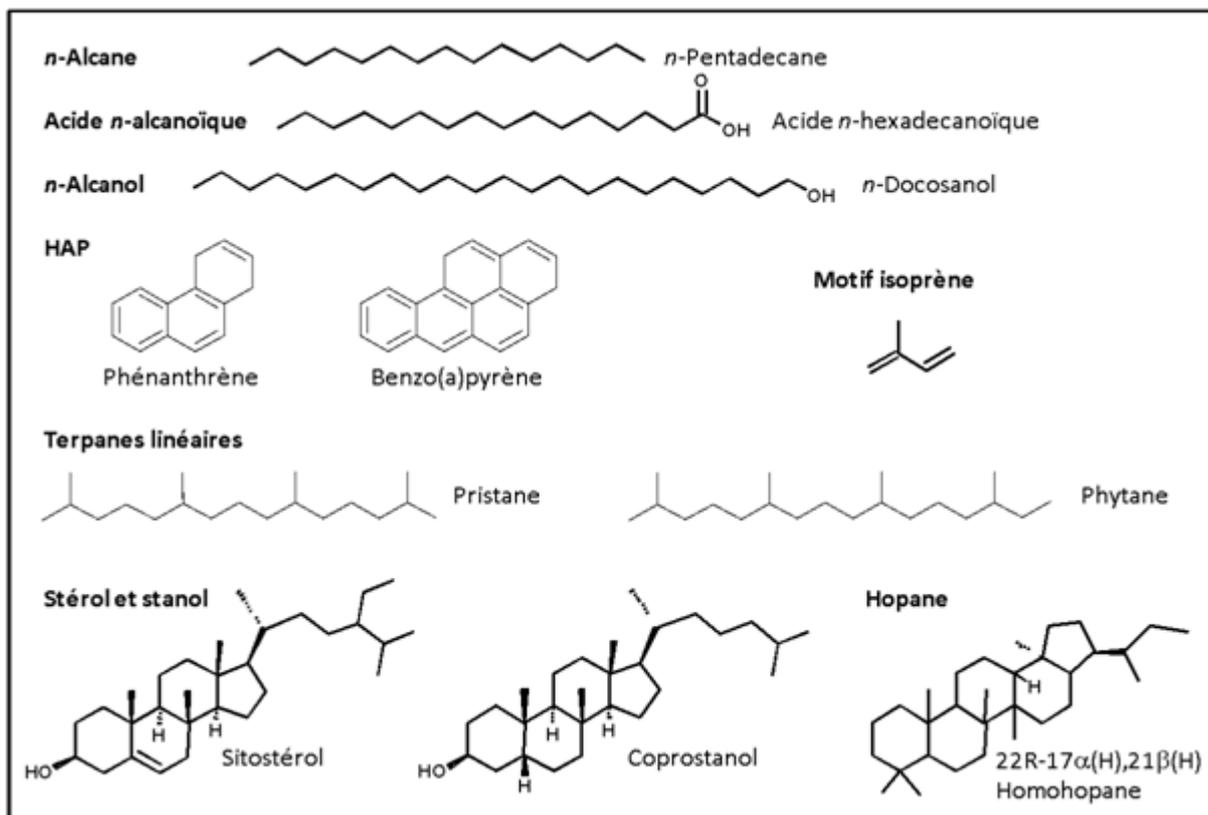


Figure 92. Exemple de structures moléculaires présentes dans les sédiments de vasières.

## 2.2. Terpènes et terpanes

Ces molécules sont issues de la condensation du motif isoprène. Elles peuvent être linéaires ou cycliques, fonctionnalisées ou non. Elles forment une classe de molécules caractérisées par leur résistance vis-à-vis des processus de biodégradation et les précurseurs biologiques sont à la base des fossiles moléculaires présents dans les pétroles.

Parmi ces molécules, les néophytadiènes caractérisent des apports de MO récente. Ces molécules dérivent de la biodégradation de la chaîne phytol des molécules de chlorophylle (Rontani and Volkman, 2003) et ont été retrouvés dans des microalgues (López-Rosales et al., 2019) et des macroalgues (Santos et al., 2015). Ces molécules ont donc été associées aux apports d'algues.

Le phytane et le pristane (Fig. n) proviennent de l'évolution du phytol lors de la diagénèse et de la catagénèse et caractérisent ainsi des apports de MO fossile (Ourisson et al., 1979; Tissot and Welte, 1984) (Ourisson et al., 1979 ; Tissot et Welte, 1984). C'est aussi le cas des triterpanes tricycliques et des triterpanes pentacycliques de la famille des hopanes. Cette dernière classe de 10 molécules provient de l'évolution du bactériohopane-tétrol lors de la diagénèse et de la catagénèse. La distribution de ces composés est classiquement utilisée par l'industrie pétrolière pour déterminer le degré de maturité d'un brut pétrolier (Peters et Moldowan, 1993). La distribution retrouvée dans les vasières bretonnes est marquée par une prédominance des isomères de configuration 17a(H),21b(H) et par une légère prédominance des isomères en 22S par rapport aux isomères en 22R pour les hopanes ayant 31, 32 et 33 atomes de C. Ces molécules dérivent d'un apport de produit pétrolier issu d'une pollution soit par un brut pétrolier soit par un produit issu du raffinage du pétrole (carburant, huile, lubrifiant ou bitume, Peters et Moldowan, 1993 ; Philp, 1985).

### 2.3. HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, Fig. n) sont des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure comprend au moins 2 cycles aromatiques condensés. Très étudiés du fait de leur toxicité, ils sont inclus dans les critères d'évaluation réglementaire de la qualité physico-chimique des sédiments. Parmi les HAP, ceux portant un ou plusieurs groupements méthyle proviennent d'apports pétroliers et sont issus de la maturation thermique de précurseurs biologiques. Les réactions de combustion de la matière organique actuelle et fossile produisent en grande majorité des HAP non méthylés. Ces molécules étant formées par les réactions de combustion, elles sont ubiquistes dans les sédiments déposés après le début de la révolution industrielle et figurent parmi les principaux marqueurs de l'anthropisation des écosystèmes (Laflamme and Hites, 1978; Yunker et al., 1993, 1999; Budzinski et al., 1997; Fernandes and Sicre, 1999). Les sources de HAP peuvent être différenciées par des rapports sur des isomères de même masse moléculaires et comparés aux valeurs obtenues pour des sources pures (Yunker et al., 2002). Ces rapports et leurs valeurs diagnostiques sont donnés dans le Tableau .

Tableau 44. Rapports entre isomères calculés sur les HAP et valeurs diagnostiques issues de la littérature pour déterminer les principales sources de ces molécules.

Rapport de HAP	Diagnostic	Source	Référence
BaA/(BaA+Chr)	<0,2	MO fossile	Yunker et al., 2002
	0,2 - 0,35	Combustion de charbon	
	>0,35	Gaz d'échappements	
BaP/(BaP+BeP)	~0,5	Particules fraîches	Oliveira et al., 2011
	<0,5	Particules vieilles par photolyse	
Ret/(Ret+Chr)	~1	Combustion de bois	Yan et al., 2005
BaA. Benzo(a)anthracène ; Chr. Chrysène ; BaP. Benzo(a)pyrène ; BeP. Benzo(e)pyrène ; Ret. Rétène .			

### 2.4. Acides *n*-alcanoïques et *n*-alcanols

Les acides *n*-alcanoïques (Figure 92) sont composés d'une chaîne d'hydrocarbure avec un groupement acide carboxylique sur le premier atome de C. La chaîne hydrocarbonée peut contenir de 12 à 36 atomes de carbone. Elle est saturée dans le cas des acides gras d'origine animale (acide *n*-alcanoïque) et peut porter une ou plusieurs insaturations, double liaison carbone - carbone (acide *n*-alcénoïque) dans le cas des acides gras d'origine végétale (Killops et Killops, 2005). La longueur de la chaîne

hydrocarbonée ainsi que ses ramifications et insaturations dépendent des organismes producteurs. Les algues et les bactéries produisent des acides gras dont la chaîne carbonée est inférieure à 20 atomes de carbone (Meyers, 2003). Les bactéries produisent les acides gras iso et anteiso en C15 et C17 (Volkman et al., 1980; Perry et al., 1979). Les acides gras ayant une chaîne carbonée de plus de 20 atomes de carbone sont d'origine terrestre et marine (herbes marines ; Jaffé et al., 2001). Les acides gras saturés avec 16 et 18 carbones sont présents dans tous les organismes et sont donc considérés comme non spécifique d'une source (Volkman et al., 1998). Les acides gras monoinsaturés en position 9 à 16 et 18 atomes de carbone sont caractéristiques du phytoplancton, du zooplancton et des bactéries (Chuecas et Riley, 1969; Budge et Parrish, 1998). Ainsi, l'apport de matière organique terrestre se caractérise par la prédominance des acides gras de haut poids moléculaire (HPM, > 20 atomes de carbone) (Matsuda et Koyama, 1977). Tandis que l'apport microbien/aquatique se caractérise par la prédominance des acides gras de bas poids moléculaire (BPM, <20 atomes de carbone) (Cranwell, 1974).

De manière similaire, les *n*-alcanols (Figure 92) sont composés d'une chaîne carbonée et d'une fonction alcool se situant à l'extrémité de la chaîne carbonée. La chaîne hydrocarbonée peut être composée de 12 à 32 atomes de carbone. Tout comme les *n*-alcanes et les acides *n*-alcanoïques la longueur de la chaîne carbonée varie en fonction de l'organisme producteur. La cire des spores est composée de *n*-alcanols ayant entre 18 et 20 atomes de carbone. Les *n*-alcanols contenus dans la cire des organismes aquatiques sont de faible masse moléculaire, contenant moins de 20 atomes de carbone (Weete, 1976; Bradshaw et Eglinton, 1993). Parmi les *n*-alcanols présents dans les algues, ceux comportant 16 et 18 atomes de carbone sont majoritaires (Bradshaw et al., 1989). La cire cuticulaire des végétaux supérieurs contient des *n*-alcanols ayant entre 22 et 32 atomes de carbone (Rielley et al., 1991; Rommerskirchen et al., 2006). Ainsi, l'apport de MO terrestre se caractérise par la prédominance des *n*-alcanols de haut poids moléculaire (HPM, > 20 atomes de carbone) et l'apport de MO microbienne et/ou marine se caractérise par la prédominance des *n*-alcanols de bas poids moléculaire (BPM, <20 atomes de carbone).

### 2.5. Stérols et stanols

Les stérols et stanols (Figure 92) sont composés d'un noyau stérane, d'une fonction alcool (OH) sur le carbone 3 et d'une chaîne carbonée sur le carbone 17. Les stérols jouent un rôle clé dans la structuration des membranes cellulaires et sont caractéristiques des organismes eucaryotes. Parmi les stérols présents dans les sédiments de vasières, le cholestérol et le sitostérol sont ubiquistes, le 22-dehydrocholestérol et le brassicastérol sont caractéristiques des phytoplanctons, le fucostérol et l'isofucostérol proviennent des macroalgues, enfin le campestérol et le stigmastérol proviennent des végétaux terrestres (Cook et al., 2004; Iatrides et al., 1983; Volkman, 1986; Pisani et al., 2013).

Les stanols proviennent de l'hydrogénation des stérols soit dans l'environnement (5 $\alpha$  stanol) soit dans le système digestif lors de la digestion des stérols (5 $\beta$  stanol; Leeming et al., 1996). Les 4 5 $\alpha$  stanols analysés dans les vasières, cholestanol, epicholestanol, campestanol et sitostanol peuvent dériver de plantes terrestres ou de microalgues et ont été considérés comme ubiquistes. En revanche, les 4 5 $\beta$  stanols, coprostanol, épiscoprostanol, 24-éthylcoprostanol et 24-éthylépiscoprostanol dérivent de contaminations microbiologiques. La distribution des stanols a été utilisée comme marqueurs des sources de contamination fécale des eaux (Derrien et al., 2012) et son application dans le contexte breton met en avant un mélange de contaminations fécales d'origine humaine, porcine et bovine à l'exutoire des rivières (Jardé et al., 2018).

### References

Bradshaw, S. A. and Eglinton, G.: Marine Invertebrate Feeding and the Sedimentary Lipid Record, in: Organic Geochemistry: Principles and Applications, edited by: Engel, M. H. and Macko, S. A., Springer US, Boston, MA, 225–235, [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6_10), 1993.

- Bradshaw, S. A., O'Hara, S. C. M., Corner, E. D. S., and Eglinton, G.: Assimilation of Dietary Sterols and Faecal Contribution of Lipids by the Marine Invertebrates *Neomysis Integer*, *Scrobicularia Plana* and *Nereis Diversicolor*, 69, 891–911, <https://doi.org/10.1017/S0025315400032239>, 1989.
- Brassel, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., and Philip, R. P.: Natural background of alkanes in the aquatic environment, in: *Aquatic Pollutants*, Hutzinger O, Van Leleyveld IH, Zoeteman BCJ, Oxford, 69–86, 1978.
- Bray, E. E. and Evans, E. D.: Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2–15, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2), 1961.
- Budge, S. M. and Parrish, C. C.: Lipid biogeochemistry of plankton, settling matter and sediments in Trinity Bay, Newfoundland. II. Fatty acids, 29, 1547–1559, 1998.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., and Garrigues, P.: Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry*, 58, 85–97, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5), 1997.
- Chevalier, N., Savoye, N., Dubois, S., Lama, M. L., David, V., Lecroart, P., le Ménach, K., and Budzinski, H.: Precise indices based on n-alkane distribution for quantifying sources of sedimentary organic matter in coastal systems, *Organic Geochemistry*, 88, 69–77, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.07.006>, 2015.
- Chuecas, L. and Riley, J. P.: Component Fatty Acids of the Total Lipids of Some Marine Phytoplankton, 49, 97–116, <https://doi.org/10.1017/S0025315400046439>, 1969.
- Cook, M. P. L., Revill, A. T., Clementson, L. A., and Volkman, J. K.: Carbon and nitrogen cycling on intertidal mudflats of a temperate Australian estuary. III. Sources of organic matter, *Mar Ecol Prog Ser*, 280, 55–72, 2004.
- Cranwell, P. A.: Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels, *Chemical Geology*, 14, 1–14, [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(74\)90092-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(74)90092-8), 1974.
- Derrien, M., Jardé, E., Gruau, G., Pourcher, A. M., Gourmelon, M., Jadas-Hécart, A., and Pierson Wickmann, A. C.: Origin of fecal contamination in waters from contrasted areas: Stanols as Microbial Source Tracking markers, *Water Research*, 46, 4009–4016, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.003>, 2012.
- Eganhouse Robert P.: Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview, in: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, vol. 671, American Chemical Society, 1–20, 1997.
- Eglinton, G. and Hamilton, R. J.: Leaf epicuticular waxes, 156, 1322–1335, 1967.
- Fernandes, M. B. and Sicre, M.-A.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 725–737, <https://doi.org/10.1006/ecss.1999.0472>, 1999.
- Ficken, K. J., Li, B., Swain, D. L., and Eglinton, G.: An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes, *Organic Geochemistry*, 31, 745–749, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4), 2000.
- Iatrides, M. C., Artaud, J., and Vicente, N.: Composition en stérols de végétaux marins méditerranéens, 6, 73–77, 1983.
- Jaffé, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C., and DiGuida, O. A.: Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study, *Organic Geochemistry*, 32, 507–526, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00192-3), 2001.

Jardé, E., Jeanneau, L., Harrault, L., Quenot, E., Solecki, O., Petitjean, P., Lozach, S., Chev e, J., and Gourmelon, M.: Application of a microbial source tracking based on bacterial and chemical markers in headwater and coastal catchments, *Science of The Total Environment*, 610–611, 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.235>, 2018.

Jeanneau, L. and Faure, P.: Quantification of fossil organic matter in contaminated sediments from an industrial watershed: Validation of the quantitative multimolecular approach by radiocarbon analysis, 408, 4251–4256, <https://doi.org/doi: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.002>, 2010.

Jeanneau, L., Faure, P., and Montarges-Pelletier, E.: Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France), 389, 503–513, <https://doi.org/doi: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.023>, 2008.

Killops, S. and Killops, V.: *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed., Blackwell Publishing, Oxford, 2005.

Laflamme, R. E. and Hites, R. A.: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 289–303, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90182-5), 1978.

L opez-Rosales, A. R., Ancona-Canch e, K., Chavarria-Hernandez, J. C., Barahona-P erez, F., Toledano-Thompson, T., Gardu o-Sol orzano, G., L opez-Adrian, S., Canto-Canch e, B., Polanco-Lugo, E., and Valdez-Ojeda, R.:, 2019.

Matsuda, H. and Koyama, T.: Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments—II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1825–1834, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90214-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90214-9), 1977.

Meyers, P. A.: Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes, *Organic Geochemistry*, 34, 261–289, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7), 2003.

Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., and Cam oes, F.: Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal, *Chemosphere*, 83, 1588–1596, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.011>, 2011.

Ourisson, G., Albrecht, P., and Rohmer, M.: The Hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products, 51, 709–729, <https://doi.org/10.1351/pac197951040709>, 1979.

Perry, G. J., Volkman, J. K., Johns, R. B., and Bavor, H. J.: Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1715–1725, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90020-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90020-6), 1979.

Peters, K. E. and Moldovan, J. M.: *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediment*, Prentice-Hall., Englewood Cliffs, 1993.

Philp, R. P.: *Fossil fuel biomarkers: applications and spectra*, Elsevier., Amsterdam, 1985.

Pisani, O., Oros, D. R., Oyo-Ita, O. E., Ekpo, B. O., Jaff e, R., and Simoneit, B. R. T.: Biomarkers in surface sediments from the Cross River and estuary system, SE Nigeria: Assessment of organic matter sources of natural and anthropogenic origins, *Applied Geochemistry*, 31, 239–250, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.010>, 2013.

Rielley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., and Eglinton, G.: The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. — I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record, *Organic Geochemistry*, 17, 901–912, [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90031-E](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90031-E), 1991.

Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y., and Rullk otter, J.: Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-

ols in C4 grass waxes, *Organic Geochemistry*, 37, 1303–1332, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.12.013>, 2006.

Rontani, J.-F. and Volkman, J. K.: Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments, *Organic Geochemistry*, 34, 1–35, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00185-7), 2003.

Santos, S. A. O., Vilela, C., Freire, C. S. R., Abreu, M. H., Rocha, S. M., and Silvestre, A. J. D.: Chlorophyta and Rhodophyta macroalgae: A source of health promoting phytochemicals, *Food Chemistry*, 183, 122–128, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.006>, 2015.

Tissot, P. and Welte, D. H.: *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.

Treibs, A.: Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 509, 103–114, <https://doi.org/10.1002/jlac.19345090108>, 1934.

Volkman, J. K.: A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, 9, 83–99, [https://doi.org/doi:10.1016/0146-6380\(86\)90089-6](https://doi.org/doi:10.1016/0146-6380(86)90089-6), 1986.

Volkman, J. K., Johns, R. B., Gillan, F. T., Perry, G. J., and Bavor, H. J.: Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1133–1143, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90067-8), 1980.

Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., and Gelin, F.: Microalgal biomarkers: A review of recent research developments, 29, 1163–1179, [https://doi.org/doi:10.1016/S0146-6380\(98\)00062-X](https://doi.org/doi:10.1016/S0146-6380(98)00062-X), 1998.

Weete, J. D.: Algal and Fungal waxes, in: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Elsevier, Amsterdam, 1976.

Woolfenden, E. N. M., Hince, G., Powell, S. M., Stark, S. C., Snape, I., Stark, J. S., and George, S. C.: The rate of removal and the compositional changes of diesel in Antarctic marine sediment, *Science of The Total Environment*, 410–411, 205–216, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.013>, 2011.

Yan, B., Abrajano, T. A., Bopp, R. F., Chaky, D. A., Benedict, L. A., and Chillrud, S. N.: Molecular Tracers of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Inputs into Central Park Lake, New York City, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7012–7019, <https://doi.org/10.1021/es0506105>, 2005.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Cretney, W. J., Fowler, B. R., and McLaughlin, F. A.: Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3041–3061, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90292-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90292-5), 1993.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Goyette, D., Paton, D. W., Fowler, B. R., Sullivan, D., and Boyd, J.: Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia, *Science of The Total Environment*, 225, 181–209, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00362-3), 1999.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., and Sylvestre, S.: PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33, 489–515, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5), 2002.

## Annexe 2 – Ensemble des données de l'axe 1

Proportion des groupes de marqueurs (%) dans le pool lipidique des sédiments

Vasière	Station	n	fécès		produit pétrolier		pétrole brut		combustion 1		combustion 2	
			moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype
Estuaire du Trieux	#1 "Kerbiguet"	5	1,72	0,32	9,39	6,00	8,16	9,31	0,09	0,05	0,42	0,15
	#2 "Anse de Caramel"	5	2,14	0,43	4,64	1,78	0,63	0,21	0,21	0,06	0,61	0,22
	#3 "Plage du Lédano"	5	1,11	0,44	9,70	10,16	0,71	0,56	0,48	0,30	0,84	0,51
	#4 "Coz Castel"	5	1,49	0,23	4,88	4,31	0,90	0,52	1,12	0,99	1,89	1,63
Ria d'Étel	#5 "Notre Dame de Pitié"	4	0,76	0,47	8,72	8,37	1,93	1,06	14,08	17,50	8,30	4,88
	#6 "Pointe de Guerverh"	4	1,89	0,53	1,80	1,28	4,37	5,22	0,28	0,07	0,52	0,11
	#7 "Néguan"	4	1,19	0,60	0,67	0,22	0,45	0,50	0,47	0,26	0,96	0,51
	#8 "Pointe de Nenezveur "	4	1,33	0,44	3,47	3,20	3,32	4,18	0,97	0,43	1,50	0,50
	#9 "Pont Carnac"	4	0,92	0,22	1,69	2,07	0,85	0,87	1,71	0,06	2,98	0,12
Rade de Lorient	#10 "Quelisois Côte"	4	4,18	1,72	2,77	1,13	2,30	1,59	0,45	0,23	0,83	0,43
	#11 "Quelisois Bruyère"	4	1,96	0,18	3,40	0,99	8,19	4,81	1,94	0,43	3,38	0,82
	#12 "Locmiquélic"	4	1,42	0,29	2,60	0,74	1,54	0,98	0,81	0,82	1,25	1,08
	#13 "Sterbouest"	4	2,61	0,22	1,75	1,27	1,26	0,87	0,30	0,08	0,56	0,15
	#14 "Talhouët"	4	1,68	0,31	1,73	0,56	2,28	1,70	1,00	0,42	1,56	0,70
Baie de Morlaix	#15 "Coatiles"	5	1,34	0,12	1,83	0,38	2,50	0,75	0,56	0,16	1,00	0,30
	#16 "Froul"	5	1,88	0,12	2,07	0,96	3,38	1,23	0,64	0,20	1,06	0,36
	#17 "Garosse"	5	1,79	0,26	2,00	0,93	5,31	3,01	0,93	0,28	1,62	0,48
	#18 "Kerprigent"	5	1,40	0,44	2,83	1,55	7,27	5,50	1,41	1,20	2,17	1,78
	#19 "Pointe Saint Jean"	5	1,52	0,45	1,88	0,91	5,52	2,89	0,45	0,10	0,81	0,19
	#20 "Pempoul"	5	2,74	0,98	7,39	9,42	7,28	3,46	0,66	0,38	1,45	0,80
Baie de Goulven	#21 "Anse de Goulven"	5	4,29	1,10	1,97	0,50	2,75	2,18	0,17	0,08	0,25	0,11
Aber Wrac'h	#22 "Baie des Anges"	5	1,25	0,33	3,61	2,41	9,22	5,00	0,57	0,42	0,86	0,63
	#23 "Saint Antoine"	5	1,54	0,36	2,84	0,48	4,74	2,11	1,25	0,27	2,09	0,56
	#24 "Kerazan"	5	0,96	0,50	2,72	1,37	4,91	2,21	0,52	0,14	0,88	0,19
Pont L'Abbé	#25 "Menhir Mouillé"	4	1,26	0,30	13,94	13,14	4,71	2,44	0,11	0,05	0,20	0,09
	#26 "Feunteun Fen"	4	1,57	0,34	18,96	6,12	1,51	0,41	0,46	0,44	0,99	1,01
	#27 "Anse du Pouldon"	4	1,95	0,09	31,52	5,65	1,96	0,45	0,42	0,16	0,75	0,26
	#28 "Ile-Tudy"	4	1,88	0,50	25,40	14,33	2,88	1,61	0,15	0,06	0,28	0,09
Port la Forêt	#29 "Anse de Penfoulic"	5	0,85	0,33	32,47	17,33	2,42	1,88	0,43	0,06	0,74	0,14
	#30 "Cale de Pen An Cap"	5	1,50	0,45	5,85	1,72	0,56	0,12	1,24	1,54	2,08	2,47
	#31 "Port la Forêt"	5	2,49	0,76	3,96	2,31	0,72	0,38	0,58	0,30	1,13	0,55
Estuaire de la Rance	#32 "Plage de la Ville Ger"	4	2,46	0,65	14,51	12,55	1,90	0,69	0,38	0,14	0,78	0,26
	#33 "Les Ferrières"	4	2,01	0,42	9,76	2,96	3,12	1,60	0,29	0,21	0,65	0,47
	#34 "Minihic sur Rance"	4	1,64	1,03	15,80	9,92	4,37	2,33	0,27	0,17	0,70	0,46
	#35 "Les Gastines"	4	2,54	0,32	7,21	5,21	1,58	0,88	0,74	0,65	1,76	1,51
	#36 "Anse des Rivières"	4	1,73	0,52	19,18	9,12	1,71	1,20	0,37	0,21	0,77	0,48
Rivière d'Auray	#37 "Kerouarc'h"	5	1,50	0,52	9,74	5,77	0,34	0,10	3,67	1,96	6,14	2,98
	#38 "Le Moustoir"	5	1,66	0,49	17,06	2,90	0,26	0,09	0,98	0,32	1,79	0,56
	#39 "Locmiquel"	5	0,60	0,17	64,95	9,15	1,28	0,54	0,36	0,12	0,75	0,24
Vannes	#40 "Arcal"	4	0,91	0,56	48,07	9,27	0,90	0,11	0,34	0,14	0,78	0,27
	#41 "Cantizac"	4	2,16	0,48	30,94	5,09	1,21	0,43	0,29	0,09	0,64	0,22

	#42	"Barrarac'h"	4	0,79	0,31	33,67	10,63	0,57	0,07	0,14	0,13	0,39	0,27
Golf du Morbihan	#43	"Le Passage"	4	0,36	0,18	39,15	3,02	1,47	2,07	0,10	0,03	0,21	0,05
	#44	"Lasné"	4	1,24	0,80	23,39	13,46	6,44	7,70	0,12	0,09	0,22	0,17
	#45	"Kerbodec"	4	0,67	0,23	15,55	10,62	1,34	1,80	0,32	0,32	0,55	0,50

Vasière	Station	n	algues		macrophytes		phytoplancton		macroalgues vertes		microalgues	
			moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype
Estuaire du Trieux	#1 "Kerbiguet"	5	0,07	0,16	2,85	1,18	1,79	0,39	1,63	0,24	1,69	0,72
	#2 "Anse de Caramel"	5	0,36	0,81	3,36	0,89	2,06	0,48	2,65	1,54	1,37	0,55
	#3 "Plage du Lédano"	5	2,01	2,42	5,85	4,40	3,18	1,76	0,98	0,70	3,20	2,71
	#4 "Coz Castel"	5	0,33	0,29	2,93	1,59	3,23	0,67	2,29	0,58	1,68	1,35
Ria d'Étel	#5 "Notre Dame de Pitié"	4	0,32	0,22	4,37	0,92	1,49	0,97	0,72	0,38	1,53	0,50
	#6 "Pointe de Guerverh"	4	0,41	0,32	1,86	0,92	7,52	2,31	1,30	0,25	0,87	0,52
	#7 "Néguan"	4	0,07	0,11	2,71	3,57	3,37	1,64	0,96	0,49	0,79	0,74
	#8 "Pointe de Ninezveur"	4	0,36	0,64	2,90	1,41	2,47	0,42	1,17	0,60	1,24	0,57
	#9 "Pont Carnac"	4	0,09	0,09	2,86	1,80	1,95	0,31	1,68	1,03	1,10	0,83
Rade de Lorient	#10 "Quelisoy Côte"	4	0,15	0,21	5,86	2,63	2,44	0,64	2,75	1,14	1,55	0,79
	#11 "Quelisoy Bruyère"	4	0,34	0,07	3,28	0,72	1,70	0,19	3,56	1,08	2,29	2,08
	#12 "Locmiquélic"	4	0,52	0,07	5,79	1,17	2,04	0,30	1,07	0,27	2,01	0,51
	#13 "Sterbouest"	4	0,12	0,09	3,01	2,07	2,19	0,17	1,08	0,08	1,29	1,11
	#14 "Talhouët"	4	0,18	0,18	2,64	0,56	2,24	0,65	1,88	2,09	1,01	0,41
Baie de Morlaix	#15 "Coatiles"	5	0,46	0,08	2,17	0,17	2,54	0,27	1,27	0,49	0,82	0,06
	#16 "Frouit"	5	0,50	0,31	2,07	0,93	4,67	2,32	1,42	0,28	1,22	0,26
	#17 "Garosse"	5	0,81	0,32	2,49	0,69	5,49	0,52	1,25	0,25	1,16	0,29
	#18 "Kerprigent"	5	0,70	0,28	1,34	0,35	4,14	1,03	1,75	0,36	1,18	0,21
	#19 "Pointe Saint Jean"	5	0,89	0,99	1,47	0,10	5,02	0,65	2,19	0,82	0,80	0,13
	#20 "Pempoul"	5	0,18	0,30	0,79	0,18	3,35	0,70	1,35	0,30	1,10	0,39
Baie de Goulven	#21 "Anse de Goulven"	5	0,61	0,48	0,98	0,34	3,82	0,79	5,93	4,38	0,91	0,14
Aber Wrac'h	#22 "Baie des Anges"	5	0,53	0,18	2,11	0,47	2,15	0,56	0,92	0,13	1,43	0,22
	#23 "Saint Antoine"	5	0,24	0,12	0,97	0,34	2,45	0,51	1,28	0,68	0,86	0,21
	#24 "Kerazan"	5	0,33	0,11	0,59	0,15	2,08	0,83	1,27	0,78	0,79	0,27
Pont L'Abbé	#25 "Menhir Mouillé"	4	0,75	0,32	1,46	0,34	2,45	0,48	0,87	0,29	1,34	0,33
	#26 "Feunteun Fen"	4	0,69	0,42	1,64	0,48	2,16	0,43	0,99	0,11	1,29	0,28
	#27 "Anse du Pouldon"	4	0,69	0,41	2,10	1,35	2,22	0,40	0,97	0,25	2,61	1,89
	#28 "Ile-Tudy"	4	0,12	0,10	1,28	0,43	2,61	0,53	1,33	0,32	2,29	0,57
Port la Forêt	#29 "Anse de Penfoulc"	5	0,26	0,15	1,11	0,38	1,49	0,15	0,57	0,15	1,66	0,15
	#30 "Cale de Pen An Cap"	5	0,09	0,07	1,35	0,19	1,76	0,47	0,89	0,30	1,48	0,35
	#31 "Port la Forêt"	5	0,05	0,05	1,21	0,60	1,51	0,39	1,03	0,90	1,03	0,50
Estuaire de la Rance	#32 "Plage de la Ville Ger"	4	0,09	0,16	0,49	0,20	2,22	0,58	0,84	0,37	1,92	0,40
	#33 "Les Ferrières"	4	0,00	0,00	1,92	1,67	2,12	0,61	0,68	0,29	4,99	2,81
	#34 "Minihic sur Rance"	4	0,00	0,00	2,39	1,47	1,41	1,28	0,32	0,21	6,93	3,64
	#35 "Les Gastines"	4	0,00	0,00	0,63	0,11	3,23	0,50	2,34	2,12	1,55	0,45
	#36 "Anse des Rivières"	4	0,00	0,00	0,99	0,51	1,48	0,40	0,58	0,22	2,69	0,57
Rivière d'Auray	#37 "Kerouarc'h"	5	0,00	0,01	1,10	0,25	2,79	0,44	1,03	0,44	1,18	0,25
	#38 "Le Moustoir"	5	0,01	0,03	0,95	0,10	2,57	0,64	1,22	0,11	1,19	0,20
	#39 "Locmiquel"	5	0,40	0,19	1,17	0,23	1,38	0,58	0,41	0,26	3,03	0,33
Vannes	#40 "Arcal"	4	1,32	1,18	2,72	0,46	1,28	0,63	0,22	0,14	2,99	0,69
	#41 "Cantizac"	4	0,00	0,00	3,26	1,23	1,21	0,33	0,32	0,31	2,66	0,37
	#42 "Barrarac'h"	4	0,91	0,33	2,22	0,63	1,76	0,80	1,11	1,23	2,54	0,66
Golf du Morbihan	#43 "Le Passage"	4	0,76	0,54	2,77	0,85	0,95	0,12	0,30	0,17	2,98	1,24
	#44 "Lasné"	4	0,00	0,00	4,09	2,95	1,82	1,43	2,01	1,47	6,01	3,97
	#45 "Kerbodec"	4	0,00	0,00	3,47	1,95	1,35	0,47	0,32	0,17	4,07	1,52

Vasière	Station	n	plantes 1		plantes 2		plantes 3		plantes 4		bactéries 1		bactéries 2		
			moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype							
Estuaire du Trieux	#1	"Kerbiguet"	5	10,67	6,76	2,98	0,49	12,74	6,62	6,61	2,54	0,32	0,13	0,80	0,18
	#2	"Anse de Caramel"	5	19,31	5,92	3,64	0,63	15,57	7,16	5,65	1,21	0,41	0,11	0,57	0,17
	#3	"Plage du Lédano"	5	15,00	12,47	4,46	3,21	4,82	2,87	3,76	2,75	0,40	0,35	0,92	0,91
	#4	"Coz Castel"	5	10,13	3,25	4,67	0,69	12,84	3,60	6,09	1,14	0,41	0,18	0,90	0,34
Ria d'Étel	#5	"Notre Dame de Pitié"	4	16,98	3,61	2,53	1,60	5,76	2,62	4,72	2,56	0,22	0,12	0,97	0,72
	#6	"Pointe de Guerverh"	4	5,79	2,47	5,84	0,69	8,31	2,79	5,12	2,45	0,34	0,13	0,97	0,29
	#7	"Néguan"	4	16,61	25,94	3,41	1,14	11,67	5,84	9,16	4,28	0,38	0,27	2,30	1,38
	#8	"Pointe de Ninezveur "	4	11,73	11,97	3,62	0,73	10,81	4,04	8,20	2,04	0,36	0,08	1,78	0,41
	#9	"Pont Carnac"	4	6,30	4,09	3,01	0,55	16,14	1,97	10,40	2,37	0,30	0,07	1,60	0,52
Rade de Lorient	#10	"Quelisois Côte"	4	11,41	1,58	2,86	0,39	14,17	4,59	7,83	3,41	0,39	0,07	0,70	0,19
	#11	"Quelisois Bruyère"	4	8,21	1,53	2,06	0,29	24,04	6,69	6,73	1,31	0,18	0,03	0,53	0,16
	#12	"Locmiquélic"	4	13,34	3,09	3,55	0,33	21,58	5,77	6,93	1,00	0,27	0,04	0,29	0,10
	#13	"Sterbouest"	4	10,55	7,41	3,70	0,20	24,39	9,90	8,48	1,68	0,32	0,07	0,51	0,21
	#14	"Talhouët"	4	10,66	1,59	3,48	1,26	24,10	1,57	7,72	1,30	0,40	0,03	0,63	0,26
Baie de Morlaix	#15	"Coatiles"	5	7,34	1,14	3,20	0,08	26,62	5,18	8,96	1,37	0,24	0,09	0,65	0,38
	#16	"Frouit"	5	8,68	3,37	3,72	0,17	10,52	5,10	7,07	1,95	0,48	0,14	1,18	0,23
	#17	"Garosse"	5	5,96	1,08	3,56	0,39	13,13	5,06	5,15	1,47	0,33	0,12	0,88	0,59
	#18	"Kerprigent"	5	5,67	2,29	4,60	1,06	9,95	4,81	6,19	1,96	0,41	0,10	0,76	0,43
	#19	"Pointe Saint Jean"	5	4,86	1,20	4,97	0,71	12,14	5,34	4,97	1,04	0,36	0,07	0,65	0,17
	#20	"Pempoul"	5	4,08	0,38	3,39	0,82	16,32	3,93	6,09	0,16	0,34	0,08	1,20	1,20
Baie de Goulven	#21	"Anse de Goulven"	5	5,34	1,50	5,55	1,15	11,43	5,15	4,07	0,66	0,19	0,05	0,38	0,09
Aber Wrac'h	#22	"Baie des Anges"	5	5,01	1,98	3,32	0,66	13,24	5,40	6,90	3,06	0,32	0,04	1,02	0,90
	#23	"Saint Antoine"	5	4,78	2,01	2,81	0,82	16,11	5,84	7,41	1,07	0,45	0,17	1,30	0,93
	#24	"Kerazan"	5	2,32	0,57	2,06	1,13	5,72	2,30	8,86	1,40	0,66	0,18	3,04	1,56
Pont L'Abbé	#25	"Menhir Mouillé"	4	4,74	0,96	3,39	0,74	17,66	1,75	6,60	1,96	0,32	0,10	0,45	0,09
	#26	"Feunteun Fen"	4	5,15	0,53	3,78	0,29	16,51	3,00	5,38	1,34	0,26	0,08	0,54	0,37
	#27	"Anse du Pouldon"	4	6,96	6,17	2,88	0,44	10,16	5,81	4,52	2,25	0,23	0,07	0,40	0,10
	#28	"Ile-Tudy"	4	4,55	1,27	3,28	0,85	10,60	4,01	6,34	1,98	0,34	0,08	0,71	0,24
Port la Forêt	#29	"Anse de Penfoulic"	5	3,67	1,51	2,53	0,39	13,16	6,65	6,55	3,14	0,29	0,08	0,67	0,38
	#30	"Cale de Pen An Cap"	5	4,12	1,08	5,00	0,68	15,62	2,77	9,98	0,80	0,39	0,14	1,70	0,31
	#31	"Port la Forêt"	5	6,73	3,29	2,46	0,63	20,45	7,63	13,13	3,73	0,56	0,30	1,53	1,85
Estuaire de la Rance	#32	"Plage de la Ville Ger"	4	3,73	1,04	3,81	0,61	18,05	6,55	5,98	2,56	0,48	0,19	0,79	0,26
	#33	"Les Ferrières"	4	9,25	7,58	3,63	1,14	12,61	5,45	6,02	3,13	0,64	0,19	1,29	0,42
	#34	"Minihic sur Rance"	4	25,75	16,56	2,64	2,28	6,59	3,87	3,18	2,14	0,44	0,42	0,60	0,60
	#35	"Les Gastines"	4	4,13	1,58	5,36	0,53	14,06	4,79	5,64	1,11	0,63	0,13	0,97	0,23
	#36	"Anse des Rivières"	4	4,76	2,10	3,40	0,47	12,41	4,16	6,57	1,04	0,27	0,09	0,71	0,35
Rivière d'Auray	#37	"Kerouarc'h"	5	2,63	0,70	4,07	1,04	11,67	2,93	8,67	3,18	0,57	0,12	1,43	0,68
	#38	"Le Moustoir"	5	1,98	0,35	5,08	0,98	16,77	2,83	7,78	0,93	0,34	0,08	0,62	0,38
	#39	"Locmiquel"	5	4,46	0,96	1,66	0,56	3,44	1,48	2,17	0,65	0,13	0,04	0,29	0,16
Vannes	#40	"Arcal"	4	12,39	3,33	1,62	1,04	6,62	2,49	3,78	1,04	0,10	0,05	0,53	0,15
	#41	"Cantizac"	4	10,28	4,50	2,27	0,65	10,94	2,90	8,44	2,29	0,35	0,12	0,86	0,70
	#42	"Barrarac'h"	4	8,28	1,90	2,40	1,07	5,28	1,68	6,36	0,89	0,35	0,26	1,30	0,88
Golf du Morbihan	#43	"Le Passage"	4	7,39	2,47	1,09	0,36	4,78	1,24	7,81	2,33	0,55	0,11	1,71	0,40
	#44	"Lasné"	4	5,19	3,34	2,76	1,71	7,27	6,47	6,50	3,83	0,22	0,09	1,46	0,28
	#45	"Kerbodec"	4	4,09	1,79	3,29	0,92	20,05	6,22	9,94	1,99	0,23	0,14	0,87	0,04

## Ratios isotopiques et élémentaires

Vasière	Station	n	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		C:N (mol.mol <sup>-1</sup> )		N:P-Org (mol.mol <sup>-1</sup> )		
			moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	
Estuaire du Trieux	#1	"Kerbiguet"	5	7,88	0,16	-22,91	0,28	10,07	0,45	23,74	1,74
	#2	"Anse de Caramel"	5	7,54	0,17	-23,56	0,50	11,84	0,44	19,96	2,35
	#3	"Plage du Lédano"	5	7,65	0,24	-20,79	0,34	8,72	0,47	18,98	4,01
	#4	"Coz Castel"	5	7,63	0,29	-21,02	0,33	7,39	1,08	24,65	4,20
Ria d'Etel	#5	"Notre Dame de Pitié"	4	7,50	0,25	-19,30	0,27	7,66	0,93	25,14	14,54
	#6	"Pointe de Guerverh"	4	8,40	0,27	-19,80	0,24	4,85	0,71	22,84	2,07
	#7	"Néguan"	4	7,90	0,33	-19,92	0,51	8,59	1,57	22,12	5,31
	#8	"Pointe de Ninezveur "	4	7,80	0,17	-19,09	0,09	8,72	0,59	20,36	2,85
	#9	"Pont Carnac"	4	7,57	0,25	-19,10	0,47	10,23	1,32	19,91	3,91
Rade de Lorient	#10	"Quelisois Côte"	4	7,46	0,34	-19,25	0,42	11,15	0,80	36,34	19,79
	#11	"Quelisois Bruyère"	4	8,04	0,91	-20,49	0,41	11,42	1,34	36,66	4,80
	#12	"Locmiquélic"	4	7,03	0,15	-20,16	0,72	12,06	2,13	24,57	3,16
	#13	"Sterbouest"	4	7,17	0,07	-22,99	0,36	12,83	0,92	21,76	3,02
	#14	"Talhouët"	4	7,88	0,20	-23,37	1,75	12,24	0,94	20,97	6,90
Baie de Morlaix	#15	"Coatiles"	5	6,40	0,22	-20,42	0,38	10,43	0,52	19,44	3,81
	#16	"Froul"	5	6,54	0,16	-20,65	0,43	10,46	1,83	18,03	2,42
	#17	"Garosse"	5	6,53	0,04	-20,21	0,08	9,08	0,86	21,72	3,02
	#18	"Kerprigent"	5	6,94	0,12	-21,10	0,52	8,43	0,72	20,44	3,91
	#19	"Pointe Saint Jean"	5	6,62	0,12	-20,40	0,16	9,16	0,39	23,25	6,96
	#20	"Pempoul"	5	6,69	0,09	-20,78	0,33	8,81	1,34	23,22	1,10
Baie de Goulven	#21	"Anse de Goulven"	5	7,10	0,26	-20,99	0,36	17,80	3,93	26,87	2,34
Aber Wrac'h	#22	"Baie des Anges"	5	6,14	0,33	-19,47	0,48	8,17	1,39	29,80	10,46
	#23	"Saint Antoine"	5	6,42	0,09	-20,66	0,35	11,46	1,31	21,70	2,62
	#24	"Kerazan"	5	6,42	0,12	-20,26	0,67	8,20	1,29	29,90	8,63
Pont L'Abbé	#25	"Menhir Mouillé"	4	6,78	0,13	-20,42	0,42	10,63	0,76	20,86	3,66
	#26	"Feunteun Fen"	4	6,65	0,06	-20,75	0,11	10,80	0,83	19,53	1,99
	#27	"Anse du Pouldon"	4	6,61	0,11	-20,70	0,53	7,39	4,31	20,38	2,35
	#28	"Ile-Tudy"	4	6,82	0,13	-20,79	0,16	10,04	0,51	19,12	0,79
Port la Forêt	#29	"Anse de Penfoulic"	5	6,44	0,17	-21,51	0,43	8,90	0,85	23,64	3,34
	#30	"Cale de Pen An Cap"	5	6,47	0,12	-19,88	0,55	10,04	0,38	25,19	1,11
	#31	"Port la Forêt"	5	6,38	0,13	-22,57	0,50	9,99	0,63	27,99	5,00
Estuaire de la Rance	#32	"Plage de la Ville Ger"	4	8,71	0,30	-21,58	0,13	13,02	3,34	19,88	18,05
	#33	"Les Ferrières"	4	8,70	0,38	-20,82	0,46	11,04	0,74	13,52	2,07
	#34	"Minihic sur Rance"	4	7,80	0,06	-21,30	0,37	11,13	0,45	16,49	0,61
	#35	"Les Gastines"	4	8,30	0,40	-20,53	0,30	10,00	0,59	14,59	1,30
	#36	"Anse des Rivières"	4	7,30	0,13	-21,39	0,38	11,58	1,70	15,71	1,35
Rivière d'Auray	#37	"Kerouarc'h"	5	7,20	0,19	-18,70	0,24	8,77	0,18	22,75	1,23
	#38	"Le Moustoir"	5	7,45	0,13	-18,69	0,22	9,64	0,62	23,64	1,54
	#39	"Locmiquel"	5	7,04	0,33	-19,44	0,23	6,27	3,45	23,52	1,68
Vannes	#40	"Arcal"	4	7,93	0,13	-19,25	0,27	8,57	0,48	24,87	2,65
	#41	"Cantizac"	4	9,52	0,66	-19,66	0,17	8,77	0,34	26,86	3,56
	#42	"Barrarac'h"	4	7,82	0,26	-18,07	0,40	8,90	0,89	23,73	0,82

Golf du Morbihan	#43	"Le Passage"	4	7,44	0,13	-17,51	0,57	10,46	1,29	25,90	1,74
	#44	"Lasné"	4	7,28	0,08	-16,81	0,46	10,25	0,88	29,07	5,66
	#45	"Kerbodec"	4	6,39	0,15	-16,58	0,28	12,70	1,43	25,91	8,82

### Composition élémentaire du sédiment

Vasière	Station	n	COT %		NT %		P-Org %		P-Fe %		
			moyenne	± écartype							
Estuaire du Trieux	#1	"Kerbiguet"	5	2,17	0,40	0,25	0,05	0,023	0,003	0,009	0,006
	#2	"Anse de Caramel"	5	3,12	0,66	0,31	0,06	0,034	0,007	0,010	0,003
	#3	"Plage du Lédano"	5	0,79	0,11	0,11	0,01	0,012	0,001	0,003	0,002
	#4	"Coz Castel"	5	0,97	0,53	0,15	0,06	0,013	0,006	0,003	0,001
Ria d'Étel	#5	"Notre Dame de Pitié"	4	0,68	0,26	0,10	0,03	0,018	0,021	0,002	0,001
	#6	"Pointe de Guerverh"	4	0,31	0,07	0,07	0,01	0,007	0,001	0,003	0,001
	#7	"Néguan"	4	1,20	0,67	0,16	0,06	0,017	0,010	0,004	0,002
	#8	"Pointe de Ninezveur "	4	2,01	0,39	0,27	0,05	0,030	0,009	0,007	0,002
	#9	"Pont Carnac"	4	1,87	0,48	0,21	0,03	0,024	0,005	0,005	0,001
Rade de Lorient	#10	"Quelisois Côte"	4	3,47	0,11	0,36	0,02	0,026	0,010	0,009	0,004
	#11	"Quelisois Bruyère"	4	3,06	0,87	0,31	0,08	0,019	0,006	0,006	0,002
	#12	"Locmiquélic"	4	2,41	0,96	0,23	0,06	0,020	0,004	0,005	0,001
	#13	"Sterbouest"	4	3,35	0,73	0,30	0,06	0,031	0,005	0,014	0,002
	#14	"Talhouët"	4	3,61	0,82	0,34	0,06	0,040	0,016	0,022	0,006
Baie de Morlaix	#15	"Coatiles"	5	1,85	0,13	0,21	0,01	0,024	0,005	0,007	0,002
	#16	"Froul"	5	1,81	0,68	0,20	0,05	0,024	0,004	0,009	0,001
	#17	"Garosse"	5	1,44	0,24	0,19	0,03	0,020	0,006	0,006	0,002
	#18	"Kerprigent"	5	1,13	0,53	0,15	0,06	0,018	0,009	0,004	0,001
	#19	"Pointe Saint Jean"	5	1,02	0,28	0,13	0,03	0,013	0,004	0,003	0,002
	#20	"Pempoul"	5	1,08	0,15	0,14	0,02	0,014	0,002	0,004	0,000
Baie de Goulven	#21	"Anse de Goulven"	5	4,24	2,37	0,26	0,10	0,022	0,008	0,007	0,001
Aber Wrac'h	#22	"Baie des Anges"	5	0,61	0,17	0,09	0,02	0,007	0,002	0,004	0,001
	#23	"Saint Antoine"	5	1,83	1,11	0,19	0,12	0,019	0,010	0,008	0,003
	#24	"Kerazan"	5	0,82	0,25	0,12	0,05	0,009	0,004	0,005	0,002
Pont L'Abbé	#25	"Menhir Mouillé"	4	3,07	0,49	0,34	0,03	0,037	0,008	0,009	0,002
	#26	"Feunteun Fen"	4	4,74	0,75	0,51	0,05	0,059	0,011	0,017	0,005
	#27	"Anse du Pouldon"	4	2,37	1,66	0,36	0,15	0,039	0,015	0,011	0,005
	#28	"Ile-Tudy"	4	3,70	1,11	0,43	0,12	0,050	0,015	0,012	0,002
Port la Forêt	#29	"Anse de Penfoulic"	5	1,22	0,24	0,16	0,02	0,015	0,002	0,005	0,000
	#30	"Cale de Pen An Cap"	5	3,03	0,85	0,35	0,10	0,031	0,009	0,006	0,002
	#31	"Port la Forêt"	5	3,74	1,08	0,44	0,14	0,036	0,012	0,008	0,002
Estuaire de la Rance	#32	"Plage de la Ville Ger"	4	2,73	0,68	0,25	0,05	0,041	0,022	0,015	0,007
	#33	"Les Ferrières"	4	2,59	0,88	0,27	0,08	0,046	0,015	0,010	0,005
	#34	"Minihic sur Rance"	4	2,88	0,13	0,30	0,02	0,041	0,002	0,008	0,001
	#35	"Les Gastines"	4	2,66	0,52	0,31	0,07	0,047	0,008	0,020	0,010
	#36	"Anse des Rivières"	4	2,14	0,57	0,21	0,03	0,030	0,007	0,008	0,005
Rivière d'Auray	#37	"Kerouarc'h"	5	2,65	0,24	0,35	0,03	0,034	0,004	0,007	0,001
	#38	"Le Moustoir"	5	2,70	0,14	0,33	0,02	0,031	0,002	0,006	0,002
	#39	"Locmiquel"	5	0,86	0,14	0,13	0,02	0,012	0,001	0,004	0,001

Vannes	#40	"Arcal"	4	1,53	0,62	0,21	0,07	0,019	0,007	0,011	0,005
	#41	"Cantizac"	4	3,06	0,21	0,41	0,03	0,034	0,004	0,012	0,003
	#42	"Barrarac'h"	4	2,31	0,99	0,30	0,11	0,028	0,010	0,006	0,001
Golf du Morbihan	#43	"Le Passage"	4	2,64	0,67	0,29	0,05	0,025	0,005	0,007	0,004
	#44	"Lasné"	4	1,93	0,56	0,22	0,05	0,017	0,002	0,008	0,002
	#45	"Kerbodec"	4	1,82	0,88	0,16	0,06	0,016	0,009	0,003	0,000

*Granulométrie (pourcentage en vase), porosité et flux benthiques en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>*

Vasière	Station	n	Vase %		Porosité %		flux NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg N.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>		flux PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg P.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup>		
			moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	moyenne	± écartype	
Estuaire du Trieux	#1	"Kerbiguet"	5	73,70	4,13	66,79	0,82	1,06	1,29	0,57	0,16
	#2	"Anse de Caramel"	5	78,77	4,07	72,88	4,15	0,83	0,59	0,64	0,23
	#3	"Plage du Lédano"	5	46,66	0,93	54,03	3,62	1,12	0,36	0,79	0,57
	#4	"Coz Castel"	5	60,18	4,48	58,39	4,99	1,00	0,45	0,52	0,37
Ria d'Étel	#5	"Notre Dame de Pitié"	4	44,13	9,06	58,92	5,29	1,34	0,80	0,04	0,04
	#6	"Pointe de Guerverh"	4	19,28	4,25	48,08	2,15	1,09	1,28	0,11	0,16
	#7	"Néguan"	4	52,71	20,26	64,24	9,46	0,58	0,78	0,08	0,05
	#8	"Pointe de Ninezveur"	4	75,39	7,07	77,06	4,35	4,33	2,14	0,27	0,31
	#9	"Pont Carnac"	4	67,23	11,92	71,67	3,65	0,87	0,59	0,02	0,03
Rade de Lorient	#10	"Quelisoy Côte"	4	83,95	0,50	79,50	1,56	2,81	1,61	1,48	0,86
	#11	"Quelisoy Bruyère"	4	72,22	12,10	74,01	6,07	2,58	1,25	0,70	0,43
	#12	"Locmiquélic"	4	74,13	8,17	74,61	5,41	0,50	0,38	0,21	0,19
	#13	"Sterbouest"	4	81,29	3,66	80,48	2,80	1,43	0,81	1,59	0,21
	#14	"Talhouët"	4	79,79	7,00	79,24	3,04	1,64	1,95	1,29	0,33
Baie de Morlaix	#15	"Coatiles"	5	76,98	1,86	67,02	1,37	0,15	0,11	0,18	0,16
	#16	"Frouit"	5	77,09	5,68	68,19	1,33	1,77	1,28	0,92	0,32
	#17	"Garosse"	5	74,06	12,84	64,91	3,90	0,37	0,28	0,35	0,27
	#18	"Kerprigent"	5	58,30	11,46	57,29	8,39	0,27	0,08	0,29	0,28
	#19	"Pointe Saint Jean"	5	55,52	6,95	55,99	3,75	0,44	0,30	0,25	0,20
	#20	"Pempoul"	5	60,09	5,83	61,10	3,68	1,01	0,79	0,58	0,40
Baie de Goulven	#21	"Anse de Goulven"	5	46,46	7,45	64,94	4,94	1,49	1,34	0,57	0,44
Aber Wrac'h	#22	"Baie des Anges"	5	39,95	3,15	53,93	3,36	0,20	0,08	0,23	0,16
	#23	"Saint Antoine"	5	55,71	6,85	63,54	8,25	0,38	0,28	0,37	0,15
	#24	"Kerazan"	5	42,84	12,40	56,49	6,87	0,24	0,15	0,11	0,07
Pont L'Abbé	#25	"Menhir Mouillé"	4	79,35	5,54	78,54	1,74	1,95	1,77	0,26	0,35
	#26	"Feunteun Fen"	4	84,89	2,46	83,39	1,68	2,97	2,85	1,31	0,69
	#27	"Anse du Pouldon"	4	69,96	6,25	78,66	5,62	0,87	0,87	0,55	0,32
	#28	"Ile-Tudy"	4	74,06	10,49	82,11	2,76	1,26	1,73	2,06	2,21
Port la Forêt	#29	"Anse de Penfoulic"	5	56,20	3,90	64,73	1,93	0,19	0,24	0,12	0,07
	#30	"Cale de Pen An Cap"	5	71,37	6,13	79,25	7,48	2,14	1,77	0,27	0,29
	#31	"Port la Forêt"	5	74,67	3,70	78,79	4,90	0,98	0,99	0,29	0,15
Estuaire de la Rance	#32	"Plage de la Ville Ger"	4	81,84	6,08	71,43	3,90	0,73	0,54	0,98	0,54
	#33	"Les Ferrières"	4	83,43	7,49	72,17	4,11	1,73	1,57	1,66	1,29
	#34	"Minihic sur Rance"	4	89,64	1,46	77,52	1,51	2,30	0,54	1,06	0,58
	#35	"Les Gastines"	4	90,08	1,99	74,78	3,74	0,96	0,46	0,55	0,29
	#36	"Anse des Rivières"	4	80,48	3,55	68,03	4,59	0,41	0,52	0,33	0,35

Rivière d'Auray	#37	"Kerouarc'h"	5	89,75	2,20	81,20	1,60	1,38	1,20	0,30	0,23
	#38	"Le Moustoir"	5	88,96	1,70	80,59	1,05	2,20	1,29	0,40	0,34
	#39	"Locmiquel"	5	51,99	7,46	60,64	2,96	3,22	2,61	0,63	0,51
Vannes	#40	"Arcal"	4	63,72	13,05	68,88	6,93	1,35	1,14	0,10	0,06
	#41	"Cantizac"	4	90,73	2,33	84,08	0,56	5,75	0,82	0,60	0,23
	#42	"Barrarac'h"	4	72,57	12,49	74,91	8,48	0,17	0,17	0,24	0,14
Golf du Morbihan	#43	"Le Passage"	4	80,46	7,40	77,86	4,60	2,25	1,48	0,18	0,29
	#44	"Lasné"	4	65,84	3,37	75,64	4,80	5,44	2,65	0,13	0,16
	#45	"Kerbodec"	4	62,67	15,65	73,24	14,09	0,10	0,02	0,10	0,04

## Annexe 3 – Profils eau porales (axe 2)

Profils verticaux des composés dissous et des composés réactifs solides dans les carottes sédimentaires. Vert : printemps ; jaune : été ; marron : automne ; bleu : hiver. Les barres d'erreur correspondent à l'écart à la moyenne des trois répliquats de carotte pour chaque saison.

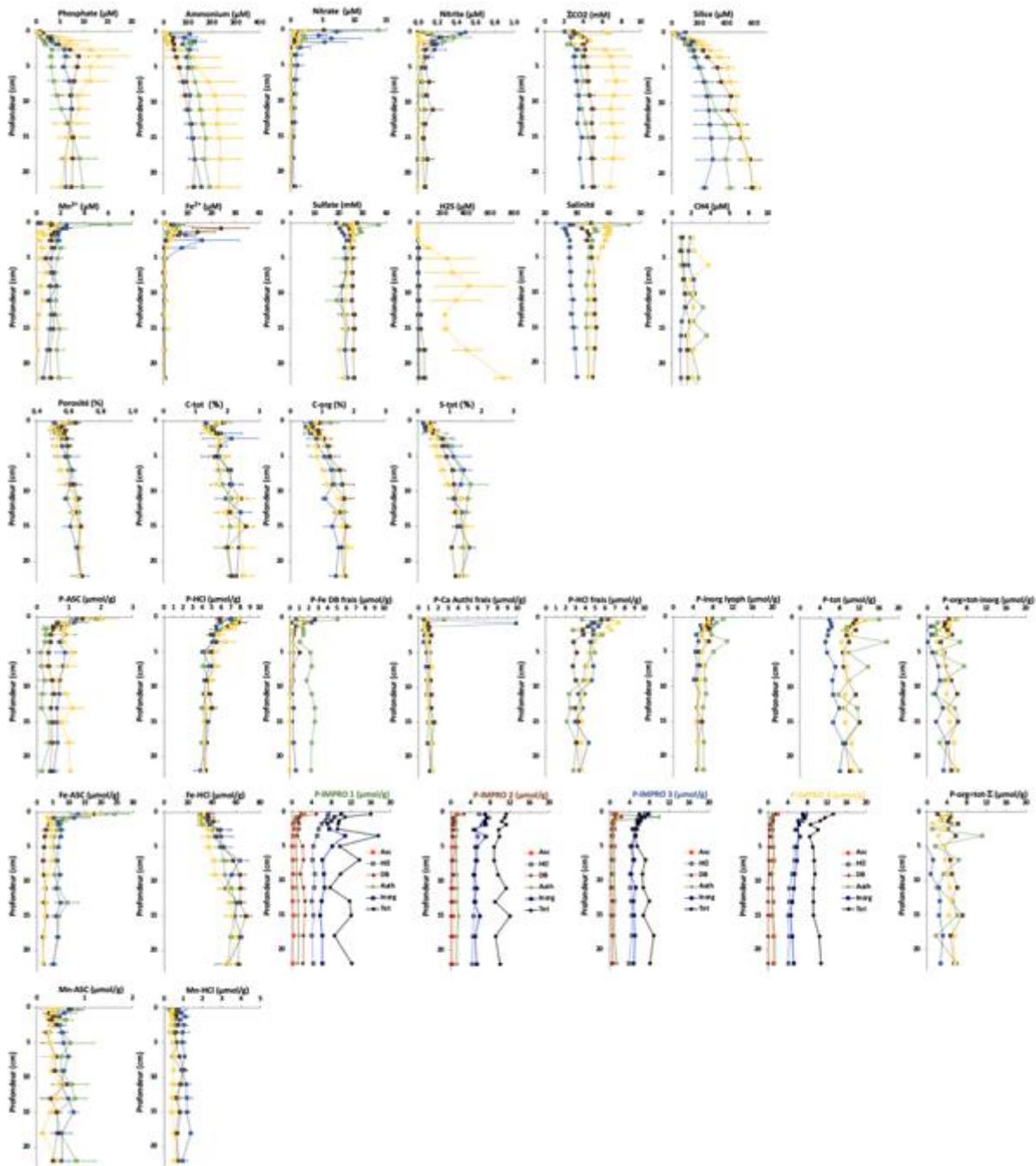


Figure 93. Lédao : station A

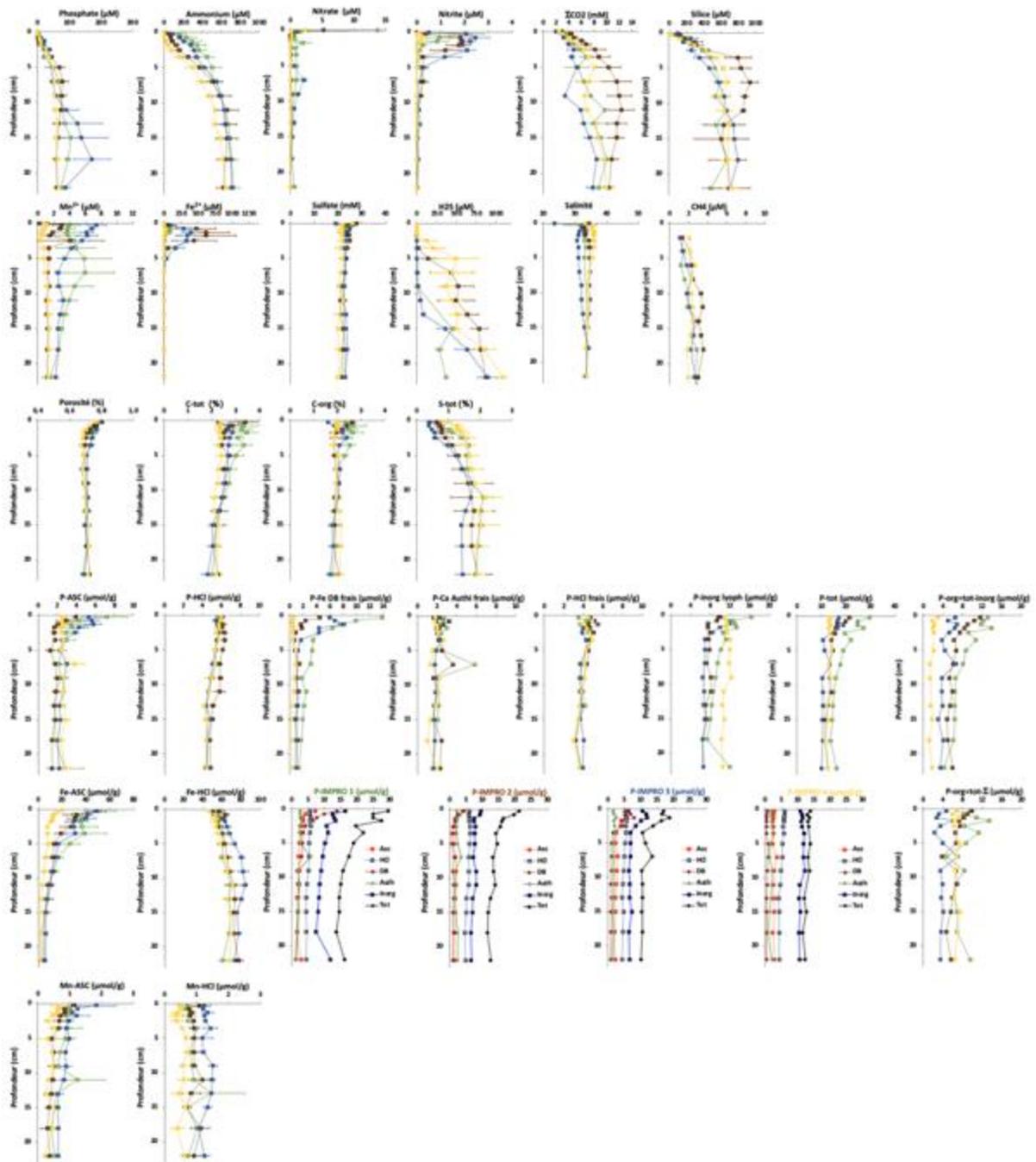


Figure 94. Lédano : station B



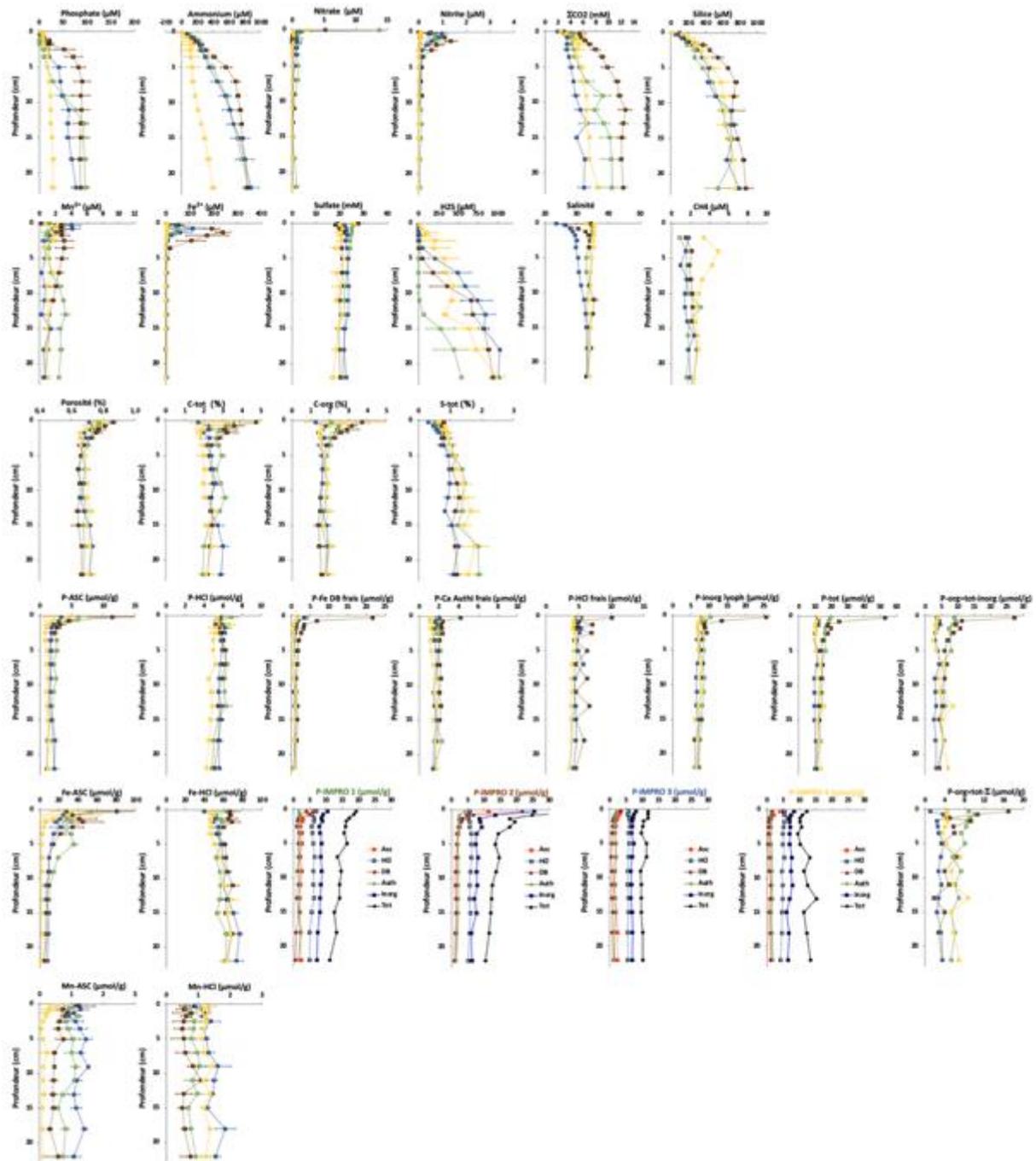


Figure 96. Lédao : station D



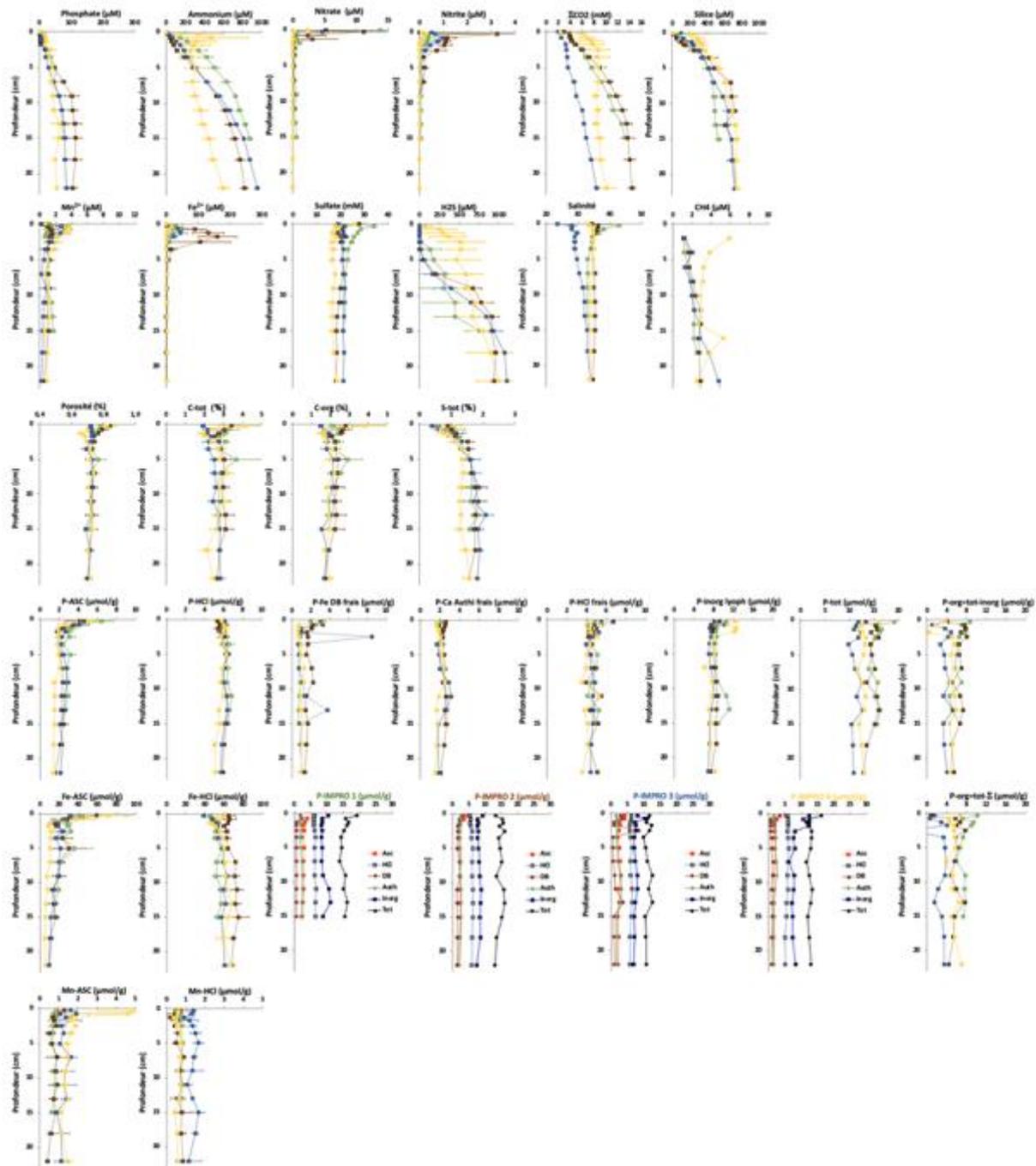


Figure 98. Lédao : station F

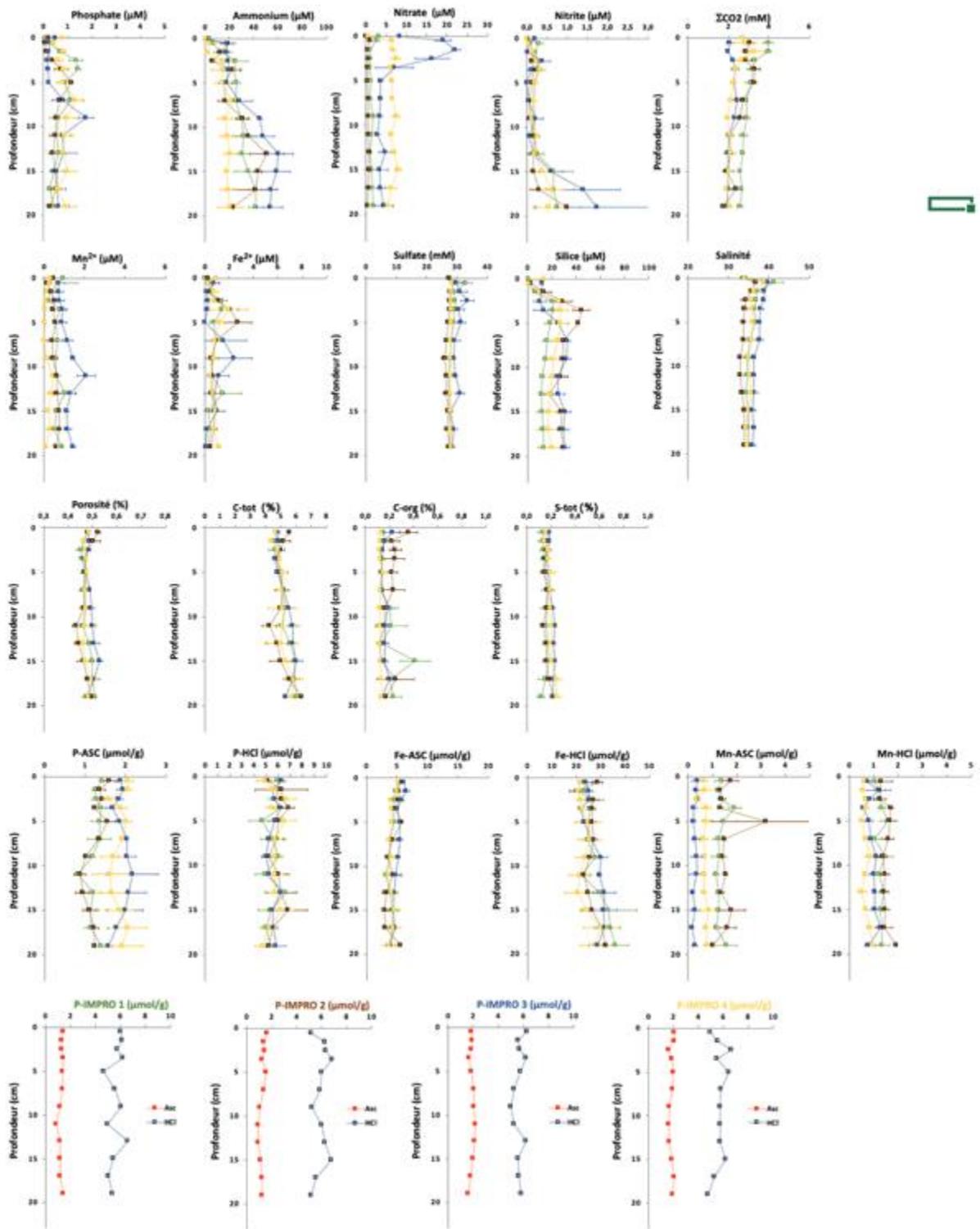


Figure 99. Lancieux, fond de baie

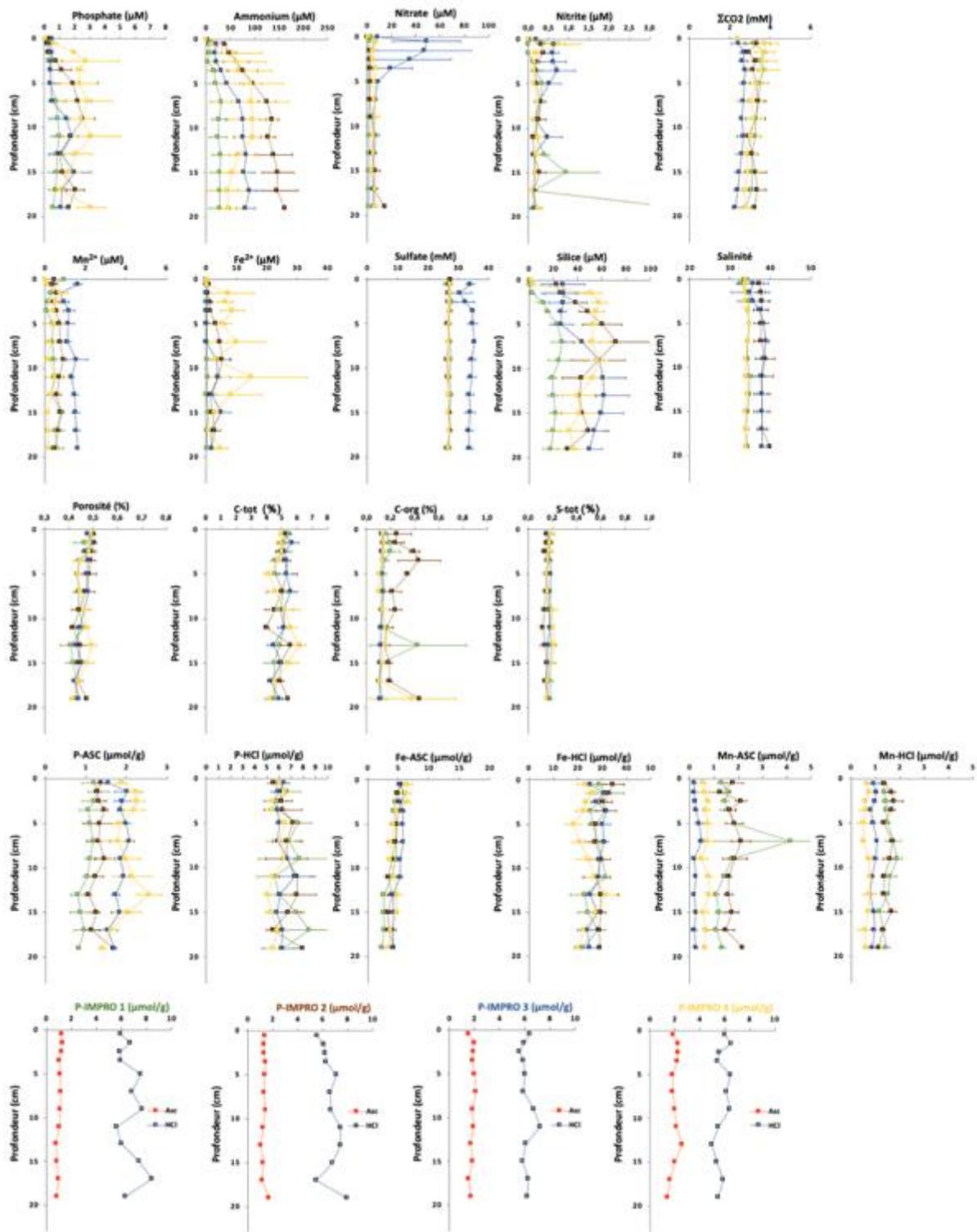


Figure 100. Lancieux, sortie de baie

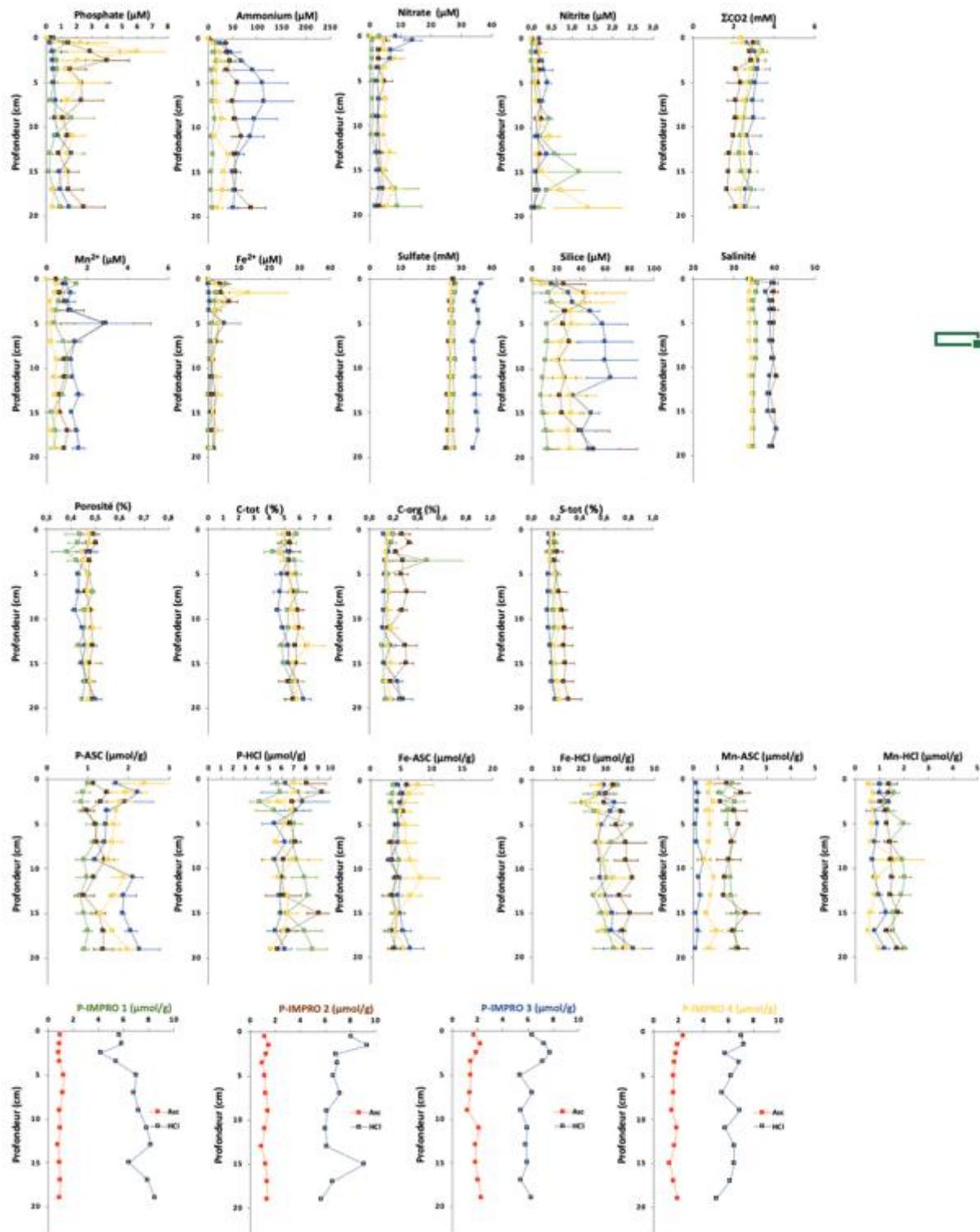


Figure 101. Lancieux, proche de la plage

## Annexe 4 – Planches de résultats de modélisation en fonction des différents scénarios simulés. (axe 4)

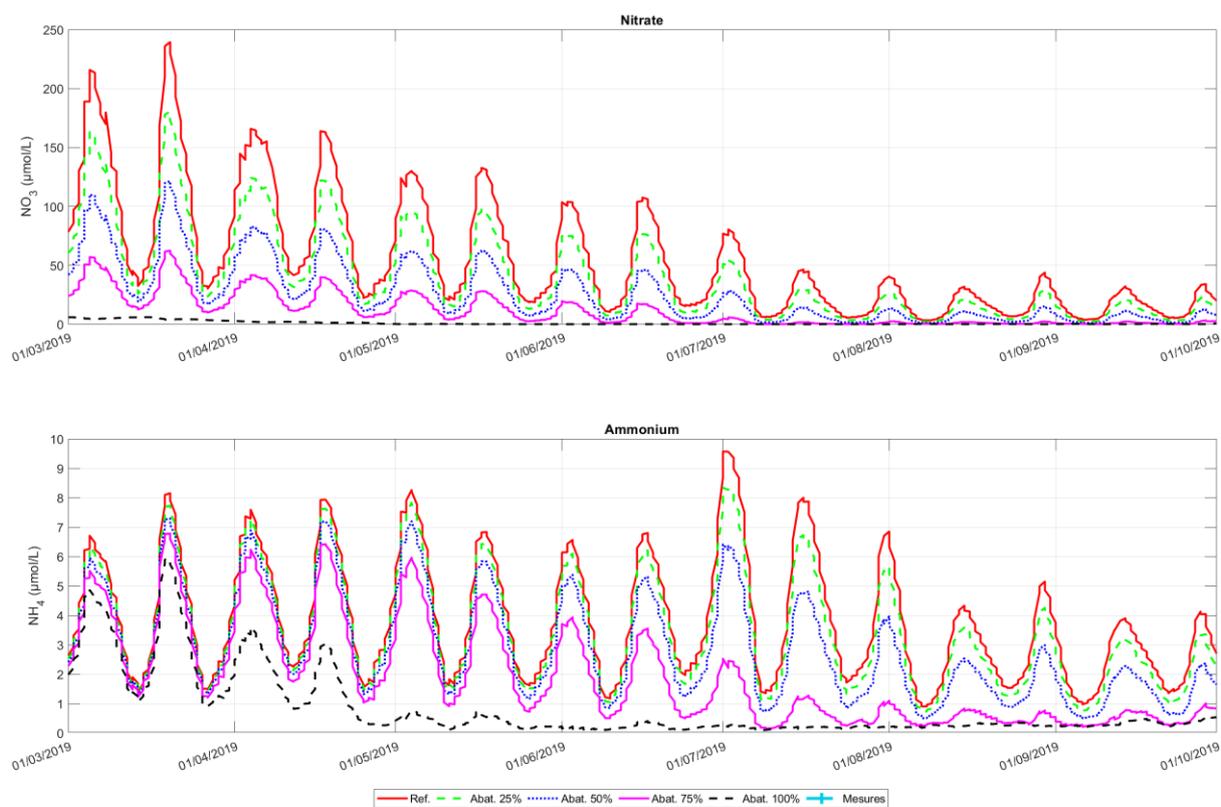


Figure 102: Evolution temporelle des concentrations en nitrate et ammonium modélisées en une maille du modèle (cf. Figure 84), en fonction des différents scénarios d'abattement des flux d'azote inorganique terrigènes.

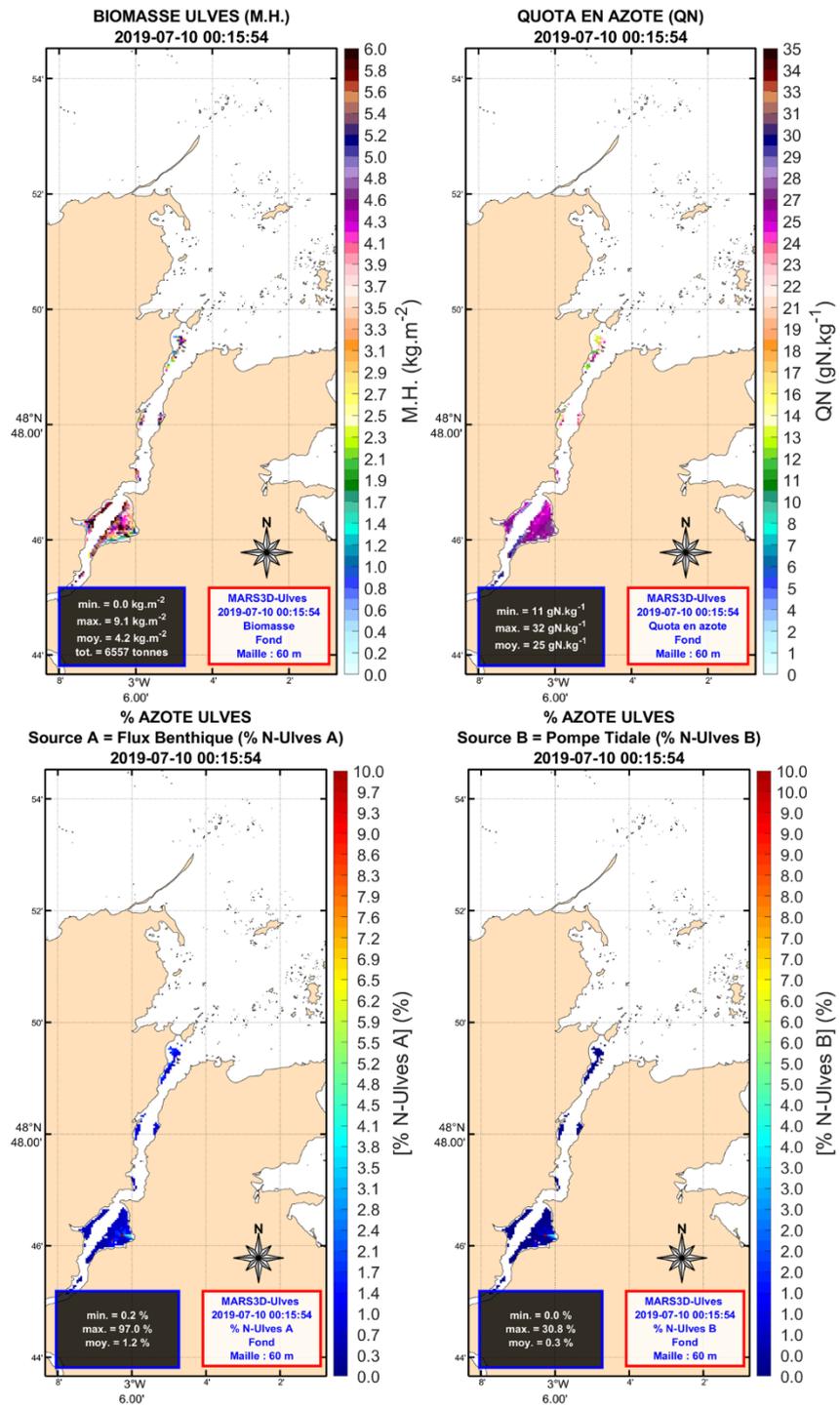


Figure 103: Biomasse ( $\text{kg.m}^{-2}$  M.H.), Quotas azotés ( $\text{gN.kg}^{-1}$  M.S.), Pourcentage d'azote algale provenant des flux benthiques (%) et Pourcentage d'azote algale provenant des flux de pompe tidale (%) calculés pour le scénario de référence.

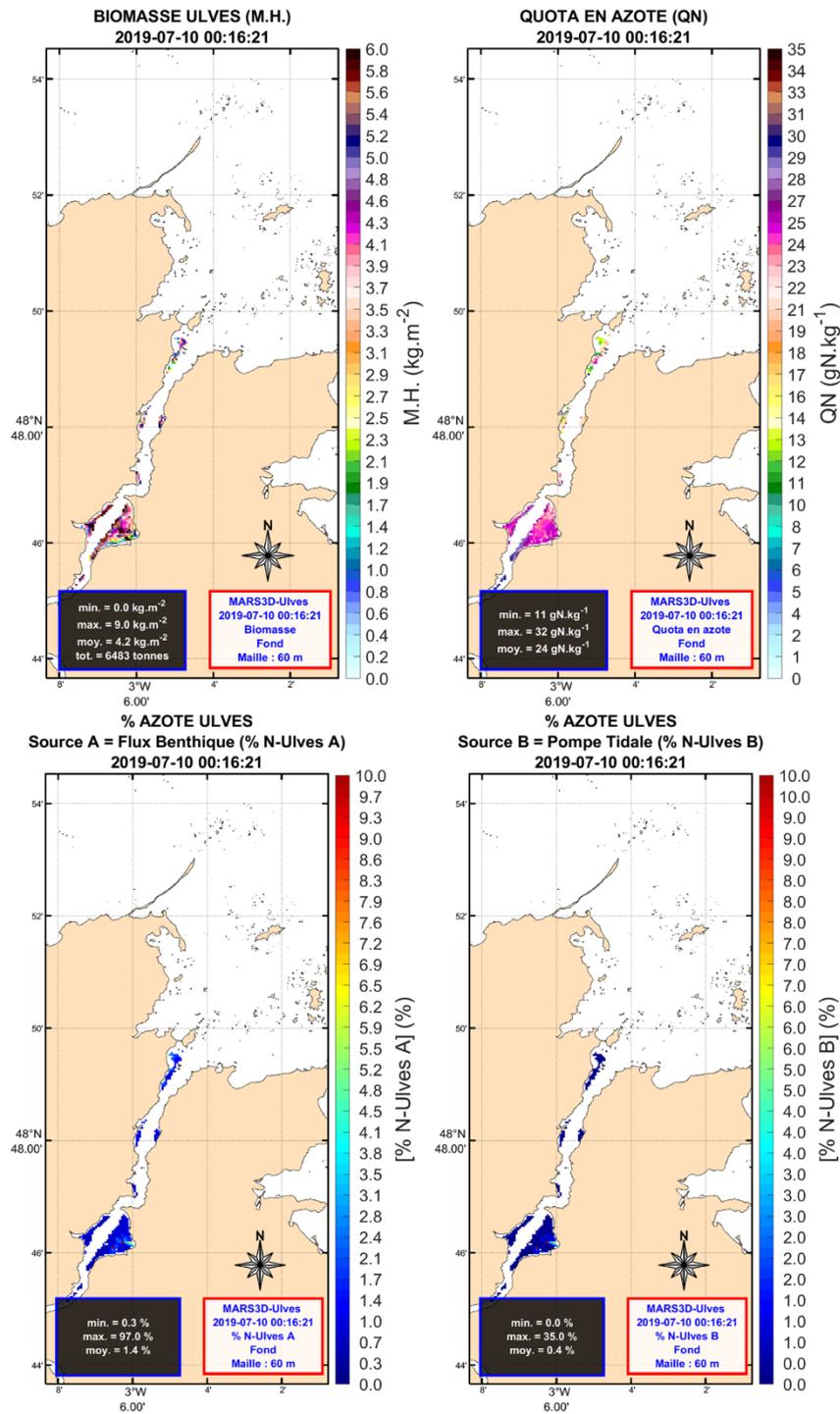


Figure 104: Biomasse ( $\text{kg.m}^{-2}$  M.H.), Quotas azotés ( $\text{gN.kg}^{-1}$  M.S.), Pourcentage d'azote algale provenant des flux benthiques (%) et Pourcentage d'azote algale provenant des flux de pompe tidale (%) calculés pour le scénario d'abattement des flux terrigènes inorganiques azotés de 25%.

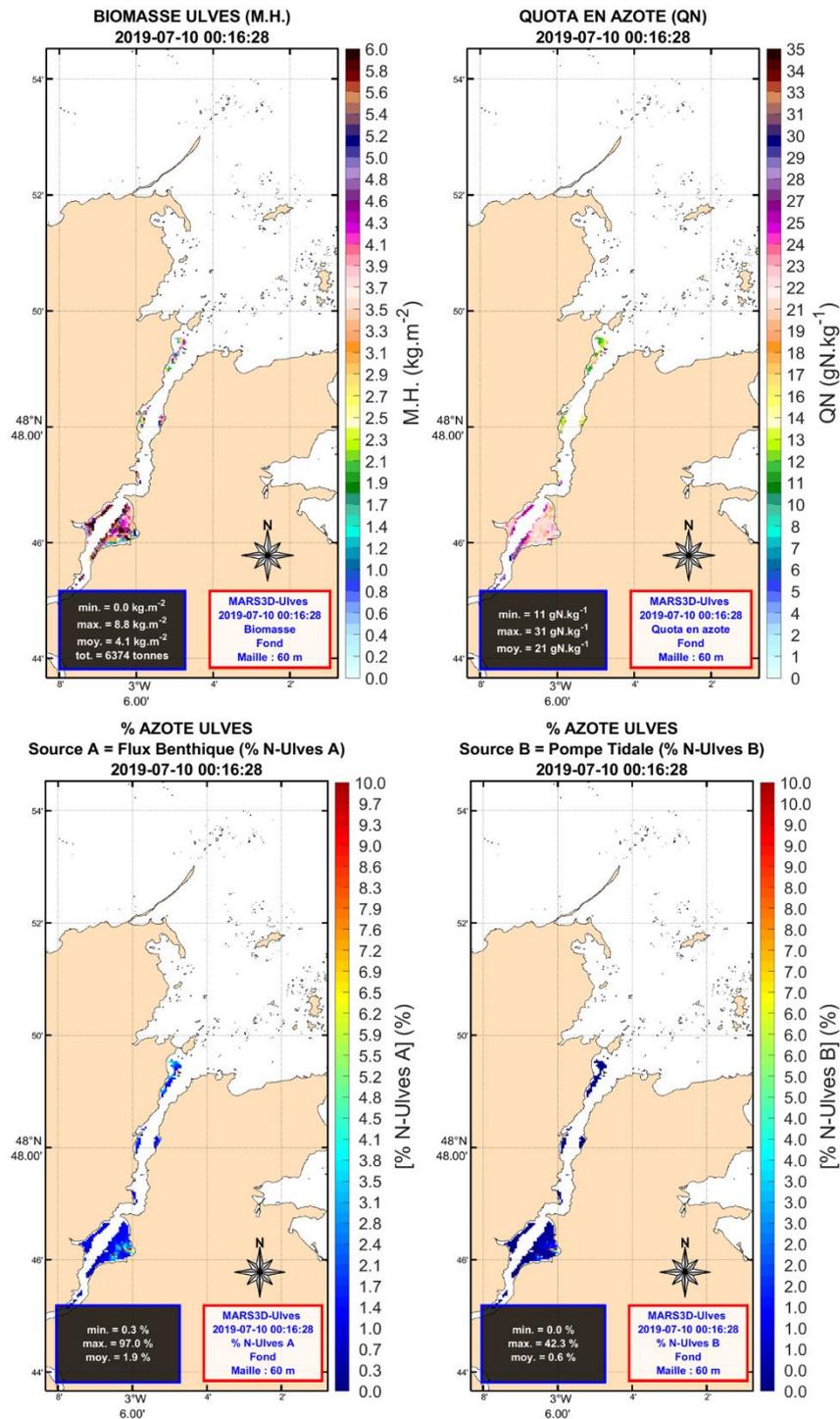


Figure 105: Biomasse (kg.m<sup>-2</sup> M.H.), Quotas azotés (gN.kg<sup>-1</sup> M.S.), Pourcentage d'azote algale provenant des flux benthiques (%) et Pourcentage d'azote algale provenant des flux de pompe tidale (%) calculés pour le scénario d'abattement des flux terrigènes inorganiques azotés de 50%.

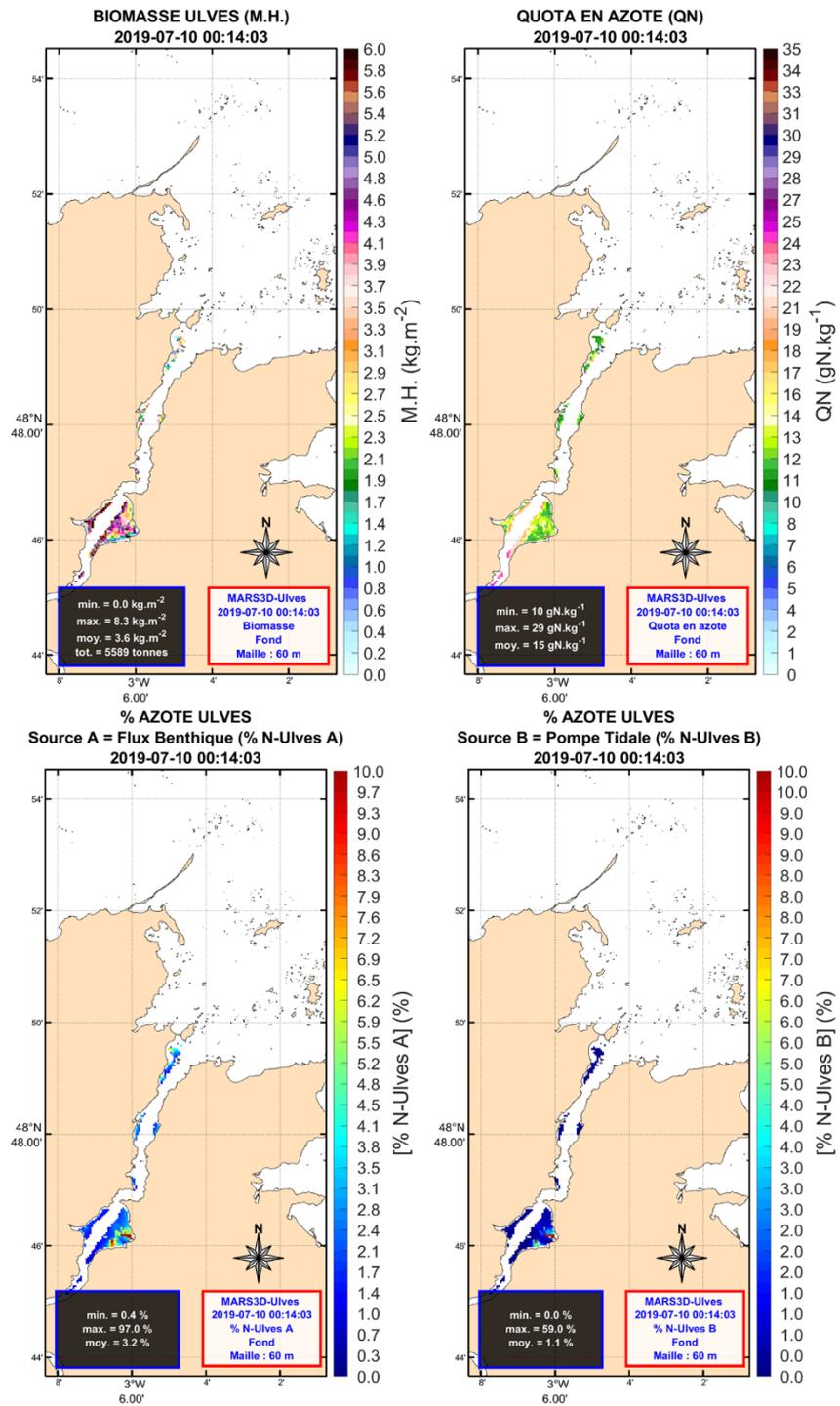


Figure 106 : Biomasse ( $\text{kg.m}^{-2}$  M.H.), Quotas azotés ( $\text{gN.kg}^{-1}$  M.S.), Pourcentage d'azote algale provenant des flux benthiques (%) et Pourcentage d'azote algale provenant des flux de pompe tidale (%) calculés pour le scénario d'abatement des flux terrigènes inorganiques azotés de 75%.

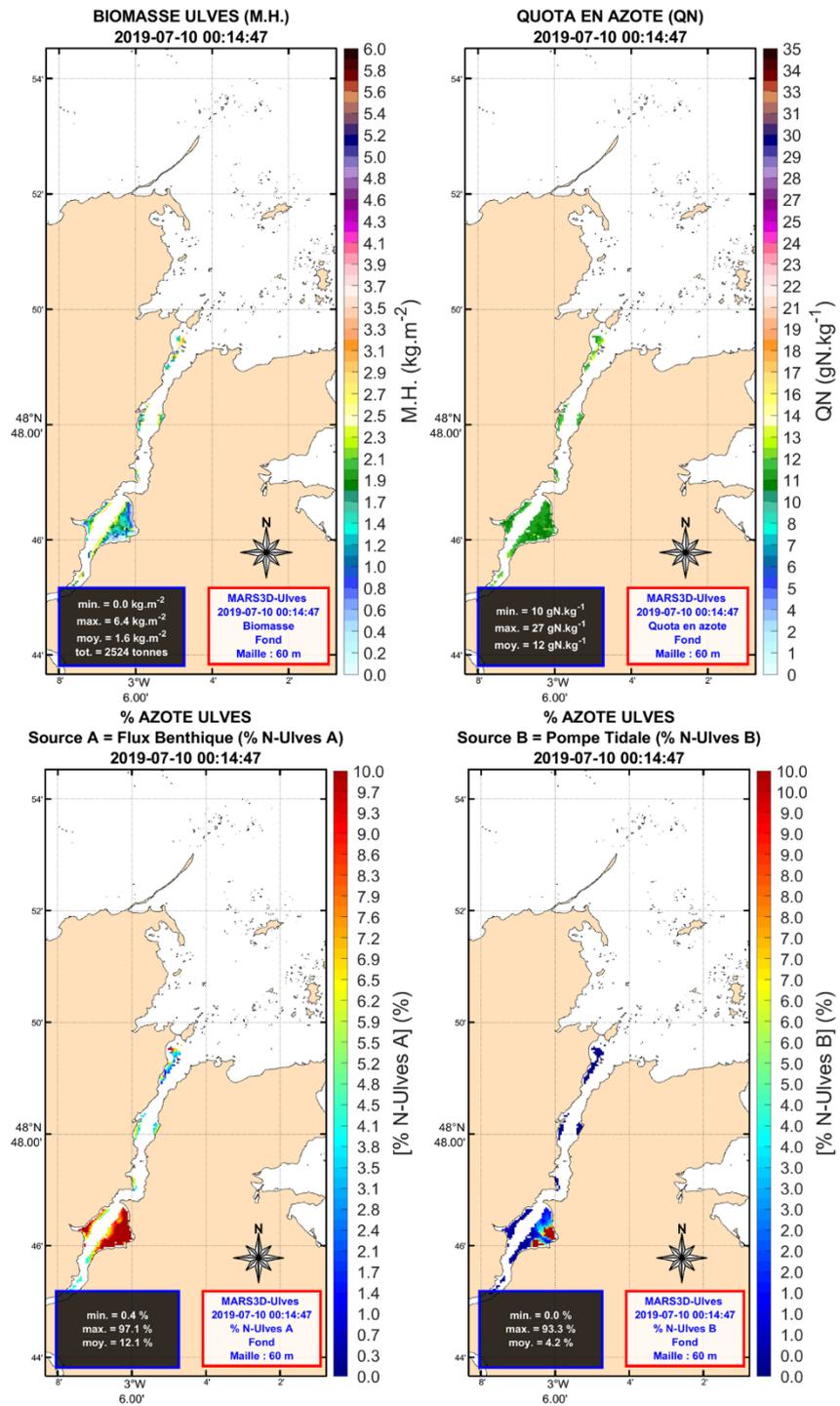


Figure 107 : Biomasse ( $\text{kg.m}^{-2}$  M.H.), Quotas azotés ( $\text{gN.kg}^{-1}$  M.S.), Pourcentage d'azote algale provenant des flux benthiques (%) et Pourcentage d'azote algale provenant des flux de pompe tidale (%) calculés pour le scénario d'abatement des flux terrigènes inorganiques azotés de 100%.

## Annexe 5 – modèle de diagénèse précoce (axe 4)

### Concentrations de l'eau surnageante en avril 2019 utilisées pour la calibration du modèle de diagénèse précoce

O <sub>2</sub>	260 µmol.L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13,7 µmol.L <sup>-1</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26,7 µmol.L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,98 µmol.L <sup>-1</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,051 µmol.L <sup>-1</sup>

### Paramètres d'entrée pour la calibration du modèle de diagénèse précoce

		station A	station B	station D
OM1	flux dépôt OM1 (µmol.cm <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup> )	500	1000	850
OM2	flux dépôt OM2 (µmol.cm <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup> )	50	800	450
Mn(IV)	flux dépôt oxyde de manganèse (µmol.cm <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup> )	0,5	0,5	0,5
Fe(III)	flux dépôt oxyde de fer (µmol.cm <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup> )	3	30	30
pool OM1	ratio molaire C:N	106:15	106:15	106:15
pool OM2	ratio molaire C:N	106:5	106:5	106:5
kO	constante demi-saturation O <sub>2</sub> pour l'oxydation aérobie de la MO (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,008	0,008	0,008
kNO	constante demi-saturation NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pour l'oxydation anaérobie de la MO (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,01	0,01	0,01
kMO	constante demi-saturation Mn(IV) pour l'oxydation anaérobie de la MO (µmol.g <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1
kFOH	constante demi-saturation Fe(III) pour l'oxydation anaérobie de la MO (µmol.g <sup>-1</sup> )	50	50	50
kSO	constante demi-saturation SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> pour l'oxydation anaérobie de la MO (µmol.cm <sup>-3</sup> )	20	20	20
khno	constante demi-saturation NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> pour l'anammox (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,005	0,005	0,005
khnh	constante demi-saturation NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> pour l'anammox (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,005	0,005	0,005
khNIT	constante demi-saturation NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> pour la nitrification étape 2 (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,01	0,01	0,01
kHO	constante demi-saturation O <sub>2</sub> pour la nitrification étape 2 (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,03	0,03	0,03
kmNH4ao	constante demi-saturation NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> pour la nitrification étape 1 (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,01	0,01	0,05
kmO2ao	constante demi-saturation O <sub>2</sub> pour la nitrification étape 1 (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,01	0,01	0,05
kinO	inhibition oxydation anaérobie de la MO par NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> quand O <sub>2</sub> > (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,008	0,008	0,008
kinNO	inhibition oxydation anaérobie de la MO par Mn(IV) quand NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > (µmol.cm <sup>-3</sup> )	0,005	0,005	0,005
kinMO	inhibition oxydation anaérobie de la MO par Fe(III) quand Mn(IV) > (µmol.cm <sup>-3</sup> )	1	1	1
kinFOH	inhibition oxydation anaérobie de la MO par SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> quand Fe(III) > (µmol.cm <sup>-3</sup> )	1	1	1
kdnra	taux de réaction maximal DNRA (µmol.cm <sup>-3</sup> .an <sup>-1</sup> )	0,01	0,01	0,01
kanx	taux de réaction maximal anammox (µmol.cm <sup>-3</sup> .an <sup>-1</sup> )	4	4	4
kmit1	taux de réaction maximal nitrification étape 1 (µmol.cm <sup>-3</sup> .an <sup>-1</sup> )	8	80	80
kmit2	taux de réaction maximal nitrification étape 2 (µmol.cm <sup>-3</sup> .an <sup>-1</sup> )	100	400	400
k1_OM	constante de réaction oxydation de OM1 par O <sub>2</sub> (an <sup>-1</sup> )	10	10	10
k2_OM	constante de réaction oxydation de OM2 par O <sub>2</sub> (an <sup>-1</sup> )	1	1	1
k3_OM	constante de réaction oxydation de OM1 par NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (an <sup>-1</sup> )	10	10	10
k4_OM	constante de réaction oxydation de OM2 par NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (an <sup>-1</sup> )	1	1	1
k5_OM	constante de réaction oxydation de OM1 par Mn(IV) (an <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1
k6_OM	constante de réaction oxydation de OM2 par Mn(IV) (an <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1
k7_OM	constante de réaction oxydation de OM1 par Fe(III) (an <sup>-1</sup> )	0	0,1	0,1
k8_OM	constante de réaction oxydation de OM2 par Fe(III) (an <sup>-1</sup> )	0	0,1	0,1
k9_OM	constante de réaction oxydation de OM1 par SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (an <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1
k10_OM	constante de réaction oxydation de OM2 par SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (an <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1
w	taux de sédimentation (cm.an <sup>-1</sup> )	0,88	0,88	0,88
porosité		0,61	0,72	0,72

Dmol_O <sub>2</sub>	coefficient molaire de diffusion de O <sub>2</sub> (20°C) (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	651	651	651
Dmol_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	coefficient molaire de diffusion de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (20°C) (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	540	540	540
Dmol_SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	coefficient molaire de diffusion de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (20°C) (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	226	226	226
Dmol_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	coefficient molaire de diffusion de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (20°C) (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	560	560	560
Dmol_NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	coefficient molaire de diffusion de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (20°C) (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	534	534	534
Db	coefficient de bioturbation profondeur x < 0.1 cm (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	50	50	50
	coefficient de bioturbation profondeur 0.1 ≤ x ≤ 3 (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	3	3	3
	coefficient de bioturbation profondeur x > 3 cm (cm <sup>2</sup> .an <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1
α	coefficient de bioirrigation profondeur x < 0.1 cm (an <sup>-1</sup> )	30	30	30
	coefficient de bioirrigation profondeur 0.1 ≤ x ≤ 3 (an <sup>-1</sup> )	2	2	2
	coefficient de bioirrigation profondeur x > 3 cm (an <sup>-1</sup> )	0,1	0,1	0,1

## Références

### Axe 1

- Bradshaw, S. A. and Eglinton, G.: Marine Invertebrate Feeding and the Sedimentary Lipid Record, in: *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, edited by: Engel, M. H. and Macko, S. A., Springer US, Boston, MA, 225–235, [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6_10), 1993.
- Bradshaw, S. A., O'Hara, S. C. M., Corner, E. D. S., and Eglinton, G.: Assimilation of Dietary Sterols and Faecal Contribution of Lipids by the Marine Invertebrates *Neomysis Integer*, *Scrobicularia Plana* and *Nereis Diversicolor*, 69, 891–911, <https://doi.org/10.1017/S0025315400032239>, 1989.
- Brassel, S. C., Eglinton, G., Maxwell, J. R., and Philip, R. P.: Natural background of alkanes in the aquatic environment, in: *Aquatic Pollutants*, Hutzinger O, Van Leleyveld IH, Zoeteman BCJ, Oxford, 69–86, 1978.
- Bray, E. E. and Evans, E. D.: Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2–15, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2), 1961.
- Budge, S. M. and Parrish, C. C.: Lipid biogeochemistry of plankton, settling matter and sediments in Trinity Bay, Newfoundland. II. Fatty acids, 29, 1547–1559, 1998.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., and Garrigues, P.: Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry*, 58, 85–97, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5), 1997.
- Chevalier, N., Savoye, N., Dubois, S., Lama, M. L., David, V., Lecroart, P., le Ménach, K., and Budzinski, H.: Precise indices based on n-alkane distribution for quantifying sources of sedimentary organic matter in coastal systems, *Organic Geochemistry*, 88, 69–77, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.07.006>, 2015.
- Chuecas, L. and Riley, J. P.: Component Fatty Acids of the Total Lipids of Some Marine Phytoplankton, 49, 97–116, <https://doi.org/10.1017/S0025315400046439>, 1969.
- Cook, M. P. L., Revill, A. T., Clementson, L. A., and Volkman, J. K.: Carbon and nitrogen cycling on intertidal mudflats of a temperate Australian estuary. III. Sources of organic matter, *Mar Ecol Prog Ser*, 280, 55–72, 2004.
- Cranwell, P. A.: Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels, *Chemical Geology*, 14, 1–14, [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(74\)90092-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(74)90092-8), 1974.
- Derrien, M., Jardé, E., Gruau, G., Pourcher, A. M., Gourmelon, M., Jadas-Hécart, A., and Pierson Wickmann, A. C.: Origin of fecal contamination in waters from contrasted areas: Stanols as Microbial Source Tracking markers, *Water Research*, 46, 4009–4016, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.003>, 2012.
- Eganhouse Robert P.: Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview, in: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, vol. 671, American Chemical Society, 1–20, 1997.
- Eglinton, G. and Hamilton, R. J.: Leaf epicuticular waxes, 156, 1322–1335, 1967.
- Fernandes, M. B. and Sicre, M.-A.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 725–737, <https://doi.org/10.1006/ecss.1999.0472>, 1999.
- Ficken, K. J., Li, B., Swain, D. L., and Eglinton, G.: An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes, *Organic Geochemistry*, 31, 745–749, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4), 2000.

Iatrides, M. C., Artaud, J., and Vicente, N.: Composition en stérols de végétaux marins méditerranéens, 6, 73–77, 1983.

Jaffé, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C., and DiGuida, O. A.: Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study, *Organic Geochemistry*, 32, 507–526, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00192-3), 2001.

Jardé, E., Jeanneau, L., Harrault, L., Quenot, E., Solecki, O., Petitjean, P., Lozach, S., Chev e, J., and Gourmelon, M.: Application of a microbial source tracking based on bacterial and chemical markers in headwater and coastal catchments, *Science of The Total Environment*, 610–611, 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.235>, 2018.

Jeanneau, L. and Faure, P.: Quantification of fossil organic matter in contaminated sediments from an industrial watershed: Validation of the quantitative multimolecular approach by radiocarbon analysis, 408, 4251–4256, <https://doi.org/doi: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.002>, 2010.

Jeanneau, L., Faure, P., and Montarges-Pelletier, E.: Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France), 389, 503–513, <https://doi.org/doi: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.023>, 2008.

Killops, S. and Killops, V.: *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed., Blackwell Publishing, Oxford, 2005.

Laflamme, R. E. and Hites, R. A.: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 289–303, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90182-5), 1978.

L opez-Rosales, A. R., Ancona-Canch e, K., Chavarria-Hernandez, J. C., Barahona-P erez, F., Toledano-Thompson, T., Gardu o-Sol orzano, G., L opez-Adrian, S., Canto-Canch e, B., Polanco-Lugo, E., and Valdez-Ojeda, R., 2019.

Matsuda, H. and Koyama, T.: Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments—II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1825–1834, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90214-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90214-9), 1977.

Meyers, P. A.: Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes, *Organic Geochemistry*, 34, 261–289, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7), 2003.

Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., and Cam oes, F.: Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal, *Chemosphere*, 83, 1588–1596, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.011>, 2011.

Ourisson, G., Albrecht, P., and Rohmer, M.: The Hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products, 51, 709–729, <https://doi.org/10.1351/pac197951040709>, 1979.

Perry, G. J., Volkman, J. K., Johns, R. B., and Bavor, H. J.: Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1715–1725, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90020-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90020-6), 1979.

Peters, K. E. and Moldovan, J. M.: *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediment*, Prentice-Hall., Englewood Cliffs, 1993.

Philp, R. P.: *Fossil fuel biomarkers: applications and spectra*, Elsevier., Amsterdam, 1985.

Pisani, O., Oros, D. R., Oyo-Ita, O. E., Ekpo, B. O., Jaff e, R., and Simoneit, B. R. T.: Biomarkers in surface sediments from the Cross River and estuary system, SE Nigeria: Assessment of organic matter sources of natural and anthropogenic origins, *Applied Geochemistry*, 31, 239–250, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.010>, 2013.

- Rielley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., and Eglinton, G.: The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record, *Organic Geochemistry*, 17, 901–912, [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90031-E](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90031-E), 1991.
- Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y., and Rullkötter, J.: Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C<sub>4</sub> grass waxes, *Organic Geochemistry*, 37, 1303–1332, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.12.013>, 2006.
- Rontani, J.-F. and Volkman, J. K.: Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments, *Organic Geochemistry*, 34, 1–35, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00185-7), 2003.
- Santos, S. A. O., Vilela, C., Freire, C. S. R., Abreu, M. H., Rocha, S. M., and Silvestre, A. J. D.: Chlorophyta and Rhodophyta macroalgae: A source of health promoting phytochemicals, *Food Chemistry*, 183, 122–128, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.006>, 2015.
- Tissot, P. and Welte, D. H.: *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
- Treibs, A.: Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 509, 103–114, <https://doi.org/10.1002/jlac.19345090108>, 1934.
- Volkman, J. K.: A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, 9, 83–99, [https://doi.org/doi:10.1016/0146-6380\(86\)90089-6](https://doi.org/doi:10.1016/0146-6380(86)90089-6), 1986.
- Volkman, J. K., Johns, R. B., Gillan, F. T., Perry, G. J., and Bavor, H. J.: Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1133–1143, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90067-8), 1980.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., and Gelin, F.: Microalgal biomarkers: A review of recent research developments, 29, 1163–1179, [https://doi.org/doi:10.1016/S0146-6380\(98\)00062-X](https://doi.org/doi:10.1016/S0146-6380(98)00062-X), 1998.
- Weete, J. D.: Algal and Fungal waxes, in: *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- Woolfenden, E. N. M., Hince, G., Powell, S. M., Stark, S. C., Snape, I., Stark, J. S., and George, S. C.: The rate of removal and the compositional changes of diesel in Antarctic marine sediment, *Science of The Total Environment*, 410–411, 205–216, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.013>, 2011.
- Yan, B., Abrajano, T. A., Bopp, R. F., Chaky, D. A., Benedict, L. A., and Chillrud, S. N.: Molecular Tracers of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Inputs into Central Park Lake, New York City, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7012–7019, <https://doi.org/10.1021/es0506105>, 2005.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Cretney, W. J., Fowler, B. R., and McLaughlin, F. A.: Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3041–3061, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90292-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90292-5), 1993.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Goyette, D., Paton, D. W., Fowler, B. R., Sullivan, D., and Boyd, J.: Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia, *Science of The Total Environment*, 225, 181–209, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00362-3), 1999.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., and Sylvestre, S.: PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33, 489–515, [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5), 2002.

- Barr, Neill; Kloeppe, Anne; Rees, T. A.V.; Scherer, Cordula; Taylor, Richard; Wenzel, Anja (2008) Wave surge increases growth and nutrient uptake in the green seaweed *Ulva pertusa* maintained at low bulk flow velocities. In : *Aquatic Biology - AQUAT BIOL*, vol. 3, p. 179–186. DOI: 10.3354/ab00079.
- Beer, Sven.; Björk, Mats.; Beardall, John. (2014) *Photosynthesis in the marine environment*. Ames (Iowa) : Wiley Blackwell.
- Britz, Steven J.; Briggs, Winslow R. (1976) Circadian Rhythms of Chloroplast Orientation and Photosynthetic Capacity in *Ulva*. In : *Plant Physiology*, vol. 58, n° 1, p. 22. DOI: 10.1104/pp.58.1.22.
- Corzo, A.; Niell, F. X. (1992) Inorganic nitrogen metabolism in *Ulva rigida* illuminated with blue light. In : *Marine Biology*, vol. 112, n° 2, p. 223–228. DOI: 10.1007/BF00702465.
- Dumas, A. (1826) *Annales de chimie* (33).
- Esteves-Ferreira, Alberto A.; Inaba, Masami; Fort, Antoine; Araújo, Wagner L.; Sulpice, Ronan (2018) Nitrogen metabolism in cyanobacteria. Metabolic and molecular control, growth consequences and biotechnological applications. In : *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 44, n° 5, p. 541–560. DOI: 10.1080/1040841X.2018.1446902.
- Flores-Molina, María R.; Thomas, Daniela; Lovazzano, Carlos; Núñez, Alejandra; Zapata, Javier; Kumar, Manoj et al. (2014) Desiccation stress in intertidal seaweeds. Effects on morphology, antioxidant responses and photosynthetic performance. In : *Aquatic Botany*, vol. 113, p. 90–99. DOI: 10.1016/j.aquabot.2013.11.004.
- Fort, Antoine; Lebrault, Morgane; Allaire, Margot; Esteves-Ferreira, Alberto A.; McHale, Marcus; Lopez, Francesca et al. (2019) Extensive Variations in Diurnal Growth Patterns and Metabolism Among *Ulva* spp. Strains. In : *Plant Physiology*, vol. 180, n° 1, p. 109. DOI: 10.1104/pp.18.01513.
- Gevaert, F.; Barr, N. G.; Rees, T. A. V. (2007) Diurnal cycle and kinetics of ammonium assimilation in the green alga *Ulva pertusa*. In : *Marine Biology*, vol. 151, n° 4, p. 1517–1524. DOI: 10.1007/s00227-006-0588-6.
- Harris, Graham P. (1978) *Photosynthesis, productivity and growth. The physiological ecology of phytoplankton*. Stuttgart : E. Schweibart'sche Verlagsbuchhandlung (Ergebnisse der Limnologie, Heft 10).
- Heber, Ulrich; Bilger, Wolfgang; Türk, Roman; Lange, Otto L. (2010) Photoprotection of reaction centres in photosynthetic organisms. Mechanisms of thermal energy dissipation in desiccated thalli of the lichen *Lobaria pulmonaria*. In : *New Phytologist*, vol. 185, n° 2, p. 459–470. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2009.03064.x.
- Hoffmann, William A.; Poorter, Hendrik (2002) Avoiding bias in calculations of relative growth rate. In : *Annals of botany*, vol. 90, n° 1, p. 37–42. DOI: 10.1093/aob/mcf140.
- Huber, Steven C.; Bachmann, Markus; Huber, Joan L. (1996) Post-translational regulation of nitrate reductase activity. A role for Ca<sup>2+</sup> and 14-3-3 proteins. In : *Trends in Plant Science*, vol. 1, n° 12, p. 432–438. DOI: 10.1016/S1360-1385(96)10046-7.
- Kennison, Rachel L.; Kamer, Krista; Fong, Peggy (2011) Rapid nitrate uptake rates and large short-term storage capacities may explain why opportunistic green macroalgae dominate shallow eutrophic estuaries. In : *Journal of Phycology*, vol. 47, n° 3, p. 483–494. DOI: 10.1111/j.1529-8817.2011.00994.x.
- Luning, Klaus (2001) Circadian growth in the *Porphyra umbilicalis* (Rhodophyta). Spectral sensitivity of the circadian system. In : *Journal of Phycology*, vol. 37, n° 1, p. 52–58. DOI: 10.1046/j.1529-8817.2001.037001052.x.

Lüning, Klaus (2005) Endogenous Rhythms and Daylength Effects in Macroalgal Development, p. 347–364.

Luo, Min Bo; Liu, Feng; Xu, Zhao Li (2012) Growth and nutrient uptake capacity of two co-occurring species, *Ulva prolifera* and *Ulva linza*. In : *Aquatic Botany*, vol. 100, p. 18–24. DOI: 10.1016/j.aquabot.2012.03.006.

McGlathery, Karen J.; Pedersen, Morten Foldager; Borum, Jens (1996) Changes in intracellular nitrogen pools and feedback controls on nitrogen uptake in *Chaetomorpha linum* (Chlorophyta). In : *Journal of Phycology*, vol. 32, n° 3, p. 393–401. DOI: 10.1111/j.0022-3646.1996.00393.x.

Naldi, Mariachiara; Viaroli, Pierluigi (2002) Nitrate uptake and storage in the seaweed *Ulva rigida* C. Agardh in relation to nitrate availability and thallus nitrate content in a eutrophic coastal lagoon (Sacca di Goro, Po River Delta, Italy). In : *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 269, n° 1, p. 65–83. DOI: 10.1016/S0022-0981(01)00387-2.

Nelson, David M.; Brand, Larry E. (1979) Cell division periodicity in 13 species of marine phytoplankton on a light-dark cycle. In : *Journal of Phycology*, vol. 15, n° 1, p. 67–75. DOI: 10.1111/j.1529-8817.1979.tb02964.x.

Nishihara, Gregory; Terada, Ryuta; Noro, Tadahide (2005) Effect of temperature and irradiance on the uptake of ammonium and nitrate by *Laurencia brongniartii* (Rhodophyta, Ceramiales). In : *Journal of Applied Phycology*, vol. 17, p. 371–377. DOI: 10.1007/s10811-005-5519-2.

Pandey, Vivek; Ranjan, Sanjay; Deeba, Farah; Pandey, Ashutosh K.; Singh, Ruchi; Shirke, Pramod A.; Pathre, Uday V. (2010) Desiccation-induced physiological and biochemical changes in resurrection plant, *Selaginella bryopteris*. In : *Journal of Plant Physiology*, vol. 167, n° 16, p. 1351–1359. DOI: 10.1016/j.jplph.2010.05.001.

Pérez-Mayorga, D. M. (2011) Nitrogen uptake and growth by the opportunistic macroalga *Ulva lactuca* (Linnaeus) during the internal tide. In : *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 406, n° no. 1-2, pp. 108-115-2011 v.406 no.1-2. DOI: 10.1016/j.jembe.2011.05.028.

Poppe, F.; Hanelt, D.; Wiencke, C. (2002) Changes in Ultrastructure, Photosynthetic Activity and Pigments in the Antarctic Red Alga *Palmaria decipiens* during Acclimation to UV Radiation. In : *Botanica Marina*, vol. 45, n° 3, p. 35. DOI: 10.1515/BOT.2002.024.

Poppe, Frank; Schmidt, Ralf; Dieter, Hanelt; Wiencke, Christian (2003) Effects of UV radiation on the ultrastructure of several red algae. In : *Phycological Research*, vol. 51, p. 11–19. DOI: 10.1046/j.1440-1835.2003.00288.x.

Raven, J. A. (1976) Transmembrane transport of inorganic phosphate and its implication in some diseases, 1976.

Roleda, Michael Y.; Nyberg, Cecilia D.; Wulff, Angela (2012) UVR defense mechanisms in eurytopic and invasive *Gracilaria vermiculophylla* (Gracilariales, Rhodophyta). In : *Physiologia plantarum*, vol. 146, n° 2, p. 205–216. DOI: 10.1111/j.1399-3054.2012.01615.x.

Runcie, John; Ritchie, Raymond J.; Larkum, Anthony (2003) Uptake kinetics and assimilation of inorganic nitrogen by *Catenella nipae* and *Ulva lactuca*. In : *Aquatic Botany - AQUAT BOT*, vol. 76, p. 155–174. DOI: 10.1016/S0304-3770(03)00037-8.

Sournia, Alain (1974) Circadian Periodicities in Natural Populations of Marine Phytoplankton. In : Sir F. S. Russell et Maurice Yonge, coord.: *Advances in marine biology*, 12<sup>e</sup> tome. London, New York, San Francisco: Academic Press (*Advances in Marine Biology*), p. 325–389.

Talarico, L.; Maranzana, G. (2000) Light and adaptive responses in red macroalgae. An overview Paper presented at the 2nd Online Conference for Photochemistry and Photobiology,

<http://www.photobiology.com/photobiology99/index.htm>1. In : *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 56, n° 1, p. 1–11. DOI: 10.1016/S1011-1344(00)00046-4.

Teichberg, Mirta; Heffner, Leanna; Fox, Sophia; Valiela, Ivan (2007) Nitrate reductase and glutamine synthetase activity, internal N pools, and growth of *Ulva lactuca*. Responses to long and short-term N supply. In : *Marine Biology*, vol. 151, p. 1249–1259. DOI: 10.1007/s00227-006-0561-4.

Thomas, T. E.; Turpin, D. H. (1980) Desiccation enhanced nutrient uptake rates in the intertidal alga *Fucus distichus*. In : *Botanica Marina*, vol. 23, p. 479–481.

Thomas, T. E.; Turpin, D. H.; Harrison, P. J. (1987) Desiccation enhanced nitrogen uptake rates in intertidal seaweeds. In : *Marine Biology*, vol. 94, n° 2, p. 293–298. DOI: 10.1007/BF00392943.

Titlyanov, Edouard A.; Titlyanova, Tamara V.; Lüning, Klaus (1996) Diurnal and circadian periodicity of mitosis and growth in marine macroalgae. II. The green alga *Ulva pseudocurvata*. In : *European Journal of Phycology*, vol. 31, n° 2, p. 181–188. DOI: 10.1080/09670269600651361.

Tyler, A.C; McGlathery, K.J; Anderson, I.C (2001) Macroalgae Mediation of Dissolved Organic Nitrogen Fluxes in a Temperate Coastal Lagoon. In : *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 53, n° 2, p. 155–168. DOI: 10.1006/ecss.2001.0801.

Zou, D.-H; Gao, Kunshan (2002) Photosynthetic responses to inorganic carbon in *Ulva lactuca* under aquatic and aerial states. In : *Acta Botanica Sinica*, vol. 44, p. 1291– 1296.

## Axe 2

Aller R.C. 1982. The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: McCall PL, Tevesz MJS (eds) *Animal-sediment relations*. Plenum, New York, p 53–102

Andrieux-Loyer, F., Philippon, X., Bally, G., Kérouel, R., Youenou, A., Le Grand, J., 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 (3), 213-231.

Anschutz, P. and J. Deborde. 2016. Spectrophotometric determination of phosphate in matrices from sequential leaching of sediments. *Limnol. Oceanogr. Methods* 14: 245-256.

Anschutz, P., K. Dedieu, F. Desmazes, and G. Chaillou. 2005. Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chem. Geol.* 218: 265–279.

Anschutz P., T. Smith, A. Mouret, J. Deborde, S. Bujan, D. Poirier, and P. Lacroart. 2009. Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 84: 84-90.

Anschutz, P., S. Zhong, B. Sundby, A. Mucci, C. Gobeil. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 43: 53-64.

Anschutz P., Charbonnier C., Mouret A., Deborde J., Buquet D., Deirmendjian L., Poirier D., Lacroart P. 2016 Terrestrial groundwater and nutrient discharge across tidal sands along the 240 km-long Aquitanian coast. *Marine Chemistry* 185, 38-47. doi.org/10.1016/j.marchem.2016.04.002

Anschutz P. et Charbonnier C. 2021 Sampling pore water at a centimetre resolution in sandy permeable sediments of lakes, streams, and coastal zones. *Limnology and Oceanography : Methods* 21: 96-114. doi: 10.1002/lom3.10408

Archer D, Devol A. 1992. Benthic oxygen fluxes on the Washington shelf and slope: a comparison of in situ microelectrode and chamber flux measurements. *Limnology and Oceanography* 37:614\_29.

- Bernard G., Delgard M.L., Maire O., Ciutat A. et al. 2014 Comparative study of sediment particle mixing in a *Zostera noltei* meadow and a bare sediment mudflat. *Mar Ecol Prog Ser* 514: 71–86
- Berner, R. 1980. *Early Diagenesis. A Theoretical Approach*. Princeton University Press, USA.
- Boudreau, B.P. 1996 The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 60(16), 3139-3142.
- Callender E. et Hammond D.E., 1982, Nutrient exchange across the sediment water interface in the Potomac River Estuary: *Estuarine, Coastal, and Shelf Science*, v. 15, p. 395-413.
- Charbonnier C., Anschutz P., Poirier D., Bujan S., Lecroart P. 2013 Aerobic respiration in a high-energy sandy beach. *Marine Chemistry* 155, 10-21
- Charbonnier, C. and P. Anschutz. 2019. Spectrophotometric determination of manganese in acidified matrices from (pore)waters and from sequential leaching of sediments. *Talanta* 195: 778–784.
- Colman, A. S. and Holland, H. D. 2000. The global diagenetic flux of phosphorus from marine sediments to the oceans: redox sensitivity and the control of atmospheric oxygen levels, *SEPM Special Publication No. 66*. doi.org/10.2110/pec.00.66.0053, 53-75.
- Deborde, J., P. Anschutz, C. Glé, M. V. Commarieu, P. Lecroart, I. Auby, D. Maurer, and G. Abril. 2008. Role of the tidal pumping on nutrient cycling in a temperate lagoon (Arcachon Bay, France). *Mar. Chem.* 109: 98-114.
- Dedieu K., C. Rabouille, F. Gilbert, K. Soetaert, E. Metzger, C. Simonucci, D. Jézéquel, F. Prévot, P. Anschutz, S. Hulth, S. Ogier, V. Mesnage, 2007. Coupling of carbon, oxygen, and nitrogen cycles in sediments from a Mediterranean lagoon : a seasonal perspective. *Marine Ecology Progress Series*, 346, 45-59.
- Deflandre B., Duchêne J.C. 2010 PRO2FLUX: a software for profile quantification and diffusive O<sub>2</sub> flux calculations. *Environ Model Softw* 25: 1059–1061
- Delgard M.L., Deflandre B., Bernard G., Richard M., Kochoni E., Charbonnier C., Cesbron F., Metzger E., Gremare A., Anschutz P. 2016. Benthic oxygen exchange over a heterogeneous *Zostera noltei* meadow in a temperate coastal ecosystem, *Marine Ecology Progress Series*, 543, 55-71
- Etcheber, H., J.-C. Relexans, M. Beliard, O. Weber, R. Buscail, and S. Heussner. 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr.* 46: 2249–2288.
- Freeze, R. and J. Cherry 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc., p. 604.
- Glud N.R., Gundersen J.K., Røy H., Jørgensen B.B. 2003. Seasonal dynamics of benthic O<sub>2</sub> uptake in a semienclosed bay: importance of diffusion and faunal activity. *Limnol Oceanogr* 48: 1265–1276
- Glud, R. N. 2008. Oxygen dynamics of marine sediments. *Mar. Biol. Res.* 4:243–89
- Gunnarsson, I., et Arnorsson, S. 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in the range of 0° to 350°C at Psat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13), 2295–2307.
- Hall, P.O.J., et R. C. Aller, R.C. 1992. Rapid, small-volume, flow injection analysis for  $\Sigma\text{CO}_2$ , and  $\text{NH}_4^+$  in marine and freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1113–1119.
- Hyacinthe C., Anschutz P., Carbonel P., Jouanneau J.M., et Jorissen F.J. 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Geol.* 177, 111-128.
- Khalil K., Raimonet M., Laverman A.M., Yan C. et al., 2013. Spatial and temporal variability of sediment organic matter recycling in two temperate eutrophicated estuaries. *Aquat Geochem* 19: 517–542

- Kostka, J.E. et G.W. Luther III. 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 1701–1710.
- Madison, A.S., B. M. Tebo, and G. W. Luther. 2011. Simultaneous determination of soluble manganese(III), manganese(II) and total manganese in natural (pore)waters. *Talanta* 84: 374–381.
- Mouret A., C., Charbonnier, P. Lecroart, E. Metzger, H. Howa, B. Deflandre, L. Deirmendjian, and P. Anschutz. 2020. Biogeochemistry in an intertidal pocket beach. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 243: 106920. doi: 10.1016/j.ecss.2020.106920
- Murphy, J., and J. P. Riley. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analyt. Chem. Acta* 42: 31-36.
- Rabouille C., Denis L., Dedieu K., Stora G., Lansard B., Grenz C. 2003. Oxygen demand in coastal marine sediments: comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations. *J Exp Mar Biol Ecol* 285–286: 49–69
- Rigaud S., Radakovitch O., Couture R.M., Deflandre B., Cossa D., Garnier C., Garnier J.M. 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Appl Geochem* 31: 35–51
- Rodier, J. 1976. *L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, Dunod.
- Ruttenberg, K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1460-1482.
- Schnetger, B., et C. Lehnert. 2014. Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III)chloride as a reduction agent. *Mar. Chem.* 160: 91–98.
- Schulz, H.D. 2006. Chapter 3. Quantification of early diagenesis: Dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase, p. 75-124. In : H.D. Schulz, and M. Zabel [eds] *Marine Geochemistry*. Springer.
- Stookey, L. L. 1970. Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron. *Analyt. Chem. Acta* 42: 779-781.
- Strickland, J.D.H., and T. R. Parsons. 1972. *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada Bulletin 167.
- Urumović, K. and K. Urumović Sr. 2016. The referential grain size and effective porosity in the Kozeny–Carman model, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 20 : 1669–1680, <https://doi.org/10.5194/hess-20-1669-2016>.
- Viollier, E., P. W. Inglett, K. Hunter, A. N. Roychoudhury, P. Van Cappellen P. 2000. The ferrozine method revisited : Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Appl. Geochem.* 15: 785-790.

### Axe 3

- Barr, Neill; Kloeppel, Anne; Rees, T. A.V.; Scherer, Cordula; Taylor, Richard; Wenzel, Anja (2008) Wave surge increases growth and nutrient uptake in the green seaweed *Ulva pertusa* maintained at low bulk flow velocities. In : *Aquatic Biology - Aquat.Biol.*, vol. 3, p. 179–186. DOI: 10.3354/ab00079.
- Beer, Sven; Björk, Mats.; Beardall, John. (2014) *Photosynthesis in the marine environment*. Ames (Iowa) : Wiley Blackwell.
- Britz, Steven J.; Briggs, Winslow R. (1976) Circadian Rhythms of Chloroplast Orientation and Photosynthetic Capacity in *Ulva*. In : *Plant Physiology*, vol. 58, n° 1, p. 22. DOI: 10.1104/pp.58.1.22.
- Corzo, A.; Niell, F. X. (1992) Inorganic nitrogen metabolism in *Ulva rigida* illuminated with blue light. In : *Marine Biology*, vol. 112, n° 2, p. 223–228. DOI: 10.1007/BF00702465.

Dumas, A. (1826) *Annales de chimie* (33).

Esteves-Ferreira, Alberto A.; Inaba, Masami; Fort, Antoine; Araújo, Wagner L.; Sulpice, Ronan (2018) Nitrogen metabolism in cyanobacteria. Metabolic and molecular control, growth consequences and biotechnological applications. In : *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 44, n° 5, p. 541–560. DOI: 10.1080/1040841X.2018.1446902.

Flores-Molina, María R.; Thomas, Daniela; Lovazzano, Carlos; Núñez, Alejandra; Zapata, Javier; Kumar, Manoj et al. (2014) Desiccation stress in intertidal seaweeds. Effects on morphology, antioxidant responses and photosynthetic performance. In : *Aquatic Botany*, vol. 113, p. 90–99. DOI: 10.1016/j.aquabot.2013.11.004.

Fort, Antoine; Lebrault, Morgane; Allaire, Margot; Esteves-Ferreira, Alberto A.; McHale, Marcus; Lopez, Francesca et al. (2019) Extensive Variations in Diurnal Growth Patterns and Metabolism Among *Ulva* spp. Strains. In : *Plant Physiology*, vol. 180, n° 1, p. 109. DOI: 10.1104/pp.18.01513.

Gevaert, F.; Barr, N. G.; Rees, T. A. V. (2007) Diurnal cycle and kinetics of ammonium assimilation in the green alga *Ulva pertusa*. In : *Marine Biology*, vol. 151, n° 4, p. 1517–1524. DOI: 10.1007/s00227-006-0588-6.

Harris, Graham P. (1978) Photosynthesis, productivity and growth. The physiological ecology of phytoplankton. Stuttgart : E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (*Ergebnisse der Limnologie*, Heft 10).

Heber, Ulrich; Bilger, Wolfgang; Türk, Roman; Lange, Otto L. (2010) Photoprotection of reaction centres in photosynthetic organisms. Mechanisms of thermal energy dissipation in desiccated thalli of the lichen *Lobaria pulmonaria*. In : *New Phytologist*, vol. 185, n° 2, p. 459–470. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2009.03064.x.

Hoffmann, William A.; Poorter, Hendrik (2002) Avoiding bias in calculations of relative growth rate. In : *Annals of botany*, vol. 90, n° 1, p. 37–42. DOI: 10.1093/aob/mcf140.

Huber, Steven C.; Bachmann, Markus; Huber, Joan L. (1996) Post-translational regulation of nitrate reductase activity. A role for Ca<sup>2+</sup> and 14-3-3 proteins. In : *Trends in Plant Science*, vol. 1, n° 12, p. 432–438. DOI: 10.1016/S1360-1385(96)10046-7.

Kennison, Rachel L.; Kamer, Krista; Fong, Peggy (2011) Rapid nitrate uptake rates and large short-term storage capacities may explain why opportunistic green macroalgae dominate shallow eutrophic estuaries. In : *Journal of Phycology*, vol. 47, n° 3, p. 483–494. DOI: 10.1111/j.1529-8817.2011.00994.x.

Luning, Klaus (2001) Circadian growth in the *Porphyra umbilicalis* (Rhodophyta). Spectral sensitivity of the circadian system. In : *Journal of Phycology*, vol. 37, n° 1, p. 52–58. DOI: 10.1046/j.1529-8817.2001.037001052.x.

Lüning, Klaus (2005) Endogenous Rhythms and Daylength Effects in Macroalgal Development, p. 347–364.

Luo, Min Bo; Liu, Feng; Xu, Zhao Li (2012) Growth and nutrient uptake capacity of two co-occurring species, *Ulva prolifera* and *Ulva linza*. In : *Aquatic Botany*, vol. 100, p. 18–24. DOI: 10.1016/j.aquabot.2012.03.006.

McGlathery, Karen J.; Pedersen, Morten Foldager; Borum, Jens (1996) Changes in intracellular nitrogen pools and feed back controls on nitrogen uptake in *Chaetomorpha linum* (Chlorophyta) . In : *Journal of Phycology*, vol. 32, n° 3, p. 393–401. DOI: 10.1111/j.0022-3646.1996.00393.x.

Naldi, Mariachiara; Viaroli, Pierluigi (2002) Nitrate uptake and storage in the seaweed *Ulva rigida* C. Agardh in relation to nitrate availability and thallus nitrate content in a eutrophic coastal lagoon (Sacca di Goro, Po River Delta, Italy). In : *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 269, n° 1, p. 65–83. DOI: 10.1016/S0022-0981(01)00387-2.

- Nelson, David M.; Brand, Larry E. (1979) Cell division periodicity in 13 species of marine phytoplankton on a light-dark cycle. In : *Journal of Phycology*, vol. 15, n° 1, p. 67–75. DOI: 10.1111/j.1529-8817.1979.tb02964.x.
- Nishihara, Gregory; Terada, Ryuta; Noro, Tadahide (2005) Effect of temperature and irradiance on the uptake of ammonium and nitrate by *Laurencia brongniartii* (Rhodophyta, Ceramiales). In : *Journal of Applied Phycology*, vol. 17, p. 371–377. DOI: 10.1007/s10811-005-5519-2.
- Pandey, Vivek; Ranjan, Sanjay; Deeba, Farah; Pandey, Ashutosh K.; Singh, Ruchi; Shirke, Pramod A.; Pathre, Uday V. (2010) Desiccation-induced physiological and biochemical changes in resurrection plant, *Selaginella bryopteris*. In : *Journal of Plant Physiology*, vol. 167, n° 16, p. 1351–1359. DOI: 10.1016/j.jplph.2010.05.001.
- Pérez-Mayorga, D. M. (2011) Nitrogen uptake and growth by the opportunistic macroalga *Ulva lactuca* (Linnaeus) during the internal tide. In : *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 406, n° no. 1-2, pp. 108-115-2011 v.406 no.1-2. DOI: 10.1016/j.jembe.2011.05.028.
- Poppe, F.; Hanelt, D.; Wiencke, C. (2002) Changes in Ultrastructure, Photosynthetic Activity and Pigments in the Antarctic Red Alga *Palmaria decipiens* during Acclimation to UV Radiation. In : *Botanica Marina*, vol. 45, n° 3, p. 35. DOI: 10.1515/BOT.2002.024.
- Poppe, Frank; Schmidt, Ralf; Dieter, Hanelt; Wiencke, Christian (2003) Effects of UV radiation on the ultrastructure of several red algae. In : *Phycological Research*, vol. 51, p. 11–19. DOI: 10.1046/j.1440-1835.2003.00288.x.
- Raven, J. A. (1976) Transmembrane transport of inorganic phosphate and its implication in some diseases, 1976.
- Roleda, Michael Y.; Nyberg, Cecilia D.; Wulff, Angela (2012) UVR defense mechanisms in eurytopic and invasive *Gracilaria vermiculophylla* (Gracilariales, Rhodophyta). In : *Physiologia plantarum*, vol. 146, n° 2, p. 205–216. DOI: 10.1111/j.1399-3054.2012.01615.x.
- Runcie, John; Ritchie, Raymond J.; Larkum, Anthony (2003) Uptake kinetics and assimilation of inorganic nitrogen by *Catenella nipae* and *Ulva lactuca*. In : *Aquatic Botany - AQUAT BOT*, vol. 76, p. 155–174. DOI: 10.1016/S0304-3770(03)00037-8.
- Sournia, Alain (1974) Circadian Periodicities in Natural Populations of Marine Phytoplankton. In : Sir F. S. Russell et Maurice Yonge, coord.: *Advances in marine biology*, 12e tome. London, New York, San Francisco: Academic Press (*Advances in Marine Biology*), p. 325–389.
- Talarico, L.; Maranzana, G. (2000) Light and adaptive responses in red macroalgae. An overview Paper presented at the 2nd Online Conference for Photochemistry and Photobiology, <http://www.photobiology.com/photobiology99/index.htm>1. In : *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 56, n° 1, p. 1–11. DOI: 10.1016/S1011-1344(00)00046-4.
- Teichberg, Mirta; Heffner, Leanna; Fox, Sophia; Valiela, Ivan (2007) Nitrate reductase and glutamine synthetase activity, internal N pools, and growth of *Ulva lactuca*. Responses to long and short-term N supply. In : *Marine Biology*, vol. 151, p. 1249–1259. DOI: 10.1007/s00227-006-0561-4.
- Thomas, T. E.; Turpin, D. H. (1980) Desiccation enhanced nutrient uptake rates in the intertidal alga *Fucus distichus*. In : *Botanica Marina*, vol. 23, p. 479–481.
- Thomas, T. E.; Turpin, D. H.; Harrison, P. J. (1987) Desiccation enhanced nitrogen uptake rates in intertidal seaweeds. In : *Marine Biology*, vol. 94, n° 2, p. 293–298. DOI: 10.1007/BF00392943.
- Titlyanov, Edouard A.; Titlyanova, Tamara V.; Lüning, Klaus (1996) Diurnal and circadian periodicity of mitosis and growth in marine macroalgae. II. The green alga *Ulva pseudocurvata*. In : *European Journal of Phycology*, vol. 31, n° 2, p. 181–188. DOI: 10.1080/09670269600651361.

Tyler, A.C; McGlathery, K.J; Anderson, I.C (2001) Macroalgae Mediation of Dissolved Organic Nitrogen Fluxes in a Temperate Coastal Lagoon. In : *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 53, n° 2, p. 155–168. DOI: 10.1006/ecss.2001.0801.

Zou, D.-H; Gao, Kunshan (2002) Photosynthetic responses to inorganic carbon in *Ulva lactuca* under aquatic and aerial states. In : *Acta Botanica Sinica*, vol. 44, p. 1291–1296.

#### Axe 4

Cugier, P., Ménesguen, A., and Guillaud, J.F. 2005. Three-dimensional (3D) ecological modelling of the Bay of Seine (English Channel, France). *Journal of Sea Research* 54, 1, 104–124.

Lazure, P., and Dumas, F. 2008. An external–internal mode coupling for a 3D hydrodynamical model for applications at regional scale (MARS). *Advances in Water Resources* 31, 2, 233–250. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309170807001121>.

Ménesguen, A., Cugier, P., and Leblond, I. 2006. A new numerical technique for tracking chemical species in a multisource, coastal ecosystem applied to nitrogen causing *Ulva* blooms in the Bay of Brest (France). *Limnology and Oceanography* 51, 1, 591–601.

Perrot, T., Rossi, N., Ménesguen, A., and Dumas, F. 2014. Modelling green macroalgal blooms on the coasts of Brittany, France to enhance water quality management. *Journal of Marine Systems* 132, 38–53.