



Modélisation des cycles de l'azote et du phosphore dans les sédiments d'une lagune soumise à une exploitation conchylicole

Modèle
Phosphore
Azote
Sédiment
Ecosystème conchylicole

Modelling
Phosphorus
Nitrogen
Sediment
Shellfish ecosystem

Annie CHAPELLE ^a, Valérie MESNAGE ^b, Nabila MAZOUNI ^c,
Jean-Marc DESLOUS-PAOLI ^c, Bernadette PICOT ^b

^a IFREMER, Direction de l'Environnement et du Littoral, B.P. 70, 29280
Plouzané, France.

^b Département Sciences de l'Environnement et Santé Publique, Faculté de
Pharmacie, avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier Cedex, France.

^c IFREMER, Direction de l'Environnement et du Littoral, 1, rue Jean Vilar,
34200 Sète, France.

Reçu le 18/04/94, révisé le 3/11/94, accepté le 8/11/94.

RÉSUMÉ

Une simulation des échanges d'azote et de phosphore à l'interface eau-sédiment a été réalisée afin de mieux comprendre le fonctionnement d'une lagune eutrophe peu profonde (Thau, France). L'étude se base à la fois sur des mesures *in situ* des différentes formes de phosphore et d'azote et des flux à l'interface eau-sédiment, et sur un modèle des processus affectant l'azote (N) et le phosphore (P) dans le sédiment. La comparaison des simulations obtenues au cours de deux saisons, hiver et été, au niveau de la zone conchylicole avec les mesures réalisées *in situ* a mis en évidence la nécessité de connaître les différents stocks de N et P dans le sédiment et notamment leur fraction biodisponible (facilement libérable) pour quantifier les flux benthiques de sels nutritifs. L'oxygène et la température sont aussi apparus comme des facteurs primordiaux dans le contrôle des processus. Enfin, la confrontation du modèle avec les mesures a permis, en retour, de dégager les limites du modèle. En effet, celui-ci n'est validé que pour des conditions particulières du milieu et pour une échelle de simulation réduite (mois). De plus, le modèle présenté ne prend en compte qu'une partie des processus chimiques et ne considère pas l'activité biologique des sédiments. Ainsi, pour simuler les échanges d'azote et de phosphore à l'interface eau-sédiment, à une échelle annuelle ou pluriannuelle, ce modèle devra être complété.

ABSTRACT

Modelling phosphorus and nitrogen cycling in the sediment of a Mediterranean shellfish lagoon

A simulation of nitrogen and phosphorus exchanges for the sediment-water interface is presented. The aim of the study is to understand the dynamic behaviour of an eutrophic coastal lagoon (Thau, France). *In situ* experiments were performed to estimate the different pools of nitrogen and phosphorus in the water column and in the sediment. The diffusive fluxes between them were also estimated. A numerical model, simulating nitrogen and phosphorus cycles, was developed and calibrated with data recorded at two seasons (winter and summer).

This study leads to the conclusion that it is necessary to know the different pools of nitrogen and phosphorus in order to estimate which fraction is bioavailable

and the rate of nutrient exchange between sediment and water. It has been shown that temperature and oxygen concentration and redox potential at the interface are also important controlling factors in nutrient cycling. Finally, comparison with *in situ* data has pointed out the limits of the model for some of the ecosystem features. The simulations are reliable only for limited conditions of pH and oxygen and on a monthly scale. To predict nitrogen and phosphorus exchanges in the sediment-water interface for an annual time scale of simulation, the model must consider the biological activities of the sediment and also include the refractory pools of nitrogen and phosphorus.

Oceanologica Acta, 1994, 17, 6, 609-620.

INTRODUCTION

Le littoral du Languedoc-Roussillon est bordé de lagunes de faible profondeur qui constituent un milieu de transition entre le continent et la mer. Les communications avec la mer se limitent à des canaux étroits qui réduisent la circulation des eaux à l'intérieur des lagunes. Ces milieux sont confinés et donc plus sensibles aux pollutions urbaines et agricoles venant du bassin versant. Les apports exogènes en azote et en phosphore, nécessaires au développement des organismes vivants, peuvent devenir néfastes lorsqu'ils sont en excès. Ils sont alors responsables de proliférations d'algues planctoniques ou d'algues vertes (ulves). En été, les températures élevées de ces milieux (25 °C à 30 °C) accélèrent la décomposition de la matière organique produite *in situ* et contribuent à un déficit chronique en oxygène des lagunes. Celles-ci présentent alors toutes les caractéristiques de l'eutrophisation.

Dans le cas de la lagune de Thau (fig. 1), 1/5 de sa superficie est occupée par des élevages d'huîtres. L'ostréiculture dans le bassin de Thau est pratiquée selon une technique originale de fixation des naissains d'huîtres sur des cordes suspendues à des supports métalliques appelés "tables". La présence de ces élevages modifie la circulation des masses d'eau et réduit fortement les courants (Grenz, 1989). Les huîtres, du fait de leur métabolisme de biodéposition, augmentent la sédimentation naturelle d'un facteur 2 à 4 (Grenz, 1989). Cet enrichissement du sédiment en matière organique entraîne périodiquement cette lagune vers des crises anoxiques.

Le sédiment enrichi en matière organique peut se comporter comme réservoir de phosphore, (en fixant les phosphates) et d'azote sous forme organique, ou comme source en libérant les phosphates sous certaines conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction. Les sels nutritifs relargués deviennent alors un bon appoint pour la croissance des algues. Le sédiment apparaît donc comme un maillon essentiel du fonctionnement de cet écosystème aquatique peu profond. Son étude est nécessaire pour reconnaître la dynamique d'échange des nutriments à l'interface eau-sédiment. Cependant, cette étude ne doit pas se limiter à des mesures ponctuelles du relargage à l'interface eau-sédiment, mais doit englober l'analyse des mécanismes physico-chimiques des cycles de l'azote et du phosphore dans le sédiment.

La lagune de Thau a fait l'objet d'une étude saisonnière des stocks de phosphore et d'azote dans le sédiment ainsi que des flux à l'interface eau-sédiment dans le cadre du Programme National d'Océanographie Cotière (PNOC Oxythau). Parallèlement aux mesures sur le terrain, un

modèle des cycles de l'azote, du phosphore et de l'oxygène a été élaboré dans le sédiment et à l'interface eau-sédiment (Chapelle, 1994). Cet article a pour but de présenter les résultats de deux simulations saisonnières des échanges eau-sédiment au niveau des tables conchylicoles. Le modèle est utilisé comme outil d'analyse des données existantes. Il sert aussi à évaluer les processus non mesurés dans le système. Enfin, la comparaison modèle-mesures *in situ* permet, en retour, de souligner les points irréalistes du modèle.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le site

L'étude est réalisée dans la zone conchylicole B à une station située sous les tables d'élevage (fig. 1). La profondeur est de 5 m. Le suivi est réalisé à deux saisons, été (juillet 1991) et hiver (janvier 1992).

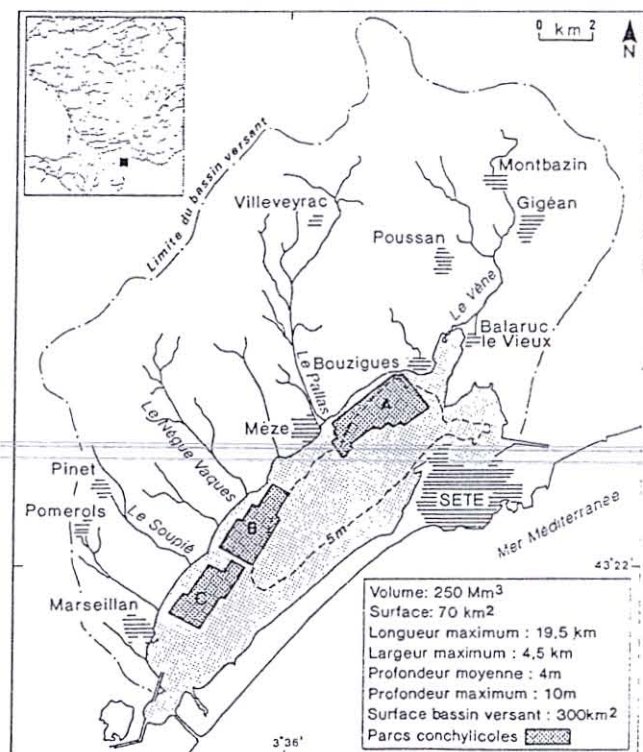


Figure 1.

Localisation de la lagune de Thau.

Localization of the study site: the lagoon of Thau.

Principe de la modélisation

Pour simuler les échanges eau-sédiment au niveau de la zone conchylicole de l'étang, il n'est pas nécessaire de considérer la totalité de l'étang. L'étude portant sur les flux verticaux entre la colonne d'eau et le sédiment, les flux horizontaux dans l'eau ne sont pas pris en compte. Cette simplification est justifiée car les courants horizontaux sont fortement atténués par la structure des tables à huîtres (Grenz, 1989). Le cadre physique du modèle est donc une colonne d'eau isolée, de 5 m de profondeur avec 10 cm d'épaisseur de sédiment, partie du dépôt impliquée dans les échanges avec la colonne d'eau. L'hétérogénéité verticale du sédiment est représentée en distinguant trois couches, 0-1 cm, 1-2 cm et 2-10 cm. Ce découpage permet de séparer les deux premiers centimètres, où les variations d'oxygène.

d'azote et de phosphore sont les plus importantes, du sédiment plus profond (2-10 cm) qui est toujours anoxique et présente une plus grande homogénéité. Ce choix a été testé au préalable (Chapelle, 1994). De même, la colonne d'eau est scindée en cinq couches d'un mètre d'épaisseur afin d'individualiser une couche d'eau de fond où s'effectuent les échanges avec le sédiment.

Les variables choisies correspondent aux principales étapes des cycles de l'azote et du phosphore, depuis la sédimentation de la matière organique dans l'eau jusqu'au relargage des sels nutritifs par le sédiment (fig. 2). Dans l'eau, seules les phases organiques particulières et minérales dissoutes sont modélisées. Dans le sédiment, le phosphore est sous forme particulière et dissoute, la fraction particulière pouvant être de nature organique ou inorganique (P lié au fer

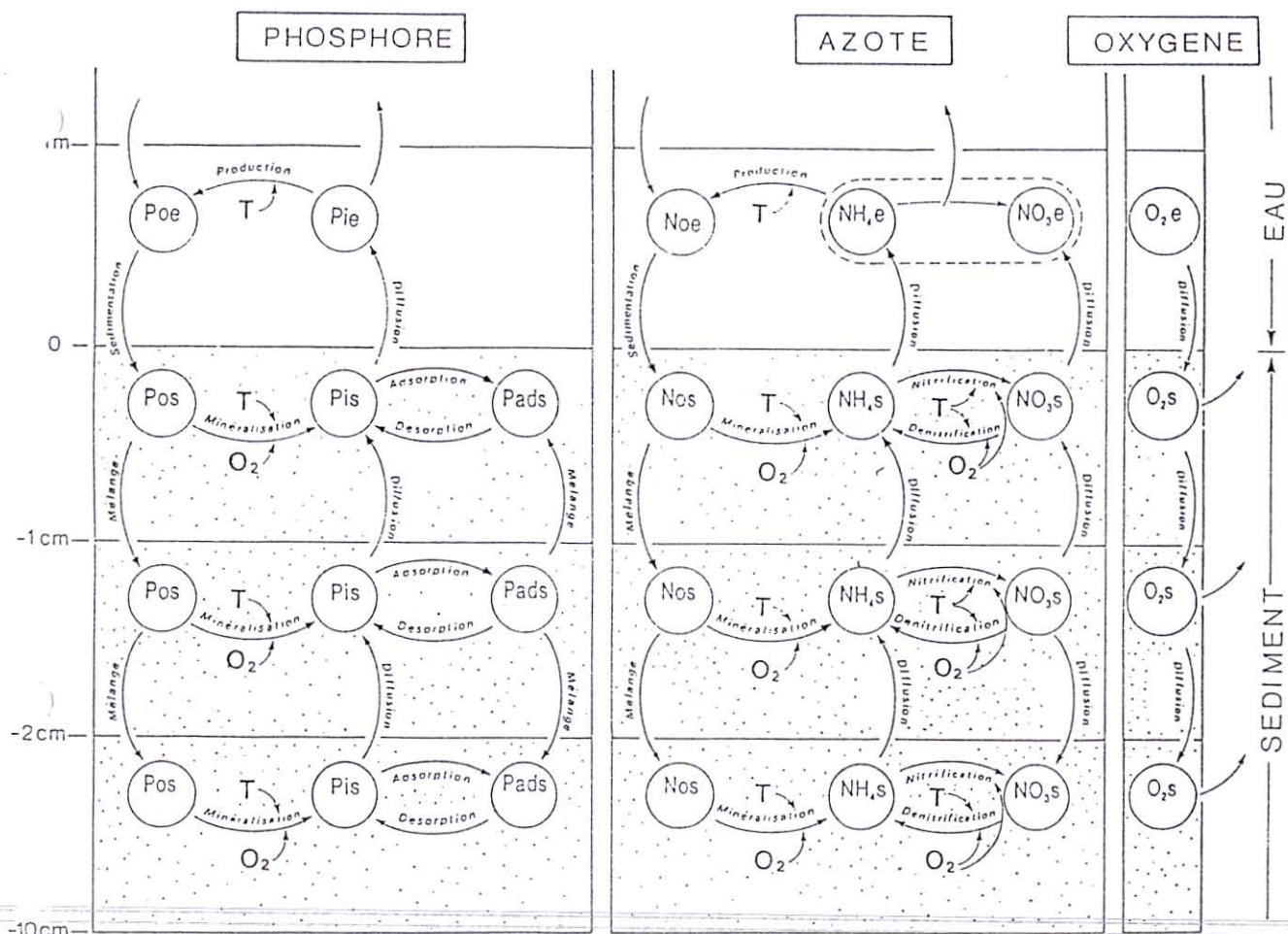


Figure 2

Schéma conceptuel du modèle.

- Poe: Phosphore organique dans l'eau
- Pis: Phosphates dissous dans l'eau interstitielle
- Noe: Azote organique dans l'eau
- Nos: Azote organique dans le sédiment
- O_{2s}: Oxygène dans le sédiment

- Pie: Phosphore inorganique dans l'eau
- Pads: Phosphore adsorbé
- NH_{4e}: Ammonium dans l'eau
- NO_{3s}: Nitrates et nitrites dans l'eau interstitielle
- O_{2e}: Oxygène dans l'eau

- Pos: Phosphore organique dans le sédiment
- NO_{3e}: Nitrates et nitrites dans l'eau
- NH_{4s}: Ammonium dans l'eau interstitielle

Conceptual diagram of the model.

- Poe: Organic phosphorus in the water
- Pis: Dissolved phosphorus in the pore water
- Noe: Organic nitrogen in the water
- Nos: Organic nitrogen in the sediment
- O_{2s}: Oxygen in the sediment

- Pie: Inorganic phosphorus in the water
- Pads: Adsorbed phosphorus
- NH_{4e}: Ammonium in the pore water
- NO_{3s}: Nitrates et nitrites in the pore water
- O_{2e}: Oxygen in the water

- Pos: Organic phosphorus in the sediment
- NO_{3e}: Nitrates and nitrites in the water
- NH_{4s}: Inorganic nitrogen in the water

et au calcium). Les variables choisies dans le modèle sont, pour le phosphore organique, la fraction biodégradable (variable Pos, Acid Soluble Organic Phosphate, Golterman et Booman, 1988), et pour le phosphore inorganique, la fraction la plus sensible aux variations du potentiel redox, les phosphates liés au fer (variable Pads, FeOOH-P, Golterman et Booman, 1988). La fraction dissoute inorganique correspondant aux orthophosphates de l'eau interstitielle,

est également modélisée (variable Pis). Pour l'azote dans les sédiments, on distingue la fraction organique particulaire biodégradable (variable Nos), l'ammonium (variable NH₄s) et l'ensemble nitrate-nitrite (variable NO₃s). Les processus reliant les variables entre elles sont représentés sur la figure 2 et dans les tableaux 1, 2 et 3. Une présentation détaillée du modèle est faite dans Chapelle (1994). La température et l'oxygène contrôlent certains processus. Les

Tableau 1

Paramètre dans le modèle.

Description of the parameter included in the model.

PARAMETER	DEFINITION	VALEUR
v	Vitesse de sédimentation de la matière organique (m.d ⁻¹)	0,5
k _T	Taux d'augmentation avec la température (°C ⁻¹)	0,07
minP _s	Taux de minéralisation benthique du P organique à 0°C (d ⁻¹)	0,005
P _{max}	Capacité maximale d'adsorption de P par le sédiment (μg.g ⁻¹)	685
k _a	Taux d'adsorption en conditions oxiques (d ⁻¹)	200
k' _a	Taux d'adsorption en conditions anoxiques (d ⁻¹)	40
k _d	Taux de désorption (μg.g ⁻¹ .d ⁻¹)	80
minN _s	Taux de minéralisation benthique de N organique à 0°C (d ⁻¹)	0,005
k _{nit}	Taux de nitrification à 0°C (d ⁻¹)	0,2
k _{denit}	Taux de dénitrification à 0°C (d ⁻¹)	0,3
a _{denit}	% of N dénitrifié en N ₂	0
K _{O2min}	Coef. de 1/2 saturation pour la limitation en O ₂ de la minéralisation (g.m ⁻³)	0,5
K _{O2nit}	Coef. de 1/2 saturation pour la limitation en O ₂ de la nitrification (g.m ⁻³)	4
K _{O2denit}	Coef. de 1/2 saturation pour la limitation en O ₂ de la dénitrification (g.m ⁻³)	2
r _{1O2}	Ratio d'O ₂ consommé pour N minéralisé (g.mmol ⁻¹)	0,212
r _{2O2}	Ratio d'O ₂ consommé pour N nitrifié (g.mmol ⁻¹)	0,064
O ₂ seuil	Valeur seuil pour l'apparition de conditions anoxiques (g.m ⁻³)	0,2
Oapports	Apports d'oxygène dans l'eau (g.m ⁻³ .d ⁻¹) hiver/été	0,13/0,229
k _{prod}	Taux de production de P organique dans l'eau à 0°C (d ⁻¹)	0,2
k _{prodNO3}	Taux de production de NO ₃ dans l'eau à 0°C (d ⁻¹)	0,3
k _{prodNorg}	Taux de production de N organique dans l'eau à 0°C (d ⁻¹)	0,2
voleau	Volume d'une boîte d'eau (m ³)	1,0
volinterst	Volume d'eau interstitielle dans une couche de sédiment (m ³):	
	0-1 cm	0,008
	1-2 cm	0,008
	2-10 cm	0,064
volpart	Volume de particules dans une couche de sédiment (m ³):	
	0-1 cm	0,002
	1-2 cm	0,002
	2-10 cm	0,016
α	Porosité (volume d'eau interstitielle / volume de sédiment)	0,8
D	Coef. de diffusion pour les variables de l'eau (m ² .s ⁻¹)	10 ⁻⁵
D _{sd}	Coef. de diffusion pour les variables dissoutes dans le sédiment (m ² .s ⁻¹):	
	0-1 cm	2 10 ⁻⁷
	1-2 cm	5 10 ⁻⁸
	2-10 cm	5 10 ⁻⁸
D _{sO2}	Coef. de diffusion pour l'oxygène dans le sédiment (m ² .s ⁻¹):	
	0-1 cm	10 ⁻⁶
	1-2 cm	2,5 10 ⁻⁸
	2-10 cm	2,5 10 ⁻⁸
D _{sp}	Coef. de diffusion pour les variables particulières du sédiment (m ² .s ⁻¹):	
	0-1 cm	2 10 ⁻⁹
	1-2 cm	0,5. 10 ⁻¹⁰
	2-10 cm	0,5 10 ⁻¹⁰

$$\begin{aligned} \frac{dP_{oe}}{dt} &= -P_{sedim} + P_{produc} \\ \frac{dP_{os}}{dt} &= P_{sedim} \times \frac{voleau}{volpart} - P_{minben} \\ \frac{dP_{is}}{dt} &= -P_{adsorp} + P_{desorp} - \frac{P_{diffus}}{volinterst} + P_{minben} \times \frac{volpart}{volinterst} \\ \frac{dP_{ads}}{dt} &= (P_{adsorp} - P_{desorp}) \times \frac{volinterst}{volpart} \\ \frac{dP_{je}}{dt} &= \frac{P_{diffus}}{voleau} - P_{produc} \\ \frac{dN_{oe}}{dt} &= -N_{sedim} + N_{orgprod} \\ \frac{dN_{os}}{dt} &= N_{sedim} \times \frac{voleau}{volpart} - N_{minben} \\ \frac{dNH_{4s}}{dt} &= ((1 - denit) \times N_{denit} - N_{nitrif} - \frac{NH_4 \text{ diffus}}{volinterst}) + N_{minben} \times \frac{volpart}{volinterst} \\ \frac{dNO_{3s}}{dt} &= + N_{nitrif} - N_{denit} - \frac{NO_3 \text{ diffus}}{volinterst} \\ \frac{dNH_{4e}}{dt} &= \frac{NH_4 \text{ diffus}}{voleau} - NO_3 \text{ prod} \\ \frac{dNO_{3e}}{dt} &= \frac{NO_3 \text{ diffus}}{voleau} - N_{orgprod} + NO_3 \text{ prod} \\ \frac{dO_{2e}}{dt} &= \frac{O_{diffus}}{voleau} + O_{apports} \\ \frac{dO_{2s}}{dt} &= -O_{consom} - \frac{O_{diffus}}{volinterst} \end{aligned}$$

Tableau 2

Système d'équations différentielles.
Differential equations used in the model.

variations de l'oxygène sont simulées, en prenant en considération la consommation par minéralisation benthique et par nitrification.

Le modèle se limitant aux processus benthiques, les variations saisonnières dans la colonne d'eau ne sont pas modélisées. Il n'est donc pas possible de réaliser une simulation annuelle en relation avec l'évolution des variables dans l'eau. En revanche, les résultats du modèle sont comparés aux mesures faites à des saisons différentes, hiver et été, en reproduisant une situation ponctuelle caractéristique de conditions moyennes pour la saison choisie. Pour cela, le modèle doit aboutir à un équilibre. Les hypothèses suivantes sont alors faites :

- la température est constante, avec une valeur moyenne de 5 °C en hiver et de 25 °C l'été.

- il n'y a ni perte ni gain de matière durant le temps de simulation. Ainsi, les fractions résiduelles ne sont pas simulées et l'on considère que la dénitrification produit exclusivement de l'ammonium (pas de perte sous forme d'azote gazeux).

- la concentration d'oxygène est maintenue constante en équilibrant les pertes (par consommation benthique) par des apports journaliers dans la colonne d'eau. Ces apports sont de 0,229 mmol.m⁻³ en été et de seulement 0,13 mmol.m⁻³ en hiver puisque les phénomènes de consommation d'oxygène (reminéralisation bactérienne et activité chimique) sont minimum à cette saison.

Les conditions initiales correspondent aux valeurs mesurées *in situ* à chaque saison. Les équations différentielles du modèle sont intégrées au cours du temps par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4. Lorsque le modèle atteint l'état

d'équilibre, les concentrations simulées sont comparées aux mesures de stocks et les processus aux mesures de flux.

Techniques de mesures *in situ*

Fractionnement du phosphore

La mesure des différentes formes du phosphore dans le sédiment a été réalisée suivant une méthode chimique de fractionnement (Golterman et Booman, 1988) dont le principe est d'extraire successivement les phosphates liés au fer et au calcium, puis à la matière organique. Le fractionnement chimique a été effectué sur des sédiments prélevés aux profondeurs 0-5 cm et 5-10 cm.

Eau interstitielle

Le prélèvement de l'eau interstitielle a été effectué selon deux approches différentes. La première consiste à implanter des dispositifs de prélèvement (membranes de diffusion) directement dans le sédiment (Hesslein, 1976). La seconde méthode consiste à prélever le sédiment par carottage, puis à extraire par centrifugation le contenu en eau interstitielle de chacune des tranches de sédiment. La centrifugation a été effectuée à 4000 tr/min pendant 15 minutes à 11 °C. Sur les échantillons d'eau interstitielle, les concentrations ont été dosées, à l'aide d'un auto-analyseur, pour les phosphates selon la norme AFNOR (1982), pour l'ammonium selon la norme AFNOR (1975) et pour l'ensemble nitrates et nitrites selon la méthode de Tréguer et Le Corre (1975).

Tableau 3

Processus du modèle.

Equations of the processes in the model for nitrogen, phosphorus and oxygen cycles.

Processus du cycle du phosphore	Processus du cycle de l'azote
$P_{sedim} = \frac{V}{h} \times P_{oe}$	$N_{sedim} = \frac{V}{h} \times N_{ow}$
$P_{minben} = \min P_S \times e^{k_T \cdot T} \times P_{OS} \times \frac{O_2}{O_2 + K_{minO_2}}$	$N_{minben} = \min N_S \times e^{k_T \cdot T} \times N_{OS} \times \frac{O_2}{O_2 + K_{minO_2}}$
$P_{adsorp} = k_a \times \left(1 - \frac{P_{ads}}{P_{max}}\right) \times P_{Is} \text{ (oxie)}$	$N_{nitrif} = k_{nit} \times NH_{4s} \times e^{k_T \cdot T} \times \frac{O_2}{O_2 + K_{nitO_2}}$
$P_{desorp} = k_d \times \frac{P_{ads}}{P_{max}}$	$N_{denit} = k_{denit} \times e^{k_T \cdot T} \times NO_{3s} \times \left(1 - \frac{O_2}{O_2 + K_{denitO_2}}\right)$
$P_{adsorp} = k'_a \times \left(1 - \frac{P_{ads}}{P_{max}}\right) \times P_{Is} \text{ (anoxie)}$	$NH_4diffus = D_{sd} \times \frac{A}{z} \times (NH_{4s} - NH_{4e}) \times \alpha$
$P_{diffus} = D_{sd} \times \frac{A}{z} \times (P_{Is} - P_{ie}) \times a$	$NO_3diffus = D_{sd} \times \frac{A}{z} \times (NO_{3s} - NO_{3e}) \times \alpha$
$P_{produc} = k_{prod} \times e^{k_T \cdot T} \times P_{ie}$	$NO_3prod = k_{prodno3} \times e^{k_T \cdot T} \times NH_{4e}$
	$Norgprod = k_{prodnorg} \times e^{k_T \cdot T} \times NO_{3e}$
Processus du cycle de l'oxygène	
$O_{consom} = r_{1O_2} \times N_{minben} \times (\text{volpart} / \text{volinterst}) + r_{2O_2} \times N_{nitrif}$	
$O_{diffus} = D_{sO_2} \times \frac{A}{z} \times (O_{2s} - O_{2e}) \times \alpha$	

Cloches benthiques

Les expériences sont menées *in situ* en utilisant la méthode des cloches benthiques (Hopkinson, 1985 ; Grenz *et al.*, 1992 ; Barranguet *et al.*, 1993). Pour chaque station, 4 à 6 anneaux de PVC sont délicatement enfoncés dans les sédiments, en plongée, sur lesquels on appose des demi-sphères transparentes de métacrylate. Le volume total des cloches est de 17 litres; elles couvrent une surface de 0,114 m². Dans chaque cloche un agitateur magnétique fonctionne pour éviter la stratification de l'eau et permettre le suivi en continu des teneurs en oxygène dissous et en nutriments. L'oxygène est mesuré par des sondes YSI 58 reliées à un enregistreur. Pour les nutriments, des prélèvements en plongée sont effectués toutes les 30 minutes pendant 1 à 4 heures selon les saisons. L'eau est filtrée sur filtre Whatman GF/C, l'échantillon réservé à l'ammonium est fixé directement à bord avec les deux réactifs selon la méthode de Aminot (1984). L'eau destinée à l'analyse des autres sels est conservée au froid dans une glacière, puis congelée à l'arrivée au laboratoire. Le dosage de l'ammonium est effectué le lendemain au spectrophotomètre en cuve de 5 cm. L'eau des sels nutritifs est décongelée et le dosage est réalisé avec un auto-analyseur (Evolution 2) selon les méthodes de Tréguier et Le Corre (1975).

Le calcul des flux est effectué pour chaque élément et pour chaque cloche par régression linéaire. Ainsi, on considère un flux moyen par station et par campagne avec son écart-type. Les valeurs positives des flux indiquent une production vers le milieu extérieur et les valeurs négatives

une consommation. Les valeurs initiales dans les cloches caractérisent l'eau surnageante.

Pièges à sédiment

Des pièges à sédiment séquentiels ont été posés sur le sédiment sous les tables conchylicoles pendant une semaine. La matière particulaire sédimentée est recueillie sur des filtres Whatman GF/C préalablement calcinés (2 heures à 400 °C). Les teneurs en matière organique particulaire sont mesurées par perte au feu (Aminot, 1984). Pour chaque saison, un flux de sédimentation moyen en g.m⁻².j⁻¹ est estimé. Si l'on considère que la matière organique est essentiellement composée de biodépôt, alors la fraction d'azote mesurée dans les biodépôts par Smaal et Prins (1993) peut être utilisée, soit 7 mg de N pour 1 g de biodépôt. Considérant un rapport molaire N/P de 7 en moyenne dans les biodépôts (Smaal et Prins, 1993), les valeurs de flux de sédimentation en azote et en phosphore sont calculés.

RÉSULTATS

Les résultats des simulations réalisées aux deux saisons choisies sont présentés dans les tableaux 4, 5 et 6. Dans le tableau 4 figurent les variables simulées dans l'eau de fond et dans les trois couches de sédiment, ainsi que les mesures *in situ* correspondantes. Dans le tableau 5 les flux simulés à l'interface sont comparés à ceux mesurés par la technique des cloches benthiques ainsi que par sédimentation

(pièges). Enfin, le tableau 6 présente les mesures des processus dans le sédiment simulés par le modèle, mais non mesurés *in situ*.

Comparaison des variables modélisées et des mesures aux deux saisons

Variable phosphore particulaire organique (P_{os})

En été, les valeurs de phosphore organique simulées sont comparables à celles mesurées dans le sédiment par fraction-

nement chimique (Golterman et Booman, 1988). Les mesures réalisées *in situ* ne montrent pas de différence saisonnière pour le phosphore organique contrairement au modèle. En effet, la simulation du stock de phosphore organique est variable en fonction de la saison et de la profondeur. Le modèle simulant un taux de minéralisation variable avec la température, donne les plus faibles valeurs en hiver (plus faibles températures). Il montre également une diminution des concentrations avec la profondeur dans le dépôt car il prend en compte les apports de matière organique en surface qui sont minéralisés au fur et à mesure de l'enfouissement.

Tableau 4

Comparaison des variables simulées et mesurées aux deux saisons.

Comparisons between simulated variables and in situ measurements in summer and winter.

(1) : hydrologie à 4 m de profondeur (Landrein. Souchu)

(2) : mesures dans les cloches benthiques (Mazouni, Deslous-Paoli)

(3) : fractionnement du phosphore (Mesnage. Picot)

(4) : carottage puis centrifugation (Juge)

(5) : membranes de diffusion (Mesnage. Picot)

(6) : (6% minimum - 16% maximum)

VARIABLES		ETE		HIVER	
eau	(4 - 5 m)	Modèle	Mesures	Modèle	Mesures
P_{oe}	(mmol.m ⁻³)	0,97		0,743	
P_{ie}	(mmol.m ⁻³)	0,21	0,5 - 1,4 (1) 1,23 - 1,75 (2)	0,44	0,05 - 0,6 (1) 0,41 (2)
N_{oe}	(mmol.m ⁻³)	13,0		9,3	
NH_{4e}	(mmol.m ⁻³)	1,75	0,06 - 2,1 (1) 0,66 - 2,0 (2)	3,2	0,3 - 0,9 (1) 1,1 - 1,5 (2)
NO_{3e}	(mmol.m ⁻³)	1,6	0,16 - 3,0 (1) 0,7 - 1,85 (2)	3,47	0,3 - 1,1 (1) 0,13 - 0,22 (2)
O_{2e}	(g.m ⁻³)	4,8	4,3 - 5,7 (2)	8,4	11,43 (2)
sédiment					
P_{os}	0-1 cm	33	0 - 5 cm : 21 (3)	52	0 - 5 cm : 21 (3)
	1-2 cm	26		34	
	2-10 cm	22	5 - 10 cm : 25	23	5 - 10 cm : 22
P_{ads}	0-1 cm	127	0 - 5 cm : 220 (3)	125	0 - 5 cm : 110 (3)
	1-2 cm	65		110	
	2-10 cm	60	5 - 10 cm : 60	65	5 - 10 cm : 77
P_{is}	0-1 cm	3,7	27 - 83 / 2,5 (4) / (5)	2,8	1 - 2 / 4 (4) / (5)
	1-2 cm	10,8	19 - 40 / 6 - 15 (4) / (5)	3,5	4 - 6 / 1 (4) / (5)
	2-10 cm	11,3	8 - 10 / 15 (4) / (5)	12,5	6 - 10 / 15 (4) / (5)
N_{os}	0-1 cm	200	1900 - 2500 (114 - (6)	310	6500 (390 - 1040) (6)
	1-2 cm	150	400)	220	2700 - 4500 (162 -
	2-10 cm	100	1400 - 2000 (84 - 320) 400 - 600 (24 - 96)	200	720) 1500 - 6500 (90 - 1040)
NH_{4s}	0-1 cm	47,5	267 - 537 / 40 (4) / (5)	35,2	33 - 40 / 100 (4) / (5)
	1-2 cm	57,0	412 - 495 / 60 (4) / (5)	54,2	55 - 58 / 120 (4) / (5)
	2-8 cm	58,0	119 - 258 / 80 (4) / (5)	62,0	51 - 61 / 150 (4) / (5)
NO_{3s}	0-1 cm	1,1	0,3 - 0,7 (4)	1,95	0,25 - 0,6 (4)
	1-2 cm	0,9	0,3 - 0,6	1,85	0,2 - 0,3
	2-8 cm	0,1	0,2 - 0,4	0,7	0,2 - 0,55
O_{2s}	0-1 cm	0,75		3,6	
	1-2 cm	0,05		0,6	
	2-8 cm	0,0		0,0	

Tableau 5

Comparaison des flux à l'interface eau-sédiment.

Comparisons between simulated variables and in situ measurements in summer and winter.

FLUX A L'INTERFACE	ETE		HIVER	
	Modèle	Référence (1)	Modèle	Référence (1)
PO_4 (mmol.m ⁻² .j ⁻¹)	0,48	1,28 / 0,49	0,38	-0,08 / 0,06
NH_4 (mmol.m ⁻² .j ⁻¹)	6,37	4,22 / 1,23	4,60	0,78 / 0,47
NO_3+NO_2 (mmol.m ⁻² .j ⁻¹)	0,05	0,42 / 0,28	0,03	-0,2 / 0,15
O_2 (g.m ⁻² .j ⁻¹)	-1,37	-3,76 / 1,22	-0,98	-0,89 / 0,09
SEDIMENTATION	Modèle	Référence (2)	Modèle	Référence (2)
P_{org} (mmol.m ⁻² .j ⁻¹)	0,48	0,54	0,37	0,30
N_{org} (mmol.m ⁻² .j ⁻¹)	6,43	3,79	4,63	2,11

(1) Mesures par cloches benthiques. moyenne/écart-type (Mazouni, Deslous-Paoli)

(2) Pièges à sédiment, moyenne (Pichot)

(1) *Benthic bell jars, average, standard deviation (Mazouni, Deslous-Paoli)*(2) *Sediment traps, average (Pichot)**Variable phosphore adsorbé (Pads)*

En hiver, le modèle montre une bonne correspondance entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées suivant la méthode de fractionnement (P lié au fer. Golterman et Booman, 1988). En été les valeurs simulées sont peu différentes de celles de l'hiver pour les couches 0-1 cm et 2-10 cm. Dans le modèle, l'anoxie contrôle la libération du phosphore adsorbé, ce qui explique qu'en été la couche intermédiaire, 1-2 cm. présente des concentrations de P adsorbé inférieures à celles de l'hiver. Le modèle ne reproduit donc pas l'augmentation de P adsorbé en surface en été, mise en évidence dans les mesures.

Variable phosphates dissous dans l'eau interstitielle (Pis)

Le modèle est comparé aux valeurs obtenues par la méthode des membranes de diffusion. La concordance entre les phosphates simulés et les phosphates mesurés est satisfaisante. La concentration en phosphates est plus forte dans la couche profonde du sédiment, car le modèle simule la libération du P adsorbé en condition anoxique. Il n'apparaît pas de différence significative des stocks entre l'été et l'hiver, ni dans le modèle ni dans les mesures, ce qui ne permet toutefois pas de conclure que la dynamique est semblable. Une analyse des flux à l'interface viendra compléter ces observations. En été, les mesures obtenues par carottage puis centrifugation sont divergentes de celles obtenues par les membranes de diffusion. Ceci soulève la difficulté du choix d'une méthode fiable pour échantillonner l'eau interstitielle, c'est-à-dire, une méthode représentative des concentrations réelles en éléments dissous (Mesnage *et al.*, 1993).

Variable azote particulaire organique (Nos)

Les valeurs simulées d'azote organique sont largement inférieures aux mesures d'azote total. Bien que l'azote total corresponde dans sa majorité à l'azote organique (l'ammonium adsorbé étant négligeable), les mesures obtenues après

forte minéralisation acide ne permettent pas d'estimer la partie biodégradable dans les conditions naturelles. Par contre, pour le phosphore, le fractionnement a permis d'identifier ces deux fractions car leurs vitesses de minéralisation sont différentes. En l'absence d'informations semblables pour l'azote, on considère que l'azote biodégradable représente la même fraction, soit 6 à 16 % du total. Ce calcul permet de rendre comparables les données mesurées et les valeurs simulées. L'azote organique simulé présente une augmentation en hiver, comme le phosphore organique biodégradable, ce qui est vérifié par les mesures d'azote total. Le modèle met en évidence, comme pour le phosphore, une diminution des concentrations avec la profondeur.

Variable ammonium dissous dans l'eau interstitielle (NH_{4s})

Quelle que soit la saison, les valeurs simulées sont comparables aux valeurs mesurées par la technique des membranes de diffusion. Par contre, les valeurs mesurées par centrifugation divergent fortement des valeurs modélisées. Les concentrations d'ammonium sont élevées et plus fortes en profondeur où il n'y a plus de nitrification, le sédiment étant totalement anoxique.

Variable nitrates / nitrites dans l'eau interstitielle (NO_{3s})

Les concentrations en nitrates sont faibles comparées à celles de l'ammonium. C'est l'une des caractéristiques des sédiments peu oxygènes. Les valeurs modélisées sont toutefois surestimées dans la couche superficielle oxygène, surtout en hiver.

Variables dans l'eau de fond (Poe, Pie, Noe, NH_{4e}, NO_{3e})

La matière organique particulaire représentée par N et P n'est pas mesurée. Les concentrations en ammonium et en nitrates du modèle sont comprises dans la gamme des valeurs mesurées en été mais sont surestimées en hiver.

Tableau 6

Processus sédimentaires simulés.
Simulated results of sedimentary processes.

FLUX (mmol.m ⁻² .j ⁻¹)	ETE	HIVER	
Minéralisation de P	0-1 cm	0,44	0,23
	1-2 cm	0,04	0,09
	2-10 cm	0,0	0,0
	total	0,48	0,40
Minéralisation de N	0-1 cm	6,0	3,2
	1-2 cm	0,6	1,4
	2-10 cm	0,0	0,0
	total	6,6	1,27
Nitrification	0-1 cm	0,07	0,04
	1-2 cm	0,005	0,02
	2-10 cm	0,0	0,0
	total	0,075	0,06
Dénitrification	0-1 cm	0,01	0,002
	1-2 cm	0,01	0,005
	2-10 cm	0,01	0,02
	total	0,03	0,027

Les phosphates sont sous-estimés par le modèle en été. Il est néanmoins difficile de comparer les variables simulées pour la colonne d'eau aux mesures *in situ* car les processus dans la colonne d'eau ne sont pas détaillés.

Les flux à l'interface eau-sédiment en hiver et en été

Les flux de sels nutritifs simulés traduisent un relargage par le sédiment, aux deux saisons, alors que les mesures montrent une inversion possible du flux en hiver pour les phosphates et les nitrates. Cette inversion ne peut être simulée que si le gradient à l'équilibre présente des concentrations supérieures dans l'eau sus-jacente. Or, ce n'est le cas ni pour le modèle ni pour les mesures *in situ*. La mesure d'un flux dirigé vers le sédiment peut s'expliquer par le fait que seule l'interface est prise en compte avec la technique des cloches benthiques et non une colonne d'eau de 1 m ou une couche de sédiment de 1 cm. Cette "consommation" de phosphates par les sédiments s'expliquerait soit par une réaction chimique (adsorption) par les hydroxydes de fer ou le carbonate de calcium, soit par une assimilation par les microorganismes pendant la saison froide; il en est de même pour les nitrates (Baudinet *et al.*, 1990). Les flux d'ammonium simulés sont sous-estimés en été et sur-estimés en hiver. Ils sont toujours orientés vers la production. Les flux de nitrites et nitrates sont faibles en été par rapport aux flux d'ammonium, car le sédiment est très peu oxygène en cette saison. Cet état de fait correspond aux mesures *in situ*. La consommation d'oxygène par le sédiment est comparable aux mesures, aussi bien en été qu'en hiver. Dans l'ensemble, les flux simulés et mesurés sont supérieurs l'été, du fait que le niveau d'activité (biologique et chimique) est plus important lorsque la température est élevée. La sédimentation du matériel particulaire, simulée en termes d'azote et de phosphore organiques dans l'eau, est comparable aux mesures effectuées sur les pièges à sédiment.

Estimation des flux de minéralisation, nitrification et dénitrification dans le sédiment

Le modèle, une fois calibré sur ces diverses données, permet d'évaluer des variables ou des flux non mesurés *in situ*.

La minéralisation de la matière organique dans le sédiment se fait essentiellement dans les premiers centimètres où pénètre encore l'oxygène. Malgré de plus faibles concentrations en oxygène en été, la minéralisation est plus importante en cette saison, car la température est plus élevée. Le taux de minéralisation pour N et P étant le même, le rapport molaire N/P est à peu près constant, de l'ordre de 13. Toutefois, en terme de flux, la minéralisation de l'azote est supérieure à celle du phosphore, car la quantité d'azote organique est supérieure à celle du phosphore organique.

De la même façon, la nitrification est limitée à la couche superficielle oxygène du sédiment soit dans le premier centimètre en été et dans les deux premiers centimètres en hiver. Le flux de nitrification est faible, entre 1 et 2 % du flux d'ammonification, ce qui est caractéristique des systèmes où l'accumulation de matière organique est importante et où la concentration en oxygène est faible. A l'opposé, les situations observées dans la zone côtière de la Mer du Nord montrent que la nitrification peut atteindre 16 % de l'ammonification en été et 60 % en hiver (Lohse *et al.*, 1993).

La dénitrification se produit dans la totalité du sédiment, grâce à la présence de microsites anaérobies dans la zone oxygène (Aller, 1988). En surface, la dénitrification est favorisée par une concentration en nitrates plus élevée bien que limitée par l'oxygène (Bonin et Raymond, 1990). Dans le sédiment plus profond, elle est limitée par la disponibilité en nitrates. La dénitrification représente environ 40 % de la nitrification en été et seulement 45 % en hiver bien que les conditions hivernales soient plus oxygènes, du fait de la faible disponibilité des nitrates à cette période. Ces valeurs traduisent un couplage entre les processus de nitrification et de dénitrification. Ce couplage est plus faible que ceux trouvés dans la baie de Chesapeake (99 %, Jenkins et Kemp, 1984), ou dans la baie d'Ochlockonee (80 %, Seitzinger, 1987), mais supérieur aux flux mesurés dans la zone côtière de la Mer du Nord (2 % en été et 29 % en hiver, Lohse *et al.*, 1993). L'intensité du couplage apparaît liée à l'état d'oxygénation du sédiment (Enoksson, 1987 ; Kemp *et al.*, 1990). En réalité, la réduction des nitrates produit de l'ammonium et de l'azote gazeux qui est une perte pour l'écosystème. Dans ce modèle saisonnier à l'équilibre, tous les nitrates réduits sont supposés être transformés en ammonium afin de ne pas avoir de perte de matière. Pour une simulation en milieu ouvert de tout l'étang, la dénitrification *sensu stricto* devra être introduite.

DISCUSSION

Correspondance entre variables modélisées et variables mesurées

Pour la matière organique la notion de biodégradabilité est fondamentale (Gadel *et al.*, 1981). En ce qui concerne le phosphore, la méthode de fractionnement utilisée (Golterman et Booman, 1988) permet d'isoler une fraction biodégradable. Cette fraction est toutefois liée à la méthode puisqu'une autre méthode de fractionnement (Bonzongo

et al., 1989) donne des résultats différents (Mesnage et Picot, 1993). Il faut donc faire une distinction entre la variable modélisée, représentant la matière organique biodégradable, et sa mesure *in situ* qui est biaisée. Pour l'azote, en l'absence de mesures de la fraction biodégradable, l'incertitude est encore plus grande.

Le modèle présenté ne prend en compte qu'un pool de matière organique, la fraction biodégradable. Celle-ci correspond, pour le phosphore, à 6-16 % du phosphore organique total dans le sédiment. Le reste de la fraction organique, qualifié de résiduel (Residual Organic Phosphate, Golterman et Booman, 1988) peut être minéralisé, sous certaines conditions d'intense activité bactérienne. Le choix de ne modéliser que le pool biodégradable dans ce modèle se justifie par l'échelle de temps des simulations (mois). En revanche, à l'échelle annuelle, cette fraction devra être simulée comme une variable potentiellement minéralisable. En terme d'azote, les mêmes modifications devront être faites. Ainsi, deux variables organiques pour N et pour P seront modélisées avec deux taux de minéralisation différents, comme c'est le cas pour les modèles en azote de Garber (1984). Kristensen et Blackburn (1987), Billen et Lancelot (1988).

Les teneurs en phosphates liés au fer dans le sédiment situé sous les tables conchyliques sont plus fortes en été qu'en hiver. Ceci est une particularité de l'étang de Thau, les autres lagunes méditerranéennes présentant un stock minimal en été (Moutin *et al.*, 1993). Dans le cas de Thau, le sédiment est enrichi en matière organique en été à cause d'un métabolisme intense des huîtres. Des complexes fer, matière organique et phosphates se forment, ce qui explique les fortes teneurs en P lié au fer mesurées dans les premiers centimètres, malgré l'état d'anoxie (Mesnage, 1994). L'existence d'une telle association expliquant l'immobilisation des phosphates liés au fer a été déjà mise en évidence dans des sédiments de rivière (Suzuki *et al.*, 1992). Le modèle ne simulant qu'une adsorption du phosphore sur la matière organique, sous-estime la concentration du phosphore adsorbé en été. Ainsi le modèle reproduit une adsorption plus faible dans le sédiment en été qu'en hiver, simplement parce que l'oxygénation y est inférieure.

En été, les fortes différences observées entre les variables dissoutes simulées dans l'eau interstitielle et les concentrations mesurées par la méthode de centrifugation s'expliqueraient par un problème méthodologique plutôt que par une limite du modèle. A cette saison, la concordance entre les simulations et les mesures avec les membranes de diffusion paraît plus grande. Une étude comparative des deux techniques de mesure *in situ*, centrifugation et membranes de diffusion (Mesnage *et al.*, 1993), a montré que les méthodes donnent globalement les mêmes résultats, sauf en été pour les sédiments situés sous les tables conchyliques. Ainsi, dans le cas d'un sédiment enrichi en matière organique, comme c'est le cas dans la lagune de Thau, les méthodes imposant de fortes contraintes physiques (centrifugation) permettraient d'extraire, en plus de la fraction dissoute, une fraction adsorbée sur la matière organique. Il est maintenant largement démontré que le phosphore et l'azote se fixent dans le sédiment par adsorption sur la matière organique (Rosenfeld, 1979). Cependant, la méthode des membranes de diffusion n'est pas pour autant

plus représentative des conditions du milieu étant donné qu'elle nécessite un temps d'équilibration de deux à trois semaines. En effet, elle fournit alors une estimation intégrant l'ensemble des variations qui ont eu lieu pendant ce délai, plus qu'une mesure des conditions instantanées. Ainsi, avant de déterminer la fiabilité d'une technique comparativement à une autre, il apparaît nécessaire de réaliser encore de nombreuses calibrations entre ces deux méthodes et dans différentes conditions du milieu.

Mesure des flux à l'interface

La technique des chambres benthiques mesure un flux global qui est la résultante des réactions chimiques et de l'activité biologique, alors que le modèle ne calcule que les flux liés aux réactions chimiques (minéralisation, nitrification, désorption). Le relargage du phosphore peut provenir de la dissolution du phosphore inorganique particulaire (P lié au fer et P lié au calcium), contrôlé par plusieurs variables environnementales telles que le pH ou le potentiel d'oxydo-réduction. Par exemple, des pH supérieurs à 8 favorisent la précipitation. Le modèle ne prenant en compte ni les variations de pH, ni le stock de P lié au calcium dans le sédiment, les flux simulés ne reflètent pas exactement les processus chimiques à l'interface eau-sédiment.

La participation du benthos aux flux à l'interface eau-sédiment (production du microphytobenthos, respiration de la méiofaune, excrétion) n'est pas négligeable (Baudinet *et al.*, 1990). Elle n'est toutefois pas prise en compte dans le modèle, ce qui peut expliquer les divergences observées entre les flux mesurés et simulés. Par exemple, la demande benthique en oxygène simulée, bien que comparable aux mesures de flux, ne correspond qu'à une consommation du sédiment par minéralisation et par nitrification, alors que les cloches benthiques, transparentes, intègrent dans leur mesures respiration et production primaire. La comparaison des flux à l'interface doit donc se faire avec précaution.

CONCLUSION

Ce modèle est un outil simple pour estimer les étapes des cycles d'azote et de phosphore dans le sédiment. Il permet de quantifier les processus internes aux sédiments difficilement mesurables et de discuter la signification et la fiabilité des mesures *in situ*. Le modèle précise les variables et les flux dont la connaissance est indispensable pour comprendre le devenir de la matière organique et l'évolution de l'oxygène dans le sédiment. En contre-partie, en raison de sa simplicité, le modèle ne peut reproduire l'évolution exacte à l'interface eau-sédiment de l'azote, du phosphore et de l'oxygène puisque les processus liés aux activités biologiques ne sont pas modélisés. En effet, les concentrations dans l'eau de fond, de même que les concentrations dans l'eau interstitielle, dépendent *in situ* des processus de respiration, d'excrétion et d'assimilation de la faune et de la flore benthique (Blackburn et Henriksen, 1993 ; Plante-Cuny et Bodoy, 1987 ; Sundback et Granéli, 1988 ; Sant-

schi *et al.*, 1990). De plus, l'utilisation de ce modèle dans son état actuel n'est possible que dans des conditions particulières du milieu. En effet, en cas d'anoxie prolongée du milieu entraînant la variation du pH, des mécanismes supplémentaires seront à considérer et notamment la libération des phosphates liés au calcium. L'étape ultérieure sera donc de coupler ce modèle avec un modèle des cycles de l'azote, du phosphore et de l'oxygène dans la colonne d'eau (Chapelle *et al.*, 1994). Le modèle général pourra ainsi simuler de manière dynamique, sur une ou plusieurs années, l'impact réciproque de la production primaire et des huîtres sur le sédiment. Dans ce cas, la participation des fractions résiduelles d'azote et de phosphore sera intégrée. Le modèle pourra ensuite être étendu à tout l'étang

en prenant en considération l'hydrodynamique, les apports du bassin versant et les échanges avec la mer.

Remerciements

Cette étude a reçu le soutien financier du PNOC Oxythau et du contrat plan Etat-Région Languedoc-Roussillon. Nous remercions tous les participants d'Oxythau et particulièrement le laboratoire Ecologie de la station Ifremer Sète pour l'acquisition des données: S. Landrein (sels nutritifs), P. Pichot (pièges à sédiment), C. Juge (eau interstitielle et sédiment particulaire) et P. Souchu pour ses commentaires. Nous remercions également les dessinateurs J.P. Annezo et P. Bodenes pour les figures.

RÉFÉRENCES

- AFNOR Norme française T 90023 (1982). Dosage des orthophosphates, polyphosphates et phosphore total.
- AFNOR Norme française T 90015 (1975). Dosage de l'azote ammoniacal.
- Aller R.C. (1988). Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments: the role of burrow structures. In: Blackburn and Sorensen (Editors). *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*. Wiley and sons. 301-338.
- Aminot A. (1984). Éléments nutritifs minéraux dissous. In: Aminot A. and M. Chaussepied, 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO. chapitres VI à X. 95-142.
- Barranguet C., E. Alliot et M.-R. Plante-Cuny. (1994). Benthic microphytic activity at two Mediterranean shellfish cultivation sites with reference to benthic fluxes. *Oceanologica Acta.*, 17, 2, 211-221.
- Baudinet D., E. Alliot, B. Berland, C. Grenz, M.-R. Plante-Cuny, R. Plante et C. Salen-Picard (1990). Incidence of mussel culture on biogeochemical fluxes at the sediment - water interface. *Hydrobiologia*, 207, 187-196.
- Billen G., C. Lancelot (1988). Modelling benthic nitrogen cycling in temperate coastal ecosystems. In: Blackburn and Sorensen (Editors). *Nitrogen cycling in coastal marine environments*. Wiley and sons. 41-378.
- Blackburn T.H. et K. Henriksen (1983). Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnol. Oceanogr.*, 28, 477-493.
- Bonin P. et N. Raymond (1990). Effects of oxygen on denitrification in marine sediments. *Hydrobiologia*, 207, 115-122.
- Bonzongo J.C., G. Bertru et G. Martin (1989). Les méthodes de spéciation du phosphore dans les sédiments: critiques et propositions pour l'évaluation des fractions minérales et organiques. *Arch. Hydrobiol.*, 116, 61-69.
- Chapelle A. (1994). A preliminary model of nutrient cycling in sediments of a mediterranean lagoon. *Ecological modelling* (in press).
- Chapelle A., P. Lazure et A. Menesguen (1994). Modelling eutrophication events in a coastal ecosystem. Sensivity analysis. *Est. Coast. Shelf. Sci.*, 39 (sous presse).
- Enoksson V. (1987). Nitrogen flux between sediment and water and its regulatory factors in coastal areas. Ph.D. thesis. University of Göteborg.
- Gadel F., R. Daumas, G. Cahet et A. Bianchi (1981). Évolution des composés organiques à l'interface eau-sédiment: étude simulée en milieu lagunaire méditerranéen. *Thalassia Jugosl.*, 17, 125-129.
- Garber J.M. (1984). Laboratory study of nitrogen and phosphorus mineralization during the decomposition of coastal plankton and seston. *Est. Coast. Shelf. Sci.*, 18, 685-702.
- Golterman H.L. (1984). Sediments, modifying factors and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. *Verh. Int. Verein. Limnol.*, 22, 23-59.
- Golterman H.L. et A. Booman (1988). Sequential extraction of iron-phosphate and calcium-phosphate from sediments by chelating agents. *Verh. Int. Verein. Limnol.*, 23, 904-909.
- Grenz C. (1989). Quantification et destinée de la biodéposition en zone de production conchylicole intensive en Méditerranée. Thèse de l'Université Aix-Marseille II. 152 p.
- Grenz C., E. Alliot, D. Baudinet, L. Helis et H. Massé (1992). Influence des opérations de dévasage, sur les flux de nutriments à l'interface eau-sédiment. (bassin de Thau- France). *Vie Milieu*, 42, 2, 157-164.
- Hesslein R.H. (1976). An *in situ* sampler for close internal pore water studies. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 912-914.
- Hopkinson C.S. (1987). Nutrient regeneration in shallow water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, U.S.A.. *Mar. Biol.*, 94, 127-142.
- Jenkins M.C. et W.M. Kemp (1984). The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 609-619.
- Kemp W.M., P. Sampou, J. Caffrey, M. Mayer, K. Henriksen et W.R. Boynton (1990). Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1545-1563.
- Kristensen E. et T.H. Blackburn (1987). The fate of organic carbon and nitrogen in experimental marine sediment systems: influence of bioturbation and anoxia. *J. Mar. Res.*, 45, 231-257.
- Lohse L., F.J.F.P. Malschaert, C.P. Slomp, W. Helder et W. Van Raaphorst (1993). Nitrogen cycling in North Sea sediments: interaction of denitrification and nitrification in offshore and coastal areas. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101, 283-296.
- Mesnage V. (1994). Contribution à l'étude de la mobilité des formes de phosphate à l'interface eau-sédiment dans des écosystèmes lagunaires. Thèse de doctorat de l'Université Montpellier I, 252 p.
- Mesnage V., J.M. Deslous-Paoli, B. Picot, S. Landrein et C. Juge (1993). L'eau interstitielle du sédiment d'une lagune méditerranéenne: comparaison de méthodes de prélèvements. Proceedings du Congrès "Séminaire Européen sur les Technologies Marines". Santa-Margherita (Italie), 4-6 mars 1993.
- Mesnage V. et B. Picot (1993). Comparaison de deux méthodes d'extraction sélective pour évaluer la mobilité des phosphates dans les sédiments de lagunes littorales. *Journal Français d'Hydrologie*, 24, 55-68.
- Moutin T., B. Picot, M.C. Ximenes et J. Bontoux (1993). Seasonal variations of P compounds and their concentrations in two coastal lagoons (Hérault, France). *Hydrobiologia*, 252, 45-59.

Plante-Cuny M.-R. et A. Baudoy (1987). Biomasse et production primaire du phytoplancton et du microphytobenthos dans deux biotopes sableux (Golfe de Fos, France). *Oceanologica Acta*, **10**, 223-237.

Rosenfeld J.K. (1979). Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 356-364.

Santschi P., P. Höhener, G. Benoit, M. Buchholtz-ten-Brink (1990). Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chemistry*, **30**, 269-315.

Seitzinger S.P. (1987). Nitrogen biochemistry in an unpolluted estuary: the importance of benthic denitrification. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **41**, 177-186.

Smaal A.C. et T.C. Prins (1993). The uptake of organic matter and the release of inorganic nutrients by bivalve suspen-

sion feeder beds. In : *Bivalve filter feeders in estuarine and coastal ecosystem processes*. Ed. R.F. Dame, Nato, Series G, 33.

Sundback F. et W. Graneli (1988). Influence of microphytobenthos on the nutrient flux between sediment and water : a laboratory study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **43**, 63-69.

Suzuki Y., K. Kuma, I. Kudo, K. Hasebe et K. Matsunaga (1992). Existence of stable Fe(III) complex in oxic river and its determination. *Wat. Res.* **26**, 1421-1424.

Tréguer P. et P. Le Corre (1975). Manuel d'analyses de sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilisation de l'Autoanalyser II Technicon. 2^e édition. Lab. Océanogr. Chim., Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 110 p.
