

MODELE DES CYCLES DE L'AZOTE ET DU PHOSPHORE A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT

Application à l'étang de Thau

A. Chapelle



MODELE DES CYCLES DE L'AZOTE ET DU PHOSPHORE A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT

Application à l'étang de Thau

A. Chapelle

RESUME

Le programme de recherche Oxythau a pour but l'étude des relations concyculture-milieu dans l'étang de Thau. Dans ce contexte, l'interface eau-sédiment apparait comme une structure majeure intervenant dans les cycles de la matière et dans les problèmes de dysfonctionnement de l'écosystème (malaïgues). Un modèle en azote et en phosphore simule les étapes de transformation de la matière organique sédimentée jusqu'au relargage de sels nutritifs, ainsi que la concentration en oxygène qui intervient dans les cinétiques de dégradation. L'ensemble de ces réactions est simulé au moyen d'un modèle vertical. La colonne d'eau est scindée en cinq boîtes de 1m superposées et le sédiment en deux boîtes de 5 cm. Ce modèle est mis au point en situation d'équilibre (système fermé, pas de forçage externe, pas de variation d'oxygène). Il est calibré avec les données mesurées *in situ* de stocks benthiques et de flux. L'analyse de sensibilité aux paramètres du modèle a permis de hiérarchiser les paramètres et les variables en fonction de leur sensibilité. Plusieurs choix de discrétisation du sédiment ont été testés, la meilleure représentation étant de considérer trois couches, 0-1, 1-2, 2-10 cm. Cette modification étant conservée, le modèle est étudié dans des situations transitoires, tel qu'un apport ponctuel de matière organique ou une variation des concentrations en oxygène. Le passage d'une couche de sédiment oxygène en anoxie est alors marqué par le changement des cinétiques de dégradation et un relargage important de phosphates dans la colonne d'eau. Afin d'élargir par la suite l'utilisation de ce modèle au modèle global de l'étang de Thau ou à d'autres écosystèmes côtiers, différentes modifications de la structure du modèle sont discutées.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le contexte d'Oxythau en collaboration avec :

- l'équipe de Jean-Marc Deslous-Paoli à l'Ifremer Sète

Berdanette Picot et Valérie Mesnage de l'Ustl de Montpellier

pour l'acquisition et le traitement des données qui ont permis de construire et calibrer le modèle, je les en remercie ;

- Cédric Bacher et Hélène Bioteau, Ifremer Nantes, pour le couplage avec la modélisation de la colonne d'eau.

Je remercie également Alain Aminot et Alain Ménesguen pour la lecture et la correction de ce rapport, et Pierre Bodenes pour la réalisation des figures.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. LE MODELE	
1. Sous-modèle physique	5
2. Sous-modèle biologique	6
<i>a. variables</i>	7
<i>b. cinétiques</i>	9
II. ETUDE DE LA SIMULATION TEMOIN	
1. Calibration	15
2. Analyses de sensibilité	20
<i>a. sensibilité aux paramètres</i>	20
<i>b. sensibilité à la discrétisation spatiale du sédiment</i>	23
3. Etudes en situation transitoire	28
<i>a. effets d'un apport de matière organique</i>	28
<i>b. évolution de l'oxygène</i>	31
III. DISCUSSION	
1. Structure physique du modèle	35
<i>a. discrétisation spatiale</i>	35
<i>b. échanges dans le sédiment et à l'interface</i>	37
2. Modèle biologique	37
<i>a. partition de N et P dans le sédiment</i>	37
<i>b. cinétiques</i>	37
<i>c. nouvelles variables</i>	41
3. Perspectives : couplage de modèles	42
<i>a. couplage avec un modèle de la colonne d'eau</i>	42
<i>b. couplage avec un modèle physique</i>	42
<i>c. couplage avec un modèle de malaïgue</i>	42
REFERENCES	45

INTRODUCTION

L'Etang de Thau est une lagune sur la côte méditerranéenne française, située au sud ouest de Montpellier (figure 1). Dans cet écosystème peu profond (3,8 m en moyenne), semi confiné, 20000 tonnes d'huîtres et de moules sont produites chaque année (Hamon et Tournier, 1986) sur 13,5 km² soit un cinquième de la superficie totale. Le problème de la qualité des eaux y est crucial. L'été, des anoxies apparaissent de façon chronique au fond, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Ces anoxies peuvent parfois entraîner des mortalités d'huîtres importantes comme celles de 1975, 1982 et 1987 (Pichot *et al*, 1990 ; Tournier *et al*, 1990). Ces crises dystrophiques appelées "malaigues" sont provoquées par la conjonction entre des températures élevées et un vent faible. La grande sensibilité de l'étang à de tels événements provient d'une situation physique défavorable (peu d'échanges avec l'océan et circulation d'eau ralentie dans les tables conchylicoles) et de l'enrichissement des sédiments en matière organique par l'activité conchylicole (Frisoni et Cepja, 1989).

Un programme de recherche (PNOO Oxythau), dont l'objectif est de quantifier l'impact des cultures sur le milieu et réciproquement, a débuté en 1991 et se poursuit pendant 4 ans. Les interactions eau - sédiment correspondent à un aspect particulier de cette étude. En effet, l'importance du sédiment dans les cycles biogéochimiques dans les milieux côtiers est reconnue depuis plusieurs dizaines d'années (Pomeroy *et al*, 1965 ; Zeitzschell, 1980). Dans l'étang l'intensité des échanges entre l'eau et le sédiment est accrue du fait de la forte quantité de biodépôts produits par l'activité conchylicole (Dahlback et Gunnarsson, 1981 ; Picot *et al*, 1990 ; Grenz *et al*, 1990 ; Deslous-Paoli *et al*, 1991). Plusieurs processus sont impliqués :

- minéralisation de la matière organique sédimentée et relargage de sels nutritifs qui contribuent jusqu'à plus de 100% aux besoins en sels nutritifs du phytoplancton (Rowe *et al*, 1975 ; Fisher *et al*, 1982 ; Blackburn et Henriksen, 1983 ; Balzer, 1984 ; Billen et Lancelot, 1988).

- stockage d'éléments (N, P) dans les sédiments. Ceux-ci peuvent retenir plus de 50% (parfois 90%) des apports en phosphates (Lijklema, 1986) et constituent alors une source interne de phosphates dans l'écosystème. Le sédiment joue un rôle tampon, accumulant et libérant les éléments selon les conditions physico-chimiques et biologiques du milieu (Carman et Wulff, 1989).

- dénitrification dans la partie anoxique des sédiments, qui constitue une perte d'azote sous forme de N₂ dans l'écosystème. Cette perte peut atteindre jusqu'à 25% de l'azote minéralisé (Billen et Lancelot, 1988).

- consommation d'oxygène (demande benthique) liée à la minéralisation de la matière organique et à l'oxydation de NH₄ (diToro *et al*, 1990).

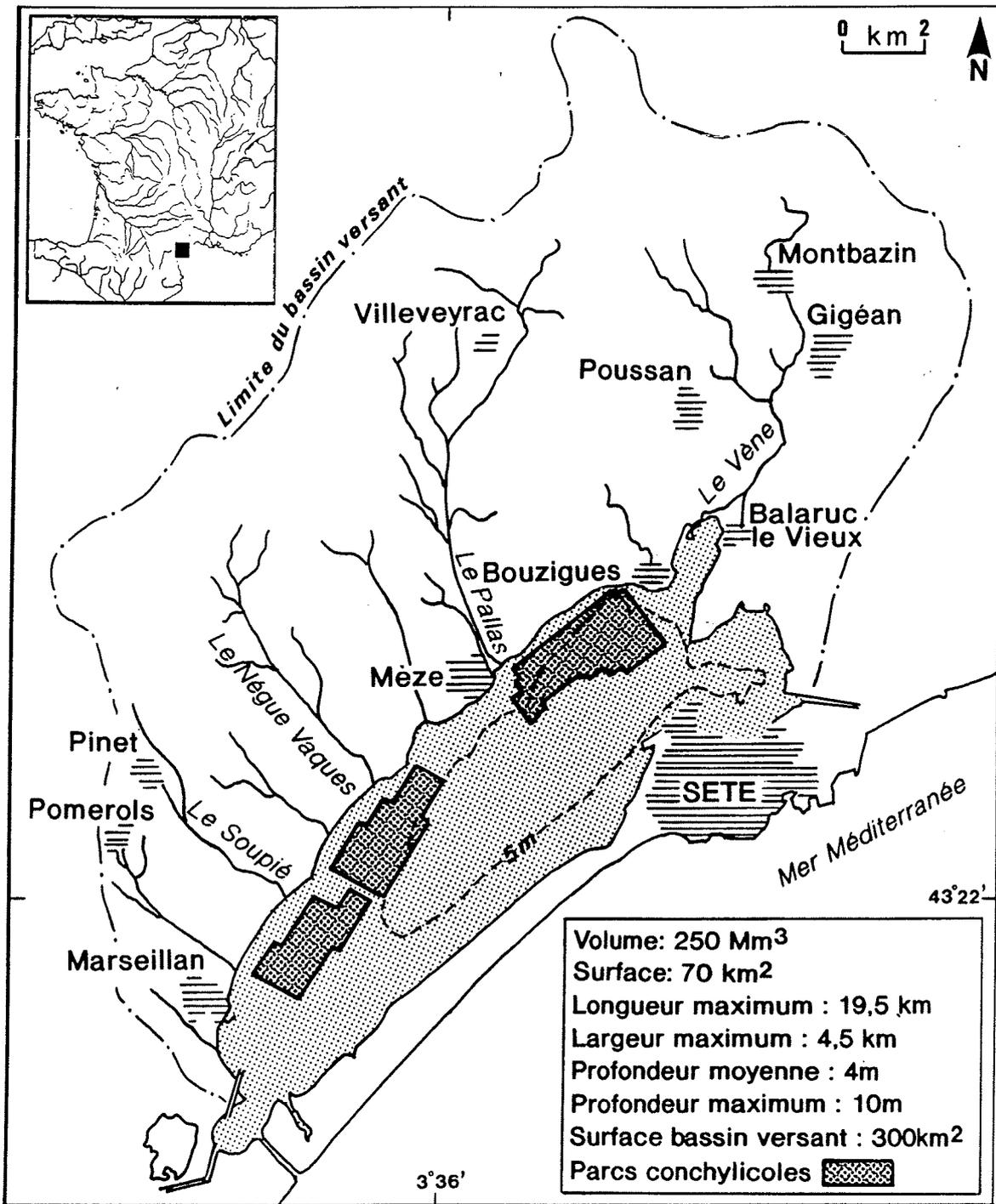


Figure 1 : Etang de Thau, localisation.

L'objectif de ce travail est de simuler le devenir de la matière organique, les différentes phases de stockage des éléments, le relargage de sels nutritifs et le bilan en oxygène en fonction de conditions extérieures variables. Il existe, dans la littérature, de nombreux modèles de l'interface eau-sédiment mais chacun est adapté au site (lac, zone côtière) et au projet de modélisation. On peut distinguer d'une part des modèles à l'équilibre, simulant la répartition verticale des sels nutritifs dans le sédiment et les flux de relargage, ce sont les modèles de diagenèse (Billen, 1978 ; Berner, 1980 ; Klump et Martins, 1989 ; Ingall et van Cappellen, 1990) et d'autre part des modèles dynamiques simulant l'évolution au cours du temps de chaque fraction dans le sédiment (pour l'azote Billen et Lancelot, 1988 ; pour le phosphore Hosomi et Sudo, 1992).

Parmi cette dernière catégorie, différents degrés de complexité existent, d'une description simple des cycles biogéochimiques dans le sédiment (1 variable pour N et pour P, Chapelle *et al*, 1993 ; 2 variables Pparticulaire et Pdissois, Havis et Ostendorf, 1989) à une description détaillée des processus biogéochimiques (simulation de Fe^{2+}/Fe^{3+} , Kozerski et Dvorakova, 1976 - Ishikawa et Nishimura, 1989). De même, la discrétisation spatiale du sédiment est plus ou moins fine (1 couche d'épaisseur fixe, variable - Van der Molen, 1991 - 2 couches en général ; 20 couches pour Hosomi et Sudo, 1990 ; 38 couches pour Lung *et al*, 1976). Enfin, les cinétiques employées dans les modèles correspondent soit à des formules déterminées empiriquement et alors peu généralisables (adsorption du phosphore, Kamp-Nielsen, 1975 - relargage de l'azote, Jacobsen et Jorgensen, 1975) soit à des formules représentatives du processus modélisé.

Le modèle choisi ici doit être assez général pour pouvoir être inclus par la suite dans un modèle global de l'écosystème de l'étang. Il a pour but de simuler les cycles de l'azote et du phosphore à l'interface eau-sédiment, ces deux éléments contrôlant la production primaire en milieu côtier (Hecky et Kilham, 1988 ; Howarth, 1988), et les concentrations en oxygène dissous. Les cinétiques employées sont extraites de la bibliographie, le modèle est calibré sur des mesures *in situ*. La sensibilité du modèle aux paramètres et à la discrétisation spatiale du sédiment est analysée. Enfin, en situation transitoire pour l'oxygène ou par apport de matière organique, l'évolution de l'oxygène et des cycles de N et P seront simulés. Le modèle sera validé ultérieurement à l'aide d'études saisonnières et lors du couplage à un modèle global de l'étang de Thau.

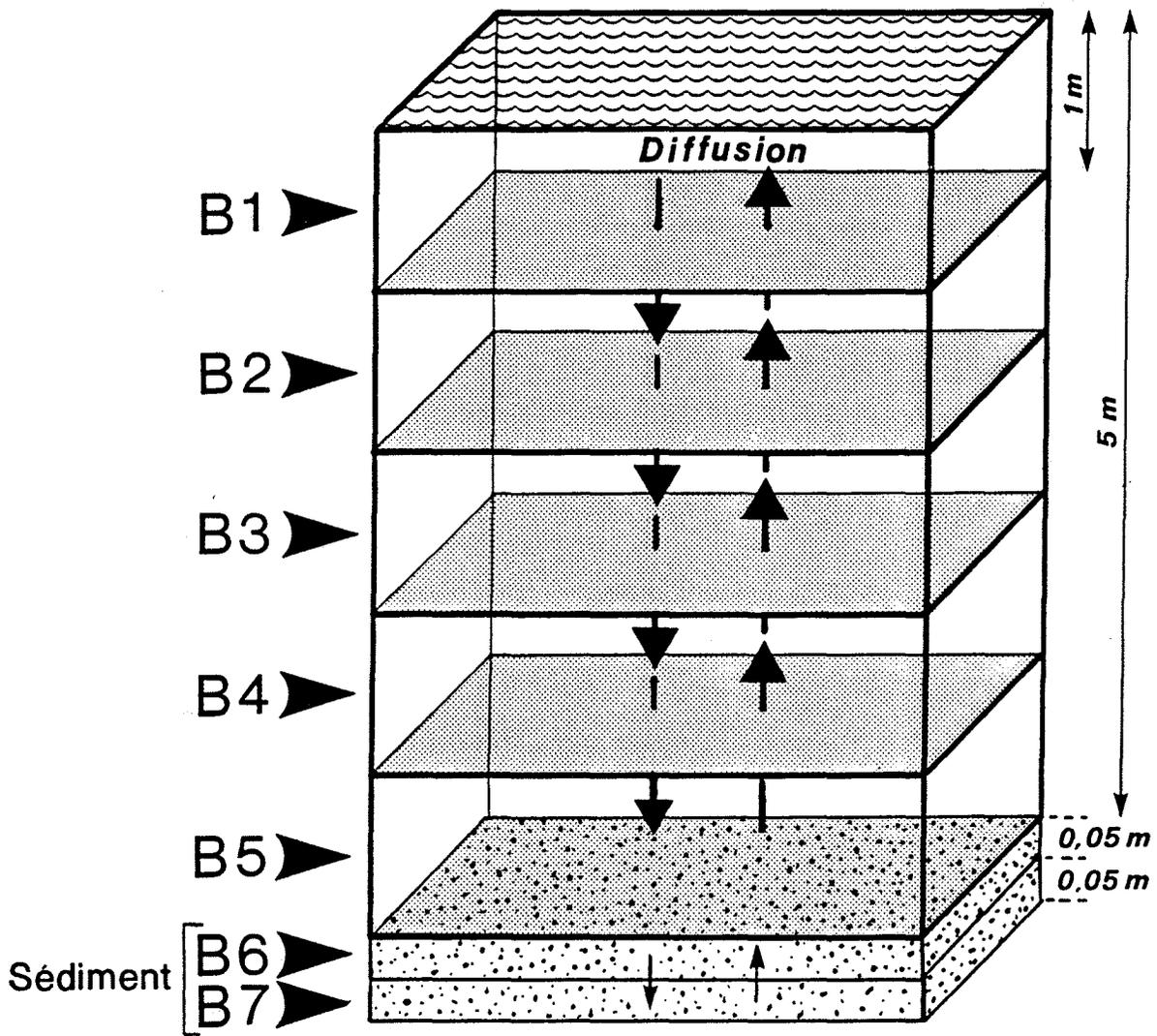


Figure 2 : Structure du modèle en boîtes

I. LE MODELE

1. Sous - modèle physique

Destiné à simuler les flux à l'interface eau-sédiment au niveau de la zone conchylicole, le modèle est appliqué à une colonne d'eau de cinq mètres de profondeur (valeur moyenne sous les tables à huîtres) et aux dix premiers centimètres de sédiment afin de prendre en compte les parties oxiques et anoxiques du sédiment.

Bien que l'objectif du modèle ne soit pas de détailler les flux dans la colonne d'eau, celle-ci est découpée sur la verticale en cinq boîtes superposées de 1m sur 1m² de surface. Ainsi une couche d'eau de fond de 1m est individualisée et chaque boîte d'eau a le même volume. Le sédiment est scindé en deux couches de 0,05 m en supposant a priori que la couche de surface est aérobie et la couche de fond anaérobie, situation qui pourra changer au cours des simulations. Le modèle est donc composé de cinq boîtes d'eau et de deux boîtes de sédiment (figure 2).

La circulation étant réduite au niveau des tables par les infrastructures ostréicoles (par 2 et 3, Grenz, 1989), les échanges horizontaux entre la colonne d'eau modélisée et l'eau environnante sont négligés, le système est considéré comme fermé.

Les échanges entre les boîtes d'eau sont représentés par une dispersion verticale turbulente dont le coefficient est constant et calibré avec les mesures de profils de sels nutritifs dans la colonne d'eau. Les variables particulières sédimentent dans l'eau et à l'interface eau-sédiment.

Les échanges verticaux dans le sédiment sont causés par la bioturbation, l'enfouissement, la diffusion et la remise en suspension à l'interface eau-sédiment sous l'action des courants (Holdren et Armstrong, 1980). Ils peuvent se résumer sous la forme d'une équation d'advection-dispersion :

$$\text{Flux} = - \alpha D_s \frac{dC}{dz} + \alpha vC \quad (\text{Carignan et Lean, 1991})$$

où α est la porosité, D_s la diffusion dans les sédiments, v l'advection due à l'enfouissement, C la concentration de l'élément considéré.

L'enfouissement du sédiment est négligé sur la période de simulation choisie (de l'ordre du mois).

Le coefficient de diffusion des variables dissoutes dans le sédiment (D_s) est déduit du coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau (D_e), corrigé de la tortuosité (Berner, 1980) :

$$D_s = \alpha^2 \cdot D_e \quad \alpha, \text{ porosité d'après Yamada et Kayama (1987).}$$

$$D_s = D_e \cdot \theta^2 \quad \theta, \text{ tortuosité} \quad \theta^2 = \alpha^2 \text{ quand } \alpha > 0,7 \text{ d'après Ullman et Aller (1982).}$$

Les échanges sont aussi contrôlés par la bioturbation. Pour représenter la bioturbation, il faudrait estimer la macrofaune benthique et ses effets (Gerino, 1990). Il est plus simple de l'assimiler à un coefficient de dispersion dû à la bioturbation (D_b), ajouté ensuite au coefficient de diffusion dans les sédiments (Mc Caffrey *et al.*, 1980 ; Viel *et al.*, 1991) :

$$D = D_s + D_b$$

Ce coefficient de bioturbation peut être soit négligeable, soit nettement supérieur au coefficient de diffusion moléculaire (Santschi *et al.*, 1990).

La calibration du coefficient de diffusion total à l'interface eau-sédiment (D) est ensuite faite à l'aide des mesures de flux par cloches benthiques (Deslous-Paoli *et al.*, 1991 ; Grenz, 1989). La méthode des peepers (Mesnage et Picot, com. pers.) permet d'approcher le coefficient de diffusion moléculaire dans les sédiments (D_s).

Les variables particulières diffusent aussi dans le sédiment mais avec un coefficient déterminé empiriquement comme cent fois plus faible que pour les variables dissoutes (Lijklema, 86 ; de 10 fois dans les sables à 1000 fois dans les vases, Billen, 1982). A l'interface eau-sédiment seules les variables dissoutes diffusent.

La remise en suspension n'est pas simulée ici car elle est calculée à partir des courants de fond qui n'interviennent pas dans un modèle 1D vertical. Elle sera prise en compte dans l'étape ultérieure de modélisation qui consistera à coupler ce modèle avec un modèle de remise en suspension (Raillard, 1991) sur tout l'étang.

La gestion mathématique des échanges à l'interface dans le modèle est particulière puisqu'il y a transformation de variables pélagiques en variables benthiques et inversement.

2. Sous - modèle biologique

Le modèle ayant pour objectif de simuler les transformations de la matière organique dans le sédiment jusqu'au relargage de sels nutritifs, seule la partie sédimentaire est plus détaillée (figure 3).

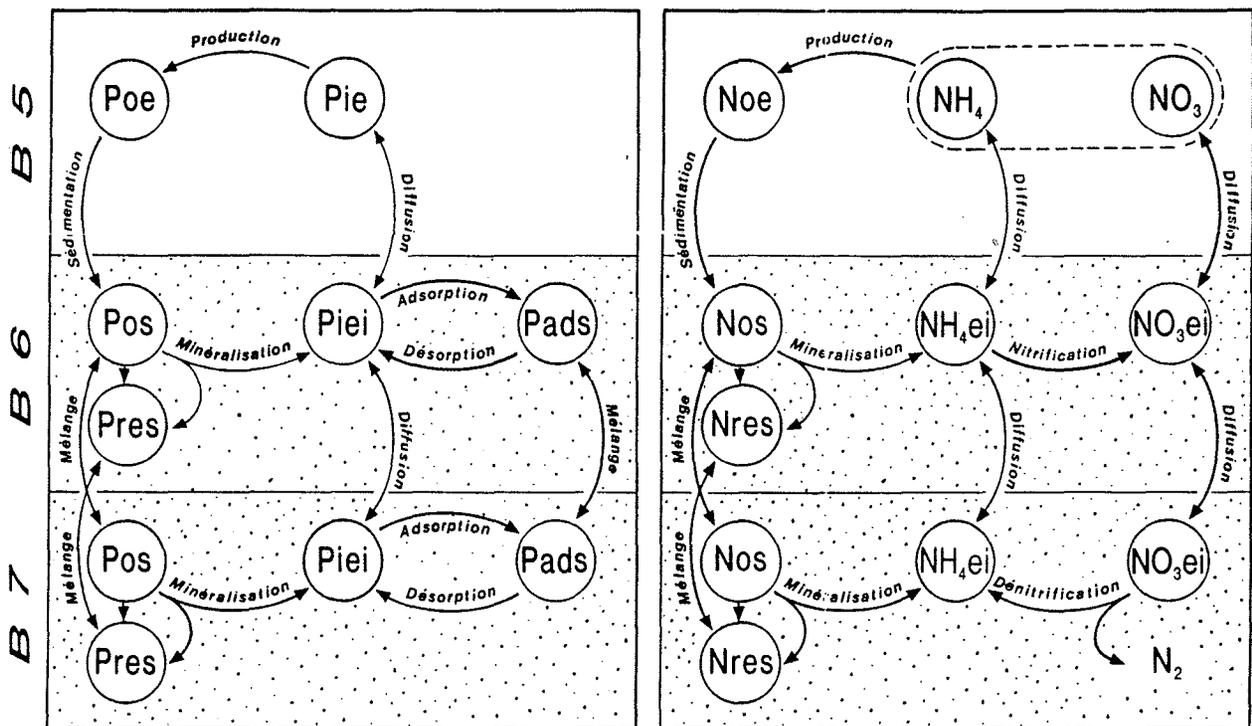


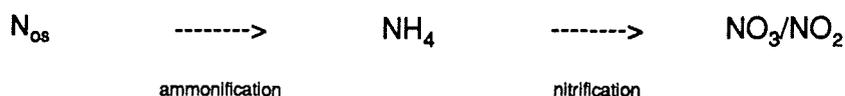
Figure 3 : Structure du modèle biologique pour les boîtes d'eau et de sédiment.

○ variable → processus

a. variables

Pour le cycle du phosphore, six variables sont retenues. Dans le sédiment le phosphore est subdivisé en plusieurs compartiments selon leurs caractéristiques biochimiques : le phosphore organique particulaire, minéralisable ; le phosphore résiduel qui comprend les fractions organiques particulières difficilement dégradables et les fractions minérales peu biodisponibles telles que le phosphore lié au calcium ; le phosphore inorganique dissous dans l'eau interstitielle ; le phosphore inorganique adsorbé qui regroupe, dans le modèle, le phosphore adsorbé sur les particules par des liaisons physiques faibles et le phosphore lié par des liaisons chimiques aux ions Fe^{2+}/Fe^{3+} . Ces différentes fractions présentent l'intérêt de pouvoir être calibrées par les mesures obtenues par la méthode de fractionnement de Golterman et Booman (1988) utilisée sur l'étang de Thau (Mesnage, 1992). Dans la colonne d'eau, seuls le phosphore organique particulaire et dissous et le phosphore minéral dissous sont décrits.

Le cycle de l'azote comprend sept variables. Dans le sédiment l'azote se répartit en : azote organique particulaire ; azote résiduel qui correspond à la fraction organique peu biodisponible ; ammonium dissous dans l'eau interstitielle ; nitrates et nitrites, dissous dans l'eau interstitielle, regroupés dans une même variable car les nitrites sont peu abondants.. Dans la colonne d'eau sont représentés l'azote organique, l'ammonium et les nitrates/nitrites rassemblés dans une même variable, comme pour le sédiment. Il est nécessaire en revanche de distinguer l'ammonium des nitrates/nitrites dont les concentrations et les flux à l'interface eau-sédiment sont très différents Les flux de NO_3 sont plus faibles et tantôt dirigés vers l'eau, tantôt vers le sédiment (Lerat *et al.*, 1989 ; Deslous-Paoli *et al.*, 1991 ; Grenz, 1989). De plus, le modèle peut alors séparer les phases d'ammonification et de nitrification :



En conditions anoxiques, le relargage d'azote est augmenté (Jacobsen et Jorgensen, 1975) et de nouvelles réactions apparaissent telles que la dénitrification (Billen et Lancelot, 1988).

Enfin, l'oxygène dissous est simulé dans l'eau et dans le sédiment. L'ensemble des variables du modèle est exposé dans le tableau 1.

SYMBOLE	VARIABLE	UNITE
P_{os}	Phosphore organique particulaire dans le sédiment	$\mu\text{g.g}^{-1}$
P_{res}	Phosphore résiduel dans le sédiment	$\mu\text{g.g}^{-1}$
P_{iei}	Phosphore inorganique dissous dans l'eau interstitielle	$\mu\text{g.g}^{-1}$
P_{ads}	Phosphore inorganique adsorbé dans le sédiment	$\mu\text{g.g}^{-1}$
P_{oe}	Phosphore organique dans l'eau	mmol.m^{-3}
P_{ie}	Phosphore minéral dans l'eau	mmol.m^{-3}
N_{os}	Azote organique dans le sédiment	$\mu\text{g.g}^{-1}$
N_{res}	Azote résiduel dans le sédiment	$\mu\text{g.g}^{-1}$
NH_{4ei}	Ammonium dissous dans l'eau interstitielle	$\mu\text{g.g}^{-1}$ PS
NO_{3ei}	Nitrates et nitrites dissous dans l'eau interstitielle	$\mu\text{g.g}^{-1}$ PS
N_{oe}	Azote organique dans l'eau	mmol.m^{-3}
NH_{4e}	Ammonium dans l'eau	mmol.m^{-3}
NO_{3e}	Nitrates et nitrites dans l'eau	mmol.m^{-3}
O_2	Oxygène dans l'eau	mg.l^{-1}
O_{2s}	Oxygène dans l'eau interstitielle	mg.l^{-1}

Table 1 : Variables du modèle

La prise en compte de différentes phases (eau, particules et eau interstitielle) nécessite l'utilisation de conversions :

$$\text{- pour le sédiment sec : } 1 \mu\text{g.g}^{-1} \rightarrow \frac{d_s}{M_P} \text{ ou } \frac{d_s}{M_N} \quad \text{mmol.m}^{-3}$$

$$\text{- pour l'eau interstitielle : } 1 \mu\text{g.g}^{-1} \rightarrow \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{d_s}{M_P} \text{ ou } \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{d_s}{M_N} \quad \text{mmol.m}^{-3}$$

d_s : densité du sédiment sec, $d_s = 2,6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

α : porosité, $\alpha = 0,8$.

M_P : masse molaire du phosphore, $M_P = 31 \text{ g}$.

M_N : masse molaire de l'azote, $M_N = 14 \text{ g}$.

b. cinétiques

Les cinétiques de transformation des variables entre elles sont décrites dans le modèle au moyen d'équations mathématiques issues de la littérature et calibrées à l'aide de mesures *in situ* ou *in vitro*.

La matière organique (N ou P) sédimente avec la vitesse v (m.j^{-1}) :

$$P_{\text{sedim}} = \frac{v}{h} \cdot P_{\text{oe}} \quad h : \text{épaisseur d'eau (m)}$$

$$N_{\text{sedim}} = \frac{v}{h} \cdot N_{\text{oe}}$$

Dans le sédiment, la partie non réfractaire de la matière organique est minéralisée selon une réaction du 1^{er} ordre en fonction de la température et de la disponibilité en oxygène :

$$P_{\text{minben}} = \min P_s \cdot e^{k_T \cdot T} \cdot P_{\text{oe}} \cdot f(O_2)$$

$$N_{\text{minben}} = \min N_s \cdot e^{k_T \cdot T} \cdot N_{\text{oe}} \cdot f(O_2) \quad (\text{appelée aussi ammonification})$$

$\min P_s$, $\min N_s$ sont les taux de minéralisation (j^{-1}) à 0°C dans le sédiment de P et N respectivement. L'oxygène contrôle la minéralisation selon une formule de type Michaelis - Menten (Nakanishi *et al*, 86) :

$$f(O_2) = \frac{O_2}{O_2 + K_{O_2}} \quad K_{O_2} : \text{coefficient de demi-saturation (mg.l}^{-1}\text{)}$$

La minéralisation anaérobie, bien que responsable de la dégradation de la matière organique en milieu anoxique (Kristensen et Blackburn, 1987), n'est pas prise en compte.

Les bactéries ne sont pas simulées en tant que variables d'état car leur croissance est beaucoup plus rapide que l'évolution des autres variables. Leur action est intrinsèquement comprise dans le taux de minéralisation.

La matière organique est en réalité non uniforme du fait de ses différentes origines, et de son degré d'évolution (Gadel *et al*, 1981). Pour représenter cette hétérogénéité, elle peut être scindée en plusieurs pools qui diffèrent par leur taux de minéralisation (deux pools pour

Garber, 1984 ; Kristensen et Blackburn, 1987 ; Billen et Lancelot, 1988 ; trois pools pour Carignan et Lean, 1991 ; Van Raaphorst *et al*, 1992).

Une partie de la fraction résiduelle peut être considérée comme un deuxième pool de matière organique dont le taux de minéralisation est nul. L'ensemble est composé d'un pourcentage (a_{Pres} , a_{Nres}) de matière organique (Kamp-Nielsen, 1977) et d'un pourcentage (b_{Pres} , b_{Nres}) de matière minérale. Le phosphore résiduel qui comprend une fraction organique et le phosphore apatitique est à peu près stable et calibré d'après les mesures *in situ* (Mesnage et Picot, com. pers.).

$$Presid = a_{Pres} \cdot P_{os} + b_{Pres} \cdot P_{lej} \cdot vei/vps$$

$$Nresid = a_{Nres} \cdot N_{os} + b_{Nres} \cdot (NO_{3ej} + NH_{4ej}) \cdot vei/vps$$

Le phosphore minéral dans le sédiment se trouve sous deux phases qui s'échangent, le phosphore dissous dans l'eau interstitielle et le phosphore adsorbé (Pomeroy *et al.*, 1965). Les équations choisies pour décrire les réactions d'adsorption-désorption, sont extraites du modèle de Furumai *et al.* (1989), mises au point à partir d'expériences d'incorporation de phosphore ^{32}P :

$$Padsorp = k_a \cdot \left(1 - \frac{P_{ads}}{P_{max a}}\right) \cdot P_{lej}$$

$$Pdesorp = k_d \cdot \frac{P_{ads}}{P_{max a}}$$

en zone oxique

k_a étant le taux d'adsorption (j^{-1}), k_d le taux de désorption ($mmol \cdot m^{-3} \cdot j^{-1}$) et $P_{max a}$ ($\mu g \cdot g^{-1}$) est la quantité maximale de phosphore adsorbée par le sédiment. Ces paramètres sont déterminés à partir d'expériences de déplacement de l'état d'équilibre entre le phosphore dissous et le phosphore adsorbé (isothermes de Langmuir).

Ces formules présentent l'avantage de décrire les cinétiques de transformation des variables (comme celle de Nakanishi *et al.*, 1986) et non le seul équilibre entre les deux phases (Schlungbaum et Nausch, 1988 ; Belamie, 1988 ; Detenbeck et Brezonik, 1991). Les formules employées sont représentatives des réactions chimiques et non de simples régressions, calibrées *in situ*, (Carman et Wulff, 1989 ; Kamp-Nielsen, 1977) qui ne sont pas généralisables. Il existe aussi des modèles plus complexes qui simulent l'adsorption des phosphates sur les ions Fe^{3+} formés par oxygénation des ions Fe^{2+} (Ishikawa et Nishimura, 1989 ; Kozerski et Dvorakova, 1982) mais il est alors nécessaire de simuler les variations de Fe^{3+}/Fe^{2+} dans le sédiment.

L'effet de la température n'est pas pris en compte bien qu'une augmentation de température favorise à la fois les réactions d'adsorption (Crosby *et al*, 1984 ; Bostrom *et al*, 1988) et de désorption (Bostrom et Pettersson, 1982). Toutefois l'augmentation de l'activité bactérienne avec la température pourrait être à l'origine des variations observées (Kamp-Nielsen, 1974).

Ceci a motivé la décision de ne pas modéliser l'action de la température dans ce modèle. Lors de l'étude saisonnière, cette modification pourra être testée.

Les réactions d'adsorption/désorption sont modifiées en milieu anoxique. P est relargué massivement quand la concentration en oxygène chute à l'interface eau-sédiment (diminution du potentiel redox). Ceci peut être décrit soit en reliant l'adsorption/désorption à la concentration en oxygène (Borgman et Ardit, 1989 ; Tassin, 1987), soit en modifiant ces équations pour $[O_2] \approx 0 \text{ mg.l}^{-1}$ (Klump et Martens, 1989), soit en rajoutant une équation de relargage anaérobie (Imboden, 1974; Kamp-Nielsen, 1977) quand $[O_2] \approx 0 \text{ mg.l}^{-1}$. Le relargage en milieu anoxique étant de 3 à 5 fois supérieur (Klump et Martens, 1989) et jusqu'à 10 fois (Holdren et Armstrong, 1980), l'adsorption est diminuée empiriquement d'un facteur $Adanox = 5$ en conditions anoxiques dans le modèle (k_a / k_d de $8,64 \text{ l.mgP}^{-1}$ valeur moyenne en aérobiose diminue à $1,8 \text{ l.mgP}^{-1}$ en anaérobiose, d'après Furumai et Ohgaki, 1988) :

$$P_{adsorp} = \frac{1}{Adanox} \cdot k_a \cdot \left(1 - \frac{P_{ads}}{P_{max a}}\right) \cdot P_{iel} \quad \text{en zone anoxique}$$

La nitrification consommant de l'oxygène, elle ne se fait que dans la couche aérobie (Goloway et Bender, 1982). L'effet de l'oxygène est décrit par une équation michaelienne (Henriksen et Kemp, 1988) que l'on choisit égale à celle employée dans la minéralisation :

$$N_{nitrif} = k_{nit} \cdot NH_{4iel} \cdot e^{k_T \cdot T} \cdot f(O_2) \quad k_{nit} \text{ est le taux de nitrification à } 0^\circ\text{C}$$

La dénitrification n'intervient qu'en milieu anaérobie. Elle est décrite par une loi michaelienne mais peut être approchée par une équation du premier ordre (Billen, 1978 - Billen et Lancelot, 1988 - Lancelot et Billen, 1985 - Vanderborght *et al*, 1977). Elle est aussi fonction de la température (Seitzinger, 1988):

$$N_{denit} = k_{denit} \cdot e^{k_T \cdot T} \cdot NO_{3iel} \quad k_{denit} \text{ est le taux de dénitrification à } 0^\circ\text{C}$$

Les produits de la "dénitrification" au sens large sont NH_4 et N_2 . Environ 60% (α_{denit}) produit du N_2 (Billen et Lancelot, 1988), qui constitue une perte d'azote pour le système.

La diffusion de N et P entre l'eau interstitielle et l'eau de fond est fonction du gradient de concentration.

$$P_{diffus} = D_{sP} \cdot \frac{A}{Z} \cdot (P_{iel} - P_{ie}) \cdot \alpha$$

$$NH_4_{diffus} = D_{sN} \cdot \frac{A}{Z} \cdot (NH_{4iel} - NH_{4e}) \cdot \alpha$$

$$NO_3_{diffus} = D_{sN} \cdot \frac{A}{Z} \cdot (NO_{3iel} - NO_{3e}) \cdot \alpha$$

D_{sP} , D_{sN} sont les coefficients de diffusion ($m^2 \cdot j^{-1}$) de P et N dans le sédiment. α est la porosité (volume/volume), z l'épaisseur du sédiment (m) et A la surface (m^2).

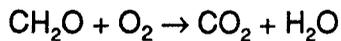
Le dernier processus introduit pour boucler les cycles de N et P est la transformation de N et P inorganiques en matière organique dans l'eau. Il représente, de manière extrêmement simplifiée, toutes les réactions de production (primaire, secondaire...) dans la colonne d'eau qui ne relèvent pas du sujet pour le moment. Il s'agit d'une fonction du premier ordre qui dépend de la température.

$$P_{\text{produc}} = k_{\text{prod}} \cdot e^{k_T \cdot T} \cdot P_{ie} \qquad N_{\text{produc}} = k_{\text{prod}} \cdot e^{k_T \cdot T} \cdot (NO_{3e} + NH_{4e})$$

k_{prod} (j^{-1}) est le taux de transformation des sels nutritifs en matière organique à 0 °C.

La consommation et la production d'oxygène sont calculées avec chaque processus.

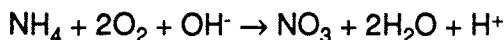
Du fait de la simplicité du modèle au niveau pélagique, la production d'oxygène associée à la photosynthèse, la consommation due à la minéralisation et les échanges air-eau ne sont pas simulés. Seules la minéralisation benthique et la nitrification interviennent dans le calcul du bilan en oxygène. La dégradation de la matière organique correspond à :



La composition de la matière organique suit le rapport de Redfield : C / N / P = 106 / 16 / 1

La consommation d'oxygène par minéralisation, ramenée à l'azote, est donc de 106/16 moles d' O_2 pour 1 mole de N soit un rapport : $r_{1O_2} = 0,212 \text{ mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$

La nitrification consomme de l'oxygène :



Pour 1 mole d'azote nitrifiée, 2 moles d'oxygène sont consommées : $r_{2O_2} = 0,064 \text{ mg} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$

La consommation d'oxygène dans le sédiment est donc la somme de ces deux processus :

$$O_{\text{consomsed}} = r_{1O_2} \cdot N_{\text{minben}} \cdot (v_{sp} / v_{ei}) + r_{2O_2} \cdot N_{\text{nitrif}}$$

L'oxygène du sédiment s'échange avec l'oxygène de l'eau de fond par diffusion.

$$O_{\text{diffus}} = D_O \cdot \frac{A}{z} \cdot (O_{2s} - O_{2e}) \cdot \alpha$$

Dans ce modèle il n'y a pas de production d'oxygène simulée. Pour maintenir des concentrations presque constantes dans toutes les boîtes il faut introduire des apports journaliers d'oxygène dans la colonne d'eau (O_{apports}).

Les équations gouvernant les cycles de l'azote et du phosphore sont les mêmes dans les deux couches de sédiment, seule la concentration en O₂ fait basculer le métabolisme d'aérobie à anaérobie et inversement. Le seuil choisi entre aérobie et anaérobie est de :

$$[O_2] = 0,5 \text{ mg.l}^{-1}.$$

L'ensemble de ces processus permet d'écrire les équations différentielles pour chaque variable (table 2). Les valeurs des paramètres sont données dans la table 3.

$$\begin{aligned} \frac{dP_{os}}{dt} &= - P_{sedim} + P_{produc} \\ \frac{dP_{os}}{dt} &= P_{sedim} \cdot \frac{veau}{vps} - a_{pres} \cdot P_{os} - P_{minben} \\ \frac{dP_{res}}{dt} &= P_{resid} \\ \frac{dP_{iel}}{dt} &= - b_{Pres} \cdot P_{iel} - P_{adsorp} + P_{desorp} - P_{diffus} \cdot \frac{1}{vei} + P_{minben} \cdot \frac{vps}{vei} \\ \frac{dP_{ads}}{dt} &= (P_{adsorp} - P_{desorp}) \cdot \frac{vei}{vps} \\ \frac{dP_{ie}}{dt} &= P_{diffus} \cdot \frac{1}{veau} - P_{produc} \\ \frac{dN_{os}}{dt} &= - N_{sedim} + N_{produc} \\ \frac{dN_{os}}{dt} &= N_{sedim} \cdot \frac{veau}{vps} - a_{Nres} \cdot N_{os} - N_{minben} \\ \frac{dN_{res}}{dt} &= N_{resid} \\ \frac{dNH_{4ei}}{dt} &= - b_{Nres} \cdot NH_{4ei} - N_{nitri} + (1 - \alpha_{denit}) \cdot N_{denit} - NH_{4diffus} \cdot \frac{1}{vei} + N_{minben} \cdot \frac{vps}{vei} \\ \frac{dNO_{3ei}}{dt} &= - b_{Nres} \cdot NO_{3ei} + N_{nitri} - N_{denit} - NO_{3diffus} \cdot \frac{1}{vei} \\ \frac{dNH_{4e}}{dt} &= NH_{4diffus} \cdot \frac{1}{veau} - N_{produc} \cdot \frac{NH_{4e}}{NH_{4e} + NO_{3e}} \\ \frac{dNO_{3e}}{dt} &= NO_{3diffus} \cdot \frac{1}{veau} - N_{produc} \cdot \frac{NO_{3e}}{NO_{3e} + NH_{4e}} \\ \frac{dO_{2e}}{dt} &= O_{diffus} \cdot \frac{1}{veau} + O_{apports} \\ \frac{dO_{2r}}{dt} &= - O_{consom} - O_{diffus} \cdot \frac{1}{vei} \end{aligned}$$

Table 2 : Système d'équations différentielles

veau : volume d'eau de la boîte de fond (m³)

vps: volume du sédiment particulaire (m³)

vei : volume de l'eau interstitielle (m³)

Les cycles de N et P étant fermés, la somme globale des flux est nulle :

$$v_{eau} \cdot \left(\frac{dP_{oe}}{dt} + \frac{dP_{le}}{dt} \right) + v_{sp} \cdot \left(\frac{dP_{os}}{dt} + \frac{dP_{res}}{dt} + \frac{dP_{ads}}{dt} \right) + v_{ei} \cdot \frac{dP_{lel}}{dt} = 0$$

$$v_{eau} \left(\frac{dN_{oe}}{dt} + \frac{dNO_{3e}}{dt} + \frac{dNH_{4e}}{dt} \right) + v_{sp} \left(\frac{dN_{os}}{dt} + \frac{dN_{res}}{dt} \right) + v_{ei} \left(\frac{dNO_{3el}}{dt} + \frac{dNH_{4el}}{dt} \right) = 0$$

PARAMETRE	DEFINITION	VALEUR
k_{prod}	Taux de production de la matière organique dans l'eau à 0°C (j^{-1})	0,2
v	Vitesse de sédimentation de la matière organique ($m.j^{-1}$)	0,5
k_T	Taux d'augmentation des réactions avec la température ($^{\circ}C^{-1}$)	0,07
$minP_s$	Taux de minéralisation benthique de P organique à 0°C (j^{-1})	0,04
a_{Pres}	% de P organique perdu sous forme résiduelle	0,0
b_{Pres}	% de P minéralisé perdu sous forme résiduelle	0,0
P_{maxa}	Capacité max d'adsorption de P par le sédiment ($mmol.m^{-3}$)	50000,0
k_a	Taux maximal d'adsorption de P (j^{-1})	200,0
k_d	Taux de désorption de P ($mmol.m^{-3}.j^{-1}$)	3500,0
D_{sp}	Coef de diffusion de P sédiment-eau ($m^2.s^{-1}$)	10^{-7}
α	Porosité	0,8
$minN_s$	Taux de minéralisation benthique de N organique à 0°C (j^{-1})	0,004
a_{Nres}	% de N organique perdu sous forme résiduelle	0,0
b_{Nres}	% de N minéralisé perdu sous forme résiduelle	0,0
D_{sN}	Coef de diffusion de NH_4, NO_2, NO_3 sédiment-eau ($m^2.s^{-1}$)	10^{-7}
k_{nit}	Taux max de nitrification à 0°C (j^{-1})	0,8
k_{denit}	Taux de dénitrification à 0°C (j^{-1})	0,25
α_{denit}	% de N dénitrifié en N_2	60
Adanox	Réduction de P adsorption en anoxie (sd)	5,0
K_{O_2}	Coef. de demi saturation pour la limitation par O_2 ($mg.l^{-1}$)	2,0
D_{sO_2}	Coef de diffusion de O_2 sédiment-eau ($m^2.s^{-1}$)	10^{-7}

Table 3 : Paramètres du modèle

II. ETUDE DE LA SIMULATION TEMOIN

1. Calibration

Les données disponibles du programme OXYTHAU sont de type saisonnier. En l'absence de suivi temporel sur plusieurs jours et sur plusieurs semaines, la calibration du modèle se fait à l'état stable. Plusieurs hypothèses sont alors posées :

- La température est considérée constante, de 20 °C. Le modèle ne subit donc aucun forçage de l'extérieur.
- Les fractions résiduelles correspondent à un puits pour l'écosystème qui n'est pas compensé par des apports, le système étant fermé. On a donc choisi, dans toute cette partie, d'annuler les flux vers les compartiments résiduels : $a_{Pres} = b_{Pres} = a_{Nres} = b_{Nres} = 0$.

De même il n'y a pas de perte sous forme de N_2 par dénitrification.

Ainsi les sommes globales de P et N restent constantes dans le système.

- L'oxygène est maintenu à peu près constant en compensant les pertes par des apports de 0,18 mg.l⁻¹ tous les jours dans la colonne d'eau, valeur obtenue par calibration.

Le modèle est alors à l'équilibre (presque à l'équilibre pour O_2), ni apports, ni pertes, ni forçage extérieur. La calibration se fait en comparant les valeurs à l'équilibre simulées dans le sédiment aux données. Les variables de la colonne d'eau ne peuvent pas être utilisées pour calibrer le modèle du fait de la trop grande simplicité de la partie pélagique. En effet aucun des principaux mécanismes n'est simulé (production primaire, consommation et excrétion des huîtres, biodépôts...). On obtient un premier jeu de paramètres (table 3). Les conditions initiales sont choisies comme étant proches des valeurs d'équilibre (table 4).

		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
P_{oe}	(1)	1,42	1,80	2,20	2,63	2,88		
P_{os}	(2)						36,0	208,0
P_{res}	(2)						450,0	450,0
P_{lei}	(2)						0,6	1,50
P_{ads}	(2)						240,0	160,0
P_{ie}	(1)	0,09	0,14	0,24	0,46	0,90		
N_{oe}	(1)	4,0	5,1	6,3	7,5	8,4		
N_{os}	(2)						480,0	330,0
N_{res}	(2)						3000,0	3000,0
NH_{4ei}	(2)						0,57	0,75
NO_{3ei}	(2)						0,16	0,05
NH_{4e}	(1)	0,2	0,5	0,75	1,5	2,5		
NO_{3e}	(1)	0,06	0,09	0,15	0,29	0,57		
O_2	(3)	7,3	7,2	7,0	6,65	6,20	0,85	0,0

(1) $\mu\text{mol.l}^{-1}$; (2) $\mu\text{g.g}^{-1}$; (3) mg.l^{-1}

Table 4 : Conditions initiales du modèle.

Dans cette simulation (figure 4), la couche 0-5 cm est oxygène bien que la concentration moyenne d'oxygène soit faible (0,85 mg.l⁻¹). La couche 5-10 cm est anoxique (< 0,5 mg.l⁻¹). Cette situation permet d'étudier les deux types de métabolisme qui coexistent dans le temps et varient avec la profondeur. La concentration de matière organique (en P et N) décroît avec la profondeur en raison des apports par sédimentation en surface et de la minéralisation plus efficace en zone oxygène. Paradoxalement, alors que la minéralisation est plus active en surface, les concentrations de phosphates et d'ammonium sont plus faibles dans cette boîte. Pour le phosphore, la désorption en milieu anoxique est responsable des plus grandes concentrations dans la couche de fond et pour l'azote, la nitrification consomme NH₄ en surface et la dénitrification produit NH₄ au fond.

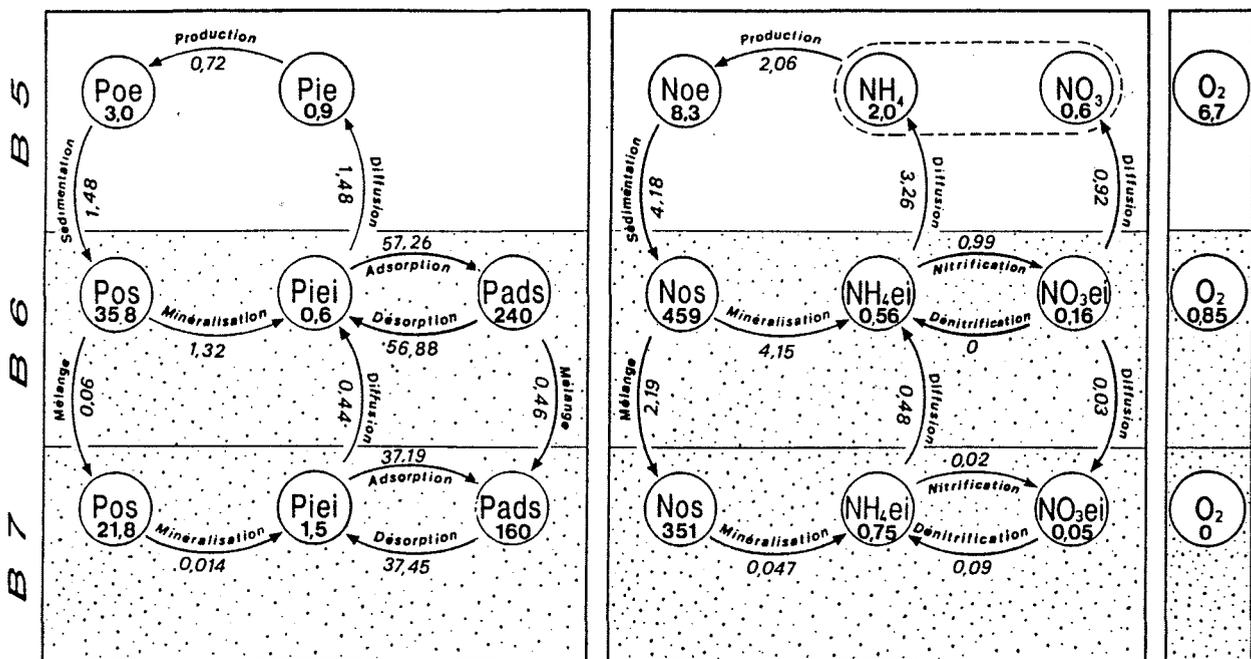


Figure 4 : Simulation à l'équilibre du modèle témoin 7 boîtes.

variables de la colonne d'eau : $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$

variables sédimentaires : $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

flux : $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$

	Modèle témoin		Références		
	B6	B7	0 - 5 cm	5 - 10 cm	
P_{os}	35,8	21,8	13,0 - 52,8	18,6 - 44,0	(1)
P_{res}	450,0	450,0	417,0 - 692,0	319,0 - 815,0	(1)
P_{lei}	0,6	1,5	1,5 - 12,1	0,9 - 6,0	(1)
			0,13 - 1,01	0,14 - 1,1	(2)
P_{ads}	239,8	158,4	100,3 - 399,5	57,0 - 247,2	(1)
N_{os}	459,2	350,8			
N_{res}	3000,0	3000,0			
N_{total}	3459,2	3350,8	1620,0 - 6230,0	360,0 - 6530,0	(2)
NH_{4ei}	0,56	0,75	0,9 - 4,01	0,63 - 5,21	(2)
NO_{3ei}	0,16	0,05	0,005 - 0,048	0,002 - 0,021	(2)
O_{2s}	0,85	0,0			
Flux P	1,64 mmol.m ⁻² .j ⁻¹		0,38 - 2,63 mmol.m ⁻² .j ⁻¹		(3)
Flux NH ₄	3,6 mmol.m ⁻² .j ⁻¹		2,3 - 6,9 mmol.m ⁻² .j ⁻¹		(3)
			1,2 - 15,6 mmol.m ⁻² .j ⁻¹		(4)
Flux NO ₃	0,16 mmol.m ⁻² .j ⁻¹				
Flux O ₂	-0,94 mg.m ⁻² .j ⁻¹		-0,250 - 0,0 mg.m ⁻² .h ⁻¹		(4)

- (1) Données V. Mesnage (com. pers.): Etang de Thau, sous table, toutes saisons confondues
données interstitielles obtenues par peepers
- (2) Données Deslous-Paoli (com. pers.): Etang de Thau, sous table, toutes saisons confondues
données interstitielles obtenues par carottage et presse (ou centrifugation)
- (3) Données Grenz (1991): Etang de Thau, sous table, toutes saisons confondues
- (4) Données N. Mazouni (com. pers.): Etang de Thau, sous table, toutes saisons confondues

Table 5 : Comparaison des variables sédimentaires
et des flux à l'interface, simulés et mesurés.

Les valeurs obtenues à l'équilibre sont du même ordre de grandeur que celles mesurées *in situ* dans l'étang de Thau (table 5) ou dans d'autres lagunes méditerranéennes (Baudinet *et al.*, 1990 ; Moutin et Picot, 1991 ; Pena, 1989).

Les intervalles de valeurs des mesures sont dus :

- à l'hétérogénéité spatiale du sédiment (variation au sein des réplicats)
- à la variation saisonnière (toutes saisons réunies)
- aux techniques de mesures. Par exemple, le dosage des variables dissoutes est fait soit par prélèvement de carottes puis extraction de l'eau interstitielle par presse ou centrifugation

(Deslous-Paoli *et al*, com. pers.) soit par séparation *in situ* de l'eau interstitielle par la technique des peepers (Mesnage et Picot, com. pers.). Les résultats pour les phosphates sont différents, les mesures par carottes sous estimant les valeurs par rapport à la technique des peepers. Ainsi, avant de conclure sur l'adéquation des concentrations simulées de NO_3 aux données provenant des carottes, il faudrait procéder à une intercalibration des techniques. Il en est de même pour le calcul des flux à partir de cloches benthiques ou de peepers (Grenz *et al*, 1991).

Pour certaines variables du modèle aucune comparaison ne peut être faite, c'est le cas de l'azote organique sédimentaire et de l'azote résiduel qui ne sont pas connus *in situ*. Par contre l'azote total qui est la somme ($N_{res} + N_{os}$) correspond aux mesures d'azote particulaire total dans l'étang.

Les flux simulés sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par des cloches benthiques sur le site (table 5) ou sur des sites semblables :

0,3 - 1,4 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ de P	Dans l'anse de Carteau (Baudinet, 1991)
1,1 - 6,4 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ de N	

Par contre les flux calculés d'après les profils dans l'eau interstitielle sont beaucoup plus faibles que ceux simulés et mesurés (Grenz *et al*, 1991). En effet, ils ne prennent en compte que la diffusion moléculaire et ignorent l'effet de la bioturbation et du métabolisme de la macrofaune benthique (Callender et Hamond, 1982 ; Grenz *et al.*, 1991 ; Mac Caffrey *et al.*, 1980 ; Yamada et Kayama, 1987) :

0,007 - 0,1 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ de P	Sous table (Deslous-Paoli <i>et al.</i> , 1991)
0,4 - 1,7 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ de N	
0,016 - 0,07 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ de P	Dans les étangs de Manguio et du Prévost (Moutin et Picot, 1991)
0,31 - 1,48 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ de N	

L'ensemble des flux d'azote et de phosphore simulés à l'équilibre sont présentés en figure 6. La minéralisation se fait essentiellement dans la couche de surface. Dans la couche de fond elle ne correspond qu'à 1% du processus ce qui est négligeable. Les valeurs trouvées (4,15 mmol.m⁻².j⁻¹) correspondent à celles mesurées dans des sédiments côtiers :

27 gN.m ⁻² .cm ⁻¹ ≈ 5,3 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	mer du Nord (Billen, 1978) baie sud de la mer du Nord (Billen, 1982) mer du Nord (Vanderborght <i>et al</i> , 1977) Danemark (Blackburn et Henriksen, 1983)
5,6.10 ⁻⁶ μmol.cm ⁻² .s ⁻¹ ≈ 4,8 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	
6 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ couche aérobie (0-3 cm)	
0,7 mmol.m ⁻² .j ⁻¹ couche anaérobie	
3,3 (nov.) à 5,9 (juil.) mmol.m ⁻² .j ⁻¹	

Les rapports N/P simulés dans la matière organique sont de 2,8 dans l'eau, de 28 dans la couche superficielle de sédiment et de 35 dans la couche sous jacente. L'augmentation du rapport N/P dans le sédiment est causé par une minéralisation plus rapide du phosphore. Les valeurs de ces rapports sont à considérer avec précaution étant donné l'absence de connaissances sur le compartiment N organique dans le sédiment.

Les processus d'adsorption et de désorption sont en équilibre. Il peuvent alors être décrit au moyen d'un isotherme de Langmuir :

$$P_{adsorp} = P_{desorp} \quad \text{soit} \quad k_a \cdot \left(1 - \frac{P_{ads}}{P_{max a}}\right) \cdot P_{iel} = k_d \cdot \frac{P_{ads}}{P_{max a}}$$

d'où $P_{ads} = \frac{b \cdot P_{max a} \cdot P_{iel}}{1 + b \cdot P_{iel}}$ avec $b = k_a/k_d$ (l.mg⁻¹)

Cet équilibre est vérifié pour la couche oxic où P_{ads} calculé à partir de la formule ci-dessus (256 µg.g⁻¹PS) correspond à P_{ads} simulé (240 µg.g⁻¹PS). Dans la couche anoxique, P_{ads} calculé (407 µg.g⁻¹PS) est supérieur à P_{ads} simulé (158 µg.g⁻¹PS) car l'équilibre est déplacé vers la désorption par le paramètre Adanox. Une autre façon aurait été de diminuer b en anoxie (Furumai et Ohgaki, 1988).

La nitrification dans le sédiment est de 1,01 mmol.m⁻².j⁻¹, ce qui correspond au taux moyen calculé dans différents sites côtiers :

0,3 - 1,4 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Henriksen <i>et al</i> , 1981)
0,8 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Blackburn et Henriksen, 1983)
50 - 70 µmol.m ⁻² .h ⁻¹ ≈ 1,2 - 1,62 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Henriksen et Kemp, 1988)
2 - 20 nmol.cm ⁻² .h ⁻¹ ≈ 0,48 - 4,8 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Billen et Lancelot, 1988)

Si on considère la relation selon laquelle la nitrification est égale à 80% de l'ammonification (Billen, 1982 ; Billen et Lancelot, 1988 ; Lancelot et Billen, 1985 ; Vanderborgh *et al*, 1977), le processus de nitrification simulé est faible (24%). Ceci s'explique par la forte demande en oxygène par la matière organique.

La dénitrification se fait dans la couche anoxique et représente 0,09 mmol.m⁻².j⁻¹ soit 1% de la nitrification. Par comparaison :

0,1 - 0,5 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Koike et Sørensen, 1988)
0 - 3.10 ⁻² mmol.cm ⁻² .s ⁻¹ ≈ 0 - 2,6 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Billen, 1982)
50 - 250 µmol.m ⁻² .h ⁻¹ ≈ 1,2 - 6 mmol.m ⁻² .j ⁻¹	(Seitzinger, 1988)

Ces valeurs sont plutôt faibles car la source principale qui est NO₃ produit par nitrification dans les sédiments (Seitzinger, 1988), est faible ici.

Nitrification et dénitrification sont décrits dans le modèle par des réactions du premier ordre en fonction de NH_4 et NO_3 respectivement. Or, l'utilisation d'une formule de type Michaelis-Menten serait plus juste :

$$N_{nitrif} = \frac{NH_{4el}}{NH_{4el} + K_{NH4}} \quad K_{NH4} = 62 \mu\text{mol.l}^{-1} \quad (\text{Henriksen et Kemp, 1988})$$

$$N_{denit} = \frac{NO_{3el}}{NO_{3el} + K_{NO3}} \quad K_{NO3} = \begin{cases} 50 \mu\text{mol.l}^{-1} & (\text{Lancelot et Billen, 1985}) \\ 27 - 53 \mu\text{mol.l}^{-1} & (\text{Seitzinger, 1988}) \end{cases}$$

Comme NH_4 simulé $< K_{NH4}$ et NO_3 simulé $< K_{NO3}$ l'approximation par deux réactions du premier ordre est justifiée.

2. Analyses de sensibilité

a. sensibilité aux paramètres

A l'aide du modèle témoin; la sensibilité du modèle aux paramètres est testée en faisant varier chaque paramètre séparément de plus ou moins 10 % de sa valeur. L'indice d'écart (IC), pour chaque variable, correspond au pourcentage d'écart relatif entre les valeurs d'équilibre de la nouvelle simulation (y) et celle du témoin (y_t), normalisé par le pourcentage de variation du paramètre (soit 10 %) :

$$IC = \frac{1}{10/100} \cdot \frac{|y - y_t|}{y_t} \cdot 100$$

Les deux indices d'écart obtenus pour +10% et - 10% sont moyennés. On obtient un tableau des indices d'écart représenté table 6 pour les boîtes de fond (5), de sédiment oxique (6) et anoxique (7).

Les paramètres auxquels le modèle est sensible ($> 100\%$ d'écart) sont, par ordre décroissant : α , P_{maxa} , $minN_s$, k_T , v et D . La grande sensibilité à la porosité peut s'expliquer par le fait que la porosité intervient dans tous les processus dans le sédiment et à l'interface. C'est un paramètre clé qui doit être calibré *in situ*. Les mesures réalisées sur l'étang (Deslous-Paoli, com. pers.) montrent que la porosité varie de 0,5 à 0,99 . Le paramètre porosité pourrait être ajusté, en fonction des mesures, au site choisi et à la saison.

	k_{prod}	v	k_T	$minP_s$	$P_{max a}$	k_a	k_d	α	$minN_s$	k_{nit}	K_{O_2}	k_{denit}	Adanox	D
B5														
P_{oe}	5,07	94,6	10,14	15,2	136,82	82,77	81,08	361,49	15,2	0	1,69	0	8,45	75,01
P_{ie}	61,8	5,62	84,27	16,85	134,83	78,65	84,27	887,64	16,85	0	0	0	11,24	78,65
N_{oe}	0,61	102,07	8,51	1,22	1,82	0,61	1,82	34,63	5,47	4,79	4,86	0,61	1,82	30,36
NH_{4e}	69,04	4,18	87,87	2,09	2,09	2,09	4,18	46,03	8,37	28,06	4,18	2,09	4,18	27,20
NO_{3e}	62,5	0	125	0	0	0	0	375	125	71,43	0	0	0	0
O_{2e}	0,86	0,86	12,82	0,86	0,86	0,86	1,71	56,41	10,26	0,81	5,13	0	2,56	59,0
B6														
P_{os}	7,26	13,18	1,61	70,74	117,13	70,87	69,93	137,57	65,9	3,62	4,44	0,27	7,13	33,49
P_{iel}	0	8,93	0	17,86	133,93	80,36	80,36	35,71	8,93	8,93	0	0	0	26,79
P_{ads}	0,31	3,39	0,69	9,62	19,68	10,65	10,5	28,57	8,99	0,48	0,59	0,04	5,67	9,16
N_{os}	0,76	3,8	0,39	0,03	0,04	0,03	0,05	8,53	0,43	0,15	0,33	0,01	0,08	5,15
NH_{4el}	7,25	0	0	0	0	0	0	137,68	7,25	26,79	0	0	0	57,97
NO_{3el}	0	0	0	0	0	0	0	250	250	62,50	0	0	0	250
O_{2s}	0	6,76	182,43	0	0	0	0	641,89	128,38	5,88	94,6	0	0	40,54
B7														
P_{os}	1,76	5,27	6,52	17,56	19,82	11,79	11,54	22,33	20,57	1,37	1,76	0	0,75	9,53
P_{iel}	0	0	0	3,33	116,67	83,33	86,67	56,67	3,33	0	0	0	83,33	3,33
P_{ads}	0,09	0,6	0,47	2,24	14,21	10,59	10,59	44,08	2,55	0,19	0,19	0	11,88	1,89
N_{os}	0,12	0,71	0,62	0,01	0,03	0	0,03	3,4	0,31	0,08	0,23	0	0,01	6,04
NH_{4el}	6,41	0	19,23	0	0	0	0	64,1	12,82	13,3	6,41	0	0	51,28
NO_{3el}	0	0	0	0	0	0	0	500	0	0	0	0	0	0
O_{2s}	0	0	0	0	0	0	0	1500	0	0	0	0	0	0

Table 6 : Indices d'écart de l'analyse de sensibilité

La capacité maximale du sédiment à adsorber les phosphates (en situation oxygène) est aussi un paramètre important qui doit être calibré avec attention. Il est dépendant de la température, du pH et de la teneur en matière organique (Furumai et Ohgaki, 1988 ; Schlunbaum et Nausch, 1988 ; Carman et Wulf, 1989 ; Fox *et al*, 1989 ; Furumai *et al*, 1989). Il peut être mesuré par des expériences d'équilibration entre P dissous et P adsorbé (isothermes de Langmuir, figure 5). Il faudra également prendre en compte le domaine de validité de ces expériences.

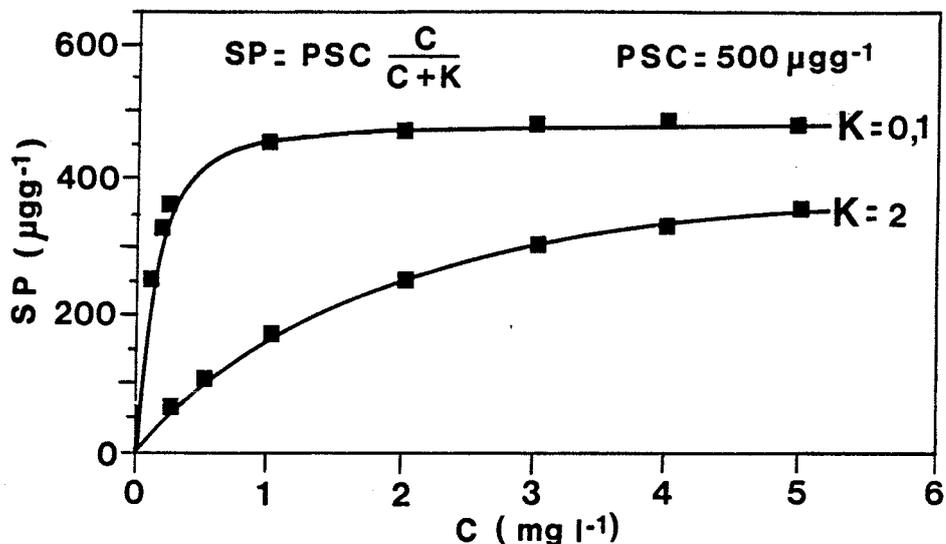


Figure 5 : Isotherme de Langmuir d'adsorption-désorption.

SP : P adsorbé ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{PS}$)

PSC : capacité d'adsorption de P ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{PS}$)

C : P dissous à l'équilibre (mg.l^{-1})

K : coefficient de demi-saturation (mg.l^{-1})

(Schlungbaum et Naush, 1988)

La sensibilité du modèle au taux de minéralisation de l'azote est plus importante que celle du phosphore car ce paramètre est impliqué à la fois dans la minéralisation et dans la consommation d'oxygène.

Le paramètre k_T lié à la température intervient aussi dans de nombreux processus. Il est certainement variable en fonction des processus sur lesquels il agit mais, par manque d'information et par souci de simplicité, il est gardé constant pour toutes les réactions dans le modèle.

Enfin, la vitesse de sédimentation affecte l'azote particulaire dans l'eau et le coefficient de diffusion des variables dissoutes dans le sédiment agit sur NO_3 dans l'eau interstitielle.

Les variables les plus touchées sont, pour la colonne d'eau : P_{oe} et P_{ie} puis NO_{3e} et N_{oe} . Le phosphore organique et le phosphore minéral sont modifiés par la porosité et par P_{maxa} . L'analyse de sensibilité permet ainsi de faire ressortir des influences indirectes entre paramètres et variables. Ainsi P_{maxa} affecte plus le phosphore organique dans l'eau que le phosphore adsorbé, auquel il est directement lié. Dans le sédiment les variables O_2 et NO_{3ei} sont les plus sensibles puis dans une moindre mesure P_{iei} , P_{os} et NH_{4ei} . Le sédiment de fond est moins sensible que la couche oxygène de surface sauf pour l'oxygène et les nitrates. La variable O_2 dans l'eau est stable car aucun processus ne fait varier sa concentration, seule la diffusion agit. L'azote organique dans le sédiment, le phosphore adsorbé sont des variables peu sensibles.

b. Sensibilité à la discrétisation spatiale du sédiment

La simulation de deux couches de sédiment a pour intérêt de représenter une couche de surface oxygène où se fait la nitrification et une couche sous-jacente, anoxique, où a lieu la dénitrification (Vanderborght *et al*, 1977 ; Goloway et Bender, 1982 ; Nakanishi *et al*, 1986 ; Billen et Lancelot, 1988 ; Van Raaphorst *et al*, 1988).

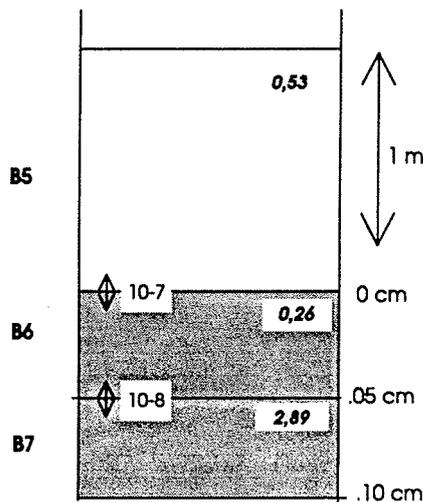
La discrétisation choisie, 0-5 cm et 5-10 cm, correspond à l'échelle d'échantillonnage (Mesnage, com. pers.) pour le fractionnement du phosphore. Toutefois l'épaisseur de la couche oxygène est variable en fonction de la teneur en matière organique et des processus de mélange dans le sédiment (Billen, 1982). Elle peut varier de quarante centimètres pour des sables pauvres en matière organique à quelques millimètres pour des vases riches en matière organique (Billen et Lancelot, 1988). Pour représenter plus justement la couche oxygène dans le modèle en respectant son épaisseur et les variations de cette épaisseur il faut, soit simuler l'épaisseur de la couche oxygène en fonction de l'oxygène (Van der Molen, 1991), soit discrétiser plus finement le sédiment (20 couches de 1 cm : Hosomi et Sudo, 1992 ; 38 couches de 1 cm : Lung *et al*, 1976). Le but de cette opération est de vérifier l'hypothèse selon laquelle la couche de 5 cm est homogène ou de redéfinir un découpage optimal entre couche oxygène et anoxique. Pour cela les cinq premiers centimètres sont découpés en cinq nouvelles boîtes de 1 cm chacune. On obtient alors un modèle formé de onze boîtes superposées.

Les coefficients de dispersion entre les nouvelles boîtes sont ajustés de manière à ce que le temps de résidence dans la boîte d'eau de fond et dans la boîte de sédiment de fond soient identiques au modèle précédent (encadré 1).

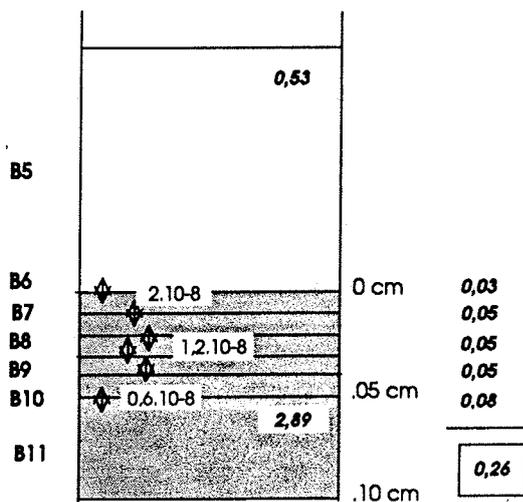
La discrétisation spatiale étant plus fine, le pas de temps de simulation est diminué.

Dans cette nouvelle simulation (fig. 6) les concentrations n'atteignent pas un équilibre car la concentration en O_2 augmente au cours du temps : les apports sont trop élevés et dépassent la consommation benthique. Une des premières conclusions est donc que la demande benthique est plus faible avec cette nouvelle structure. Au niveau du sédiment, les cinq boîtes de 1 cm sont intégrées afin de pouvoir comparer avec le modèle précédent. La concentration en O_2 dans les cinq premiers centimètres augmente peu à peu du fait des apports trop élevés dans la colonne d'eau, ce qui entraîne aussi une augmentation de l'azote dissous dans l'eau interstitielle. Le phosphore minéral dissous est plus important dans la couche de surface, puis décroît du fait de l'adsorption favorisée par l'augmentation d'oxygène. En examinant couche par couche la répartition des variables, on note que seuls les deux premiers centimètres contiennent de l'oxygène (3,5 mg.l⁻¹ dans la boîte 6 et 0,8 mg.l⁻¹ dans la boîte 7 au départ). Les autres boîtes sont anoxiques. Le phosphore adsorbé est nettement supérieur en 6 et 7 mais le phosphore minéral y est plus faible. De même NH_4 est plus concentré dans les deux premiers centimètres. Les concentrations des variables dans les

Modèle 7 boîtes



Modèle 11 boîtes



\updownarrow 10^{-8} coef. de dispersion verticale (m².s⁻¹)
 $0,26$ temps de résidence (j)
 $B5$ boîtes

Hypothèse 1 : le temps de résidence dans les boîtes d'eau de fond et de sédiment de fond ne sont pas modifiés.

T_r : temps de résidence
 F : flux sortant de la boîte

$$T_r = \frac{V}{F}$$

K : coef. de dispersion
 A : surface de contact
 d : distance de contact

$$F = K \cdot \frac{A}{d}$$

$$T_{r5} = T_{r'5} \text{ et } T_{r6} = T_{r'11}$$

$$\Leftrightarrow \frac{V_5}{K_{45} \cdot \frac{A}{d_{45}} + K_{56} \cdot \frac{A}{d_{56}}} = \frac{V'_5}{K'_{45} \cdot \frac{A}{d'_{45}} + K'_{56} \cdot \frac{A}{d'_{56}}} \Leftrightarrow K'_{56} = K_{56} \cdot \frac{d'_{56}}{d_{56}}$$

$$\Rightarrow K'_{56} = 0,2 \cdot 10^{-7}$$

et

$$\Leftrightarrow \frac{V_7}{K_{67} \cdot \frac{A}{d_{67}}} = \frac{V'_{11}}{K'_{1011} \cdot \frac{A}{d'_{1011}}} \Leftrightarrow K'_{1011} = K_{67} \cdot \frac{d'_{1011}}{d_{67}} \Rightarrow K'_{1011} = 0,6 \cdot 10^{-8}$$

Hypothèse 2 : les coefficients de dispersion sont les même pour les cinq boîtes de 1 cm.

$$K'_{67} = K'_{78} = K'_{89} = K'_{910} = K'$$

Hypothèse 3 : le temps de résidence dans l'ensemble des boîtes 6-10 est le même que dans la boîte 6 précédente.

$$T_{r'6} + T_{r'7} + T_{r'8} + T_{r'9} + T_{r'10} = T_{r6}$$

$$\text{avec } V'_6 = V'_7 = V'_8 = V'_9 = V'_{10} = V' \text{ et } d'_{67} = d'_{78} = d'_{89} = d'_{910} = d'$$

$$\Leftrightarrow \frac{V'}{K'_{56} \cdot \frac{A}{d'_{56}} + K' \cdot \frac{A}{d'}} + 3 \cdot \frac{V'}{2 \cdot K' \cdot \frac{A}{d'}} + \frac{V'}{K' \cdot \frac{A}{d'} + K'_{1011} \cdot \frac{A}{d'_{1011}}} = \frac{V}{K_{56} \cdot \frac{A}{d_{56}} + K_{67} \cdot \frac{A}{d_{67}}} \Rightarrow K' = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Encadré 1 : calcul des coefficients de dispersion

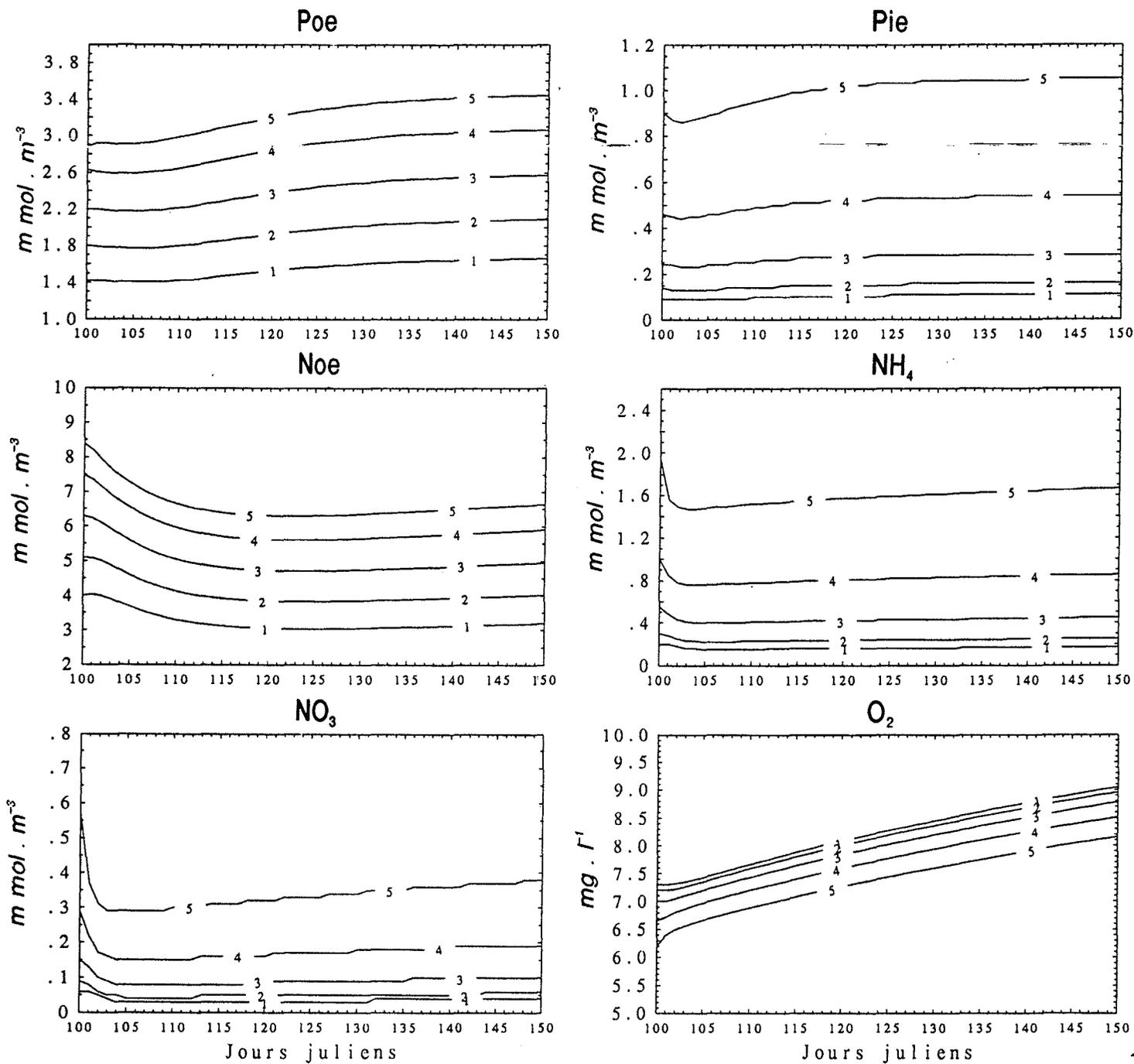


Figure 6 : Simulation du modèle 11 boîtes (6 boîtes de sédiment).

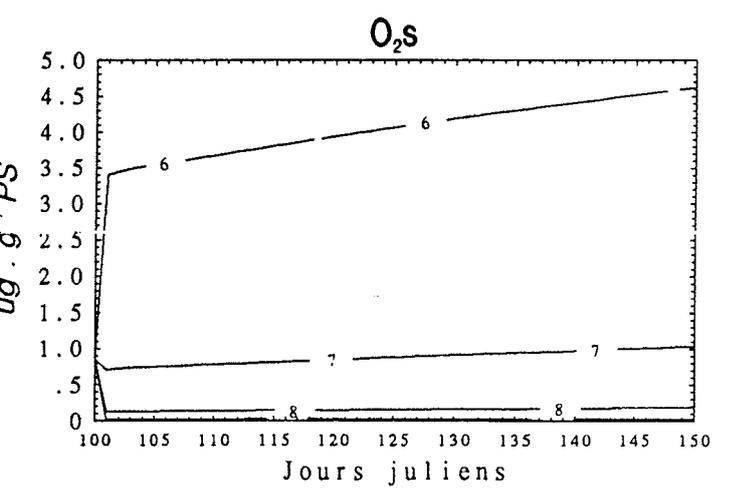
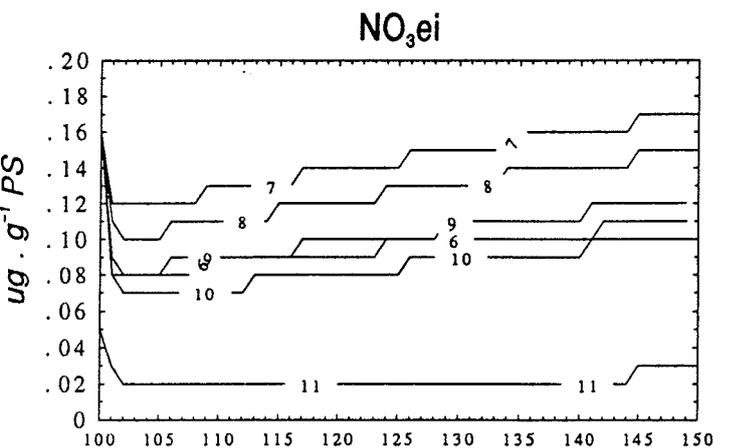
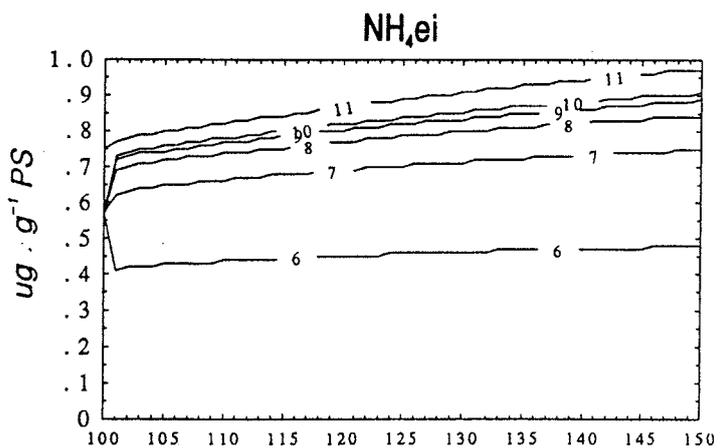
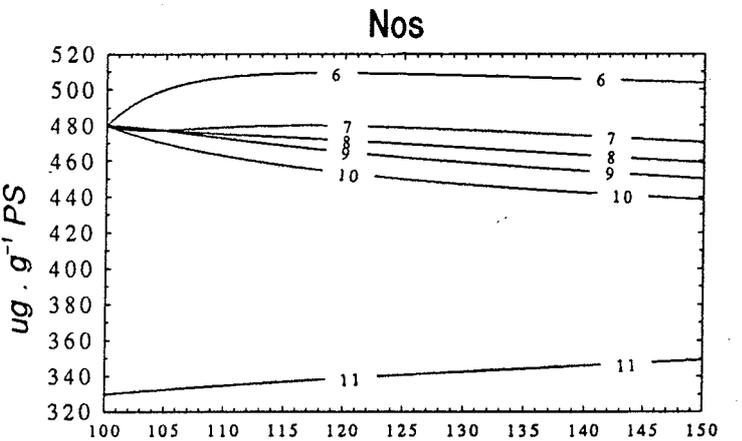
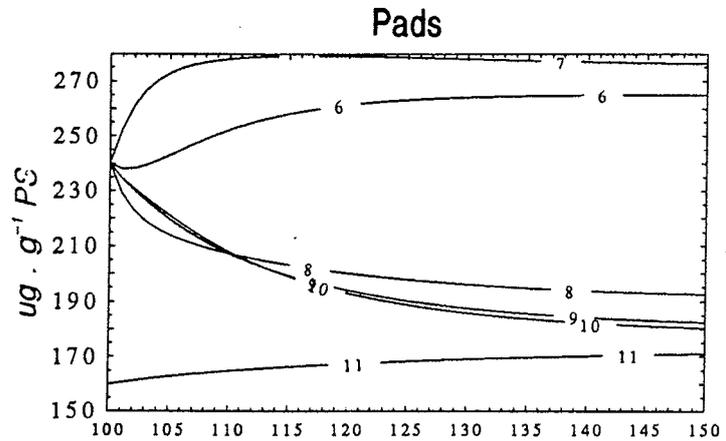
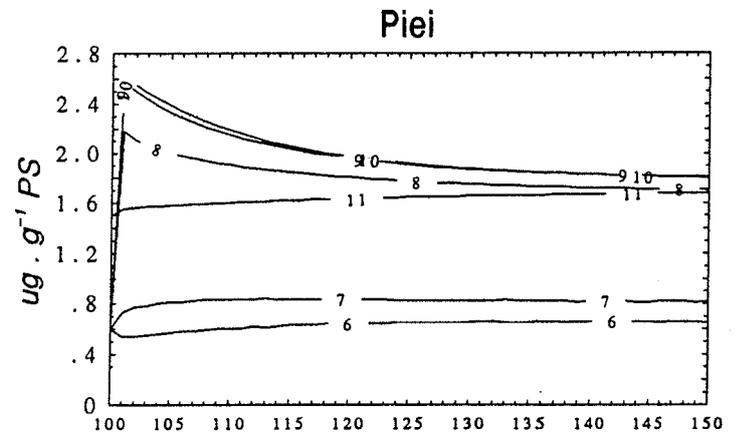
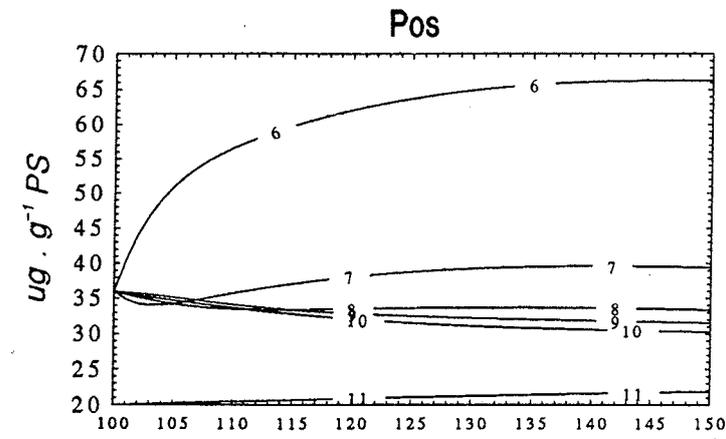


Figure 6 (suite) :
Simulation du modèle 11 boîtes

Jours juliens

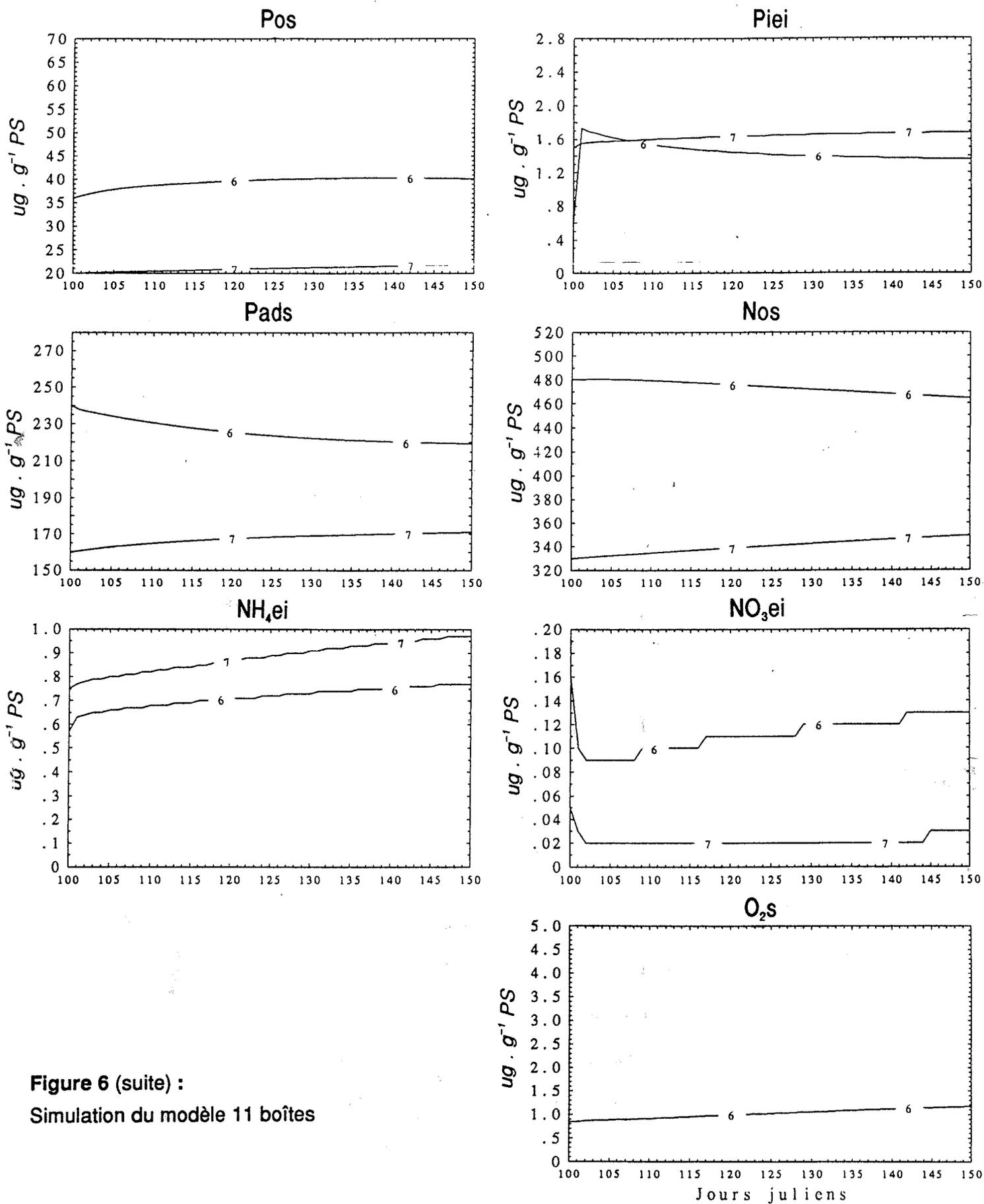


Figure 6 (suite) :
Simulation du modèle 11 boîtes

boîtes 8, 9,10 tendent à se rapprocher de celles de la boîte 11 (5-10 cm). On remarque aussi la répartition décroissante de la matière organique avec la profondeur.

En conclusion il semble qu'il soit plus judicieux de séparer une couche oxygène de 2 cm (ou 2 couches de 1 cm) et une couche anoxique de 2 à 10 cm. Dans ces deux cas, en calibrant l'apport journalier d'oxygène, l'équilibre est atteint dans les boîtes d'eau et il est peu différent, pour chaque variable, de la simulation témoin. Les différences sont plus nettes dans le modèle huit boîtes (0-1 cm, 1-2 cm, 2-10 cm). On retrouve les gradients décroissants avec la profondeur pour la matière organique et pour l'oxygène et de même les gradients inverses pour les phosphates et l'ammonium (table 7). Le phosphore adsorbé présente un maximum dans la couche 1-2 cm qui est causé par une adsorption plus forte dans la boîte 7, aérobie, qu'en boîte 8, anaérobie, et une plus grande concentration de phosphates en boîte 7 qu'en boîte 6 du au relargage dans la boîte sous jacente. De même les concentrations en nitrate sont maximales dans la couche 1-2 cm car plus d'ammonium est disponible dans cette boîte, provenant de la dénitrification ajoutée à l'absence de nitrification dans la boîte de fond.

		B5	B6	B7	B8
P_{oe}	(1)	2,70			
P_{os}	(2)		51,5	35,2	21,1
P_{iei}	(2)		0,5	0,60	1,5
P_{ads}	(2)		230,0	238,0	158,0
P_{ie}	(1)	0,82			
N_{oe}	(1)	5,7			
N_{os}	(2)		430,0	408,0	343,0
NH_{4ei}	(2)		0,4	0,55	0,756
NO_{3ei}	(2)		0,09	0,12	0,04
NH_{4e}	(1)	1,4			
NO_{3e}	(1)	0,31			
O_2	(3)	6,40	3,5	1,5	0,0

Table 7 : valeurs simulées à l'équilibre pour le modèle 8 boîtes

Les flux simulés à l'interface sont équivalents à ceux calculés dans le modèle témoin 7 boîtes.

Modèle témoin 7 boîtes		Modèle 8 boîtes	
P	: 1,64 mmol .m ⁻² .j ⁻¹	P	: 1,36 mmol .m ⁻² .j ⁻¹
NH ₄	: 3,60 mmol .m ⁻² .j ⁻¹	NH ₄	: 2,31 mmol .m ⁻² .j ⁻¹
NO ₃	: 0,16 mmol .m ⁻² .j ⁻¹	NO ₃	: 0,60 mmol .m ⁻² .j ⁻¹
O ₂	: 0,94 mg .m ⁻² .j ⁻¹	O ₂	: 1,06 mg .m ⁻² .j ⁻¹

3. Etudes en situation transitoire

a. effets d'un apport de matière organique

De la matière organique est introduite au dixième jour de la simulation dans les boîtes d'eau sous forme de P_{org} et N_{org} , dans un rapport N / P correspondant à celui qui est simulé dans la colonne d'eau (2,8). Cet apport représente soit une chute de bloom phytoplanctonique soit un pic de biodéposition des huîtres. La réaction du système à cette perturbation est étudiée en terme de variation de l'équilibre et de répartition de cet apport ponctuel entre les différents compartiments de l'écosystème. Plusieurs quantités apportées sont testées de $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ($0,36 \mu\text{mol.l}^{-1}$) à $25 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ($8,93 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pour P). Cette étude est réalisée sur le modèle 8 boîtes.

L'apport ponctuel de matière organique de $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$ de N et de $3,6 \mu\text{mol.l}^{-1}$ de P se traduit par un pic de phosphore et d'azote organique dans l'eau, suivi d'une augmentation des stocks organiques benthiques par sédimentation (fig. 7). L'effet sur le phosphore benthique est plus important que celui sur l'azote organique car le rapport N / P dans la matière organique sédimentaire est très supérieur à celui de la colonne d'eau. L'apport de phosphore est donc, en valeurs relatives, plus grand. Les autres variables sont moins affectées. A la suite de cet apport, la minéralisation est augmentée dans le sédiment. Il en résulte une baisse d'oxygène dans le sédiment puis dans l'eau, une augmentation de phosphates dissous et adsorbés dans les deux couches oxiques. Les répercussions sur le cycle de N sont faibles bien que des expériences d'enrichissement en mésocosmes (Hansen et Blackburn, 1992) aient montré une réelle augmentation des flux de NH_4 .

Le pourcentage de variation relative de chaque variable par rapport au témoin après l'apport de matière organique est calculé cinq jours après le pic et au bout de 100j (équilibre), table 8 :

$$IE = 100 \cdot \frac{|y - y_t|}{y_t} \quad y : \text{simulation} \quad y_t : \text{témoin}$$

Cinq jours après l'apport de matière organique, les variables organiques dans l'eau sont encore considérablement affectées (plus de 100% de variation). Le compartiment P organique benthique est aussi touché selon un gradient décroissant avec la profondeur dû à la sédimentation de la matière organique en surface.

Au jour 100, les pourcentages de variation sont plus faibles mais concernent une plus grande partie des variables, la matière organique apportée s'est répartie dans les différents stocks benthiques et pélagiques. Le phosphore organique dans le sédiment et, par conséquence directe, le phosphate dans l'eau interstitielle sont les plus touchés, avec un maximum pour la couche intermédiaire (B7) dû au mélange dans le sédiment. Le cycle de l'azote est moins perturbé. L'impact sur l'oxygène est plus fort dans les boîtes où les concentrations d' O_2 sont

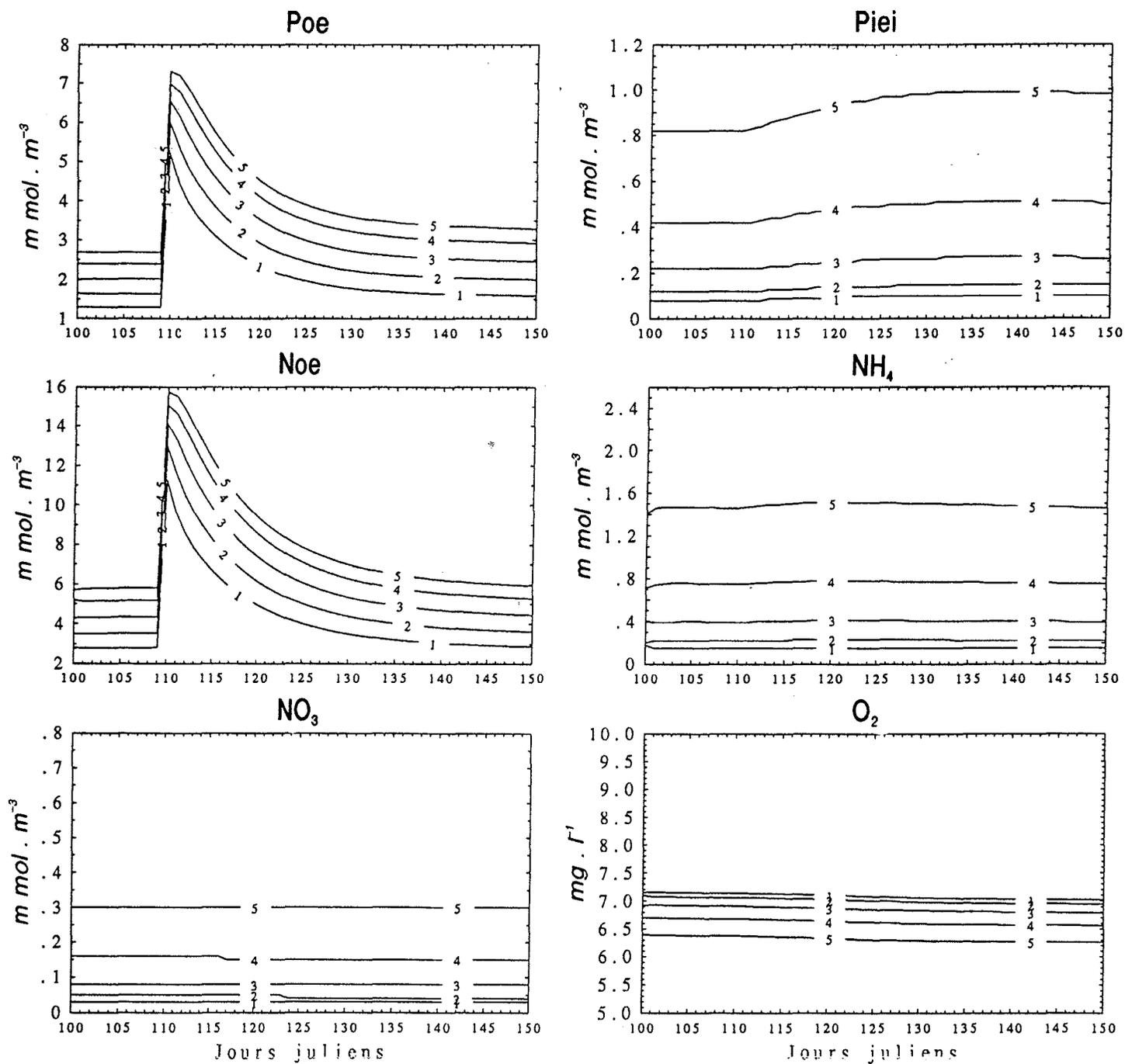


Figure 7 : Simulation d'un apport de matière organique au 10^{ième} jour de simulation.
 Apport de $10 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour N et de $3.5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour P.

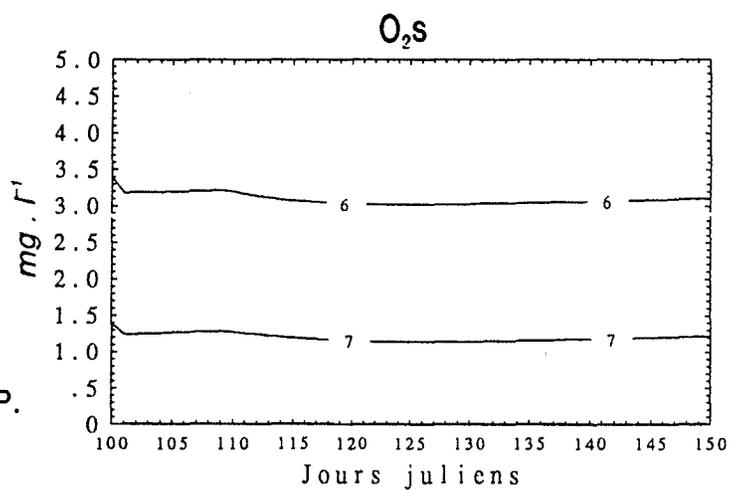
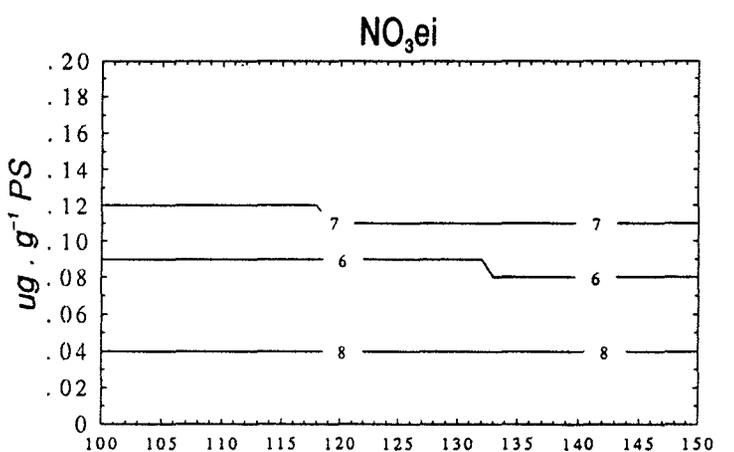
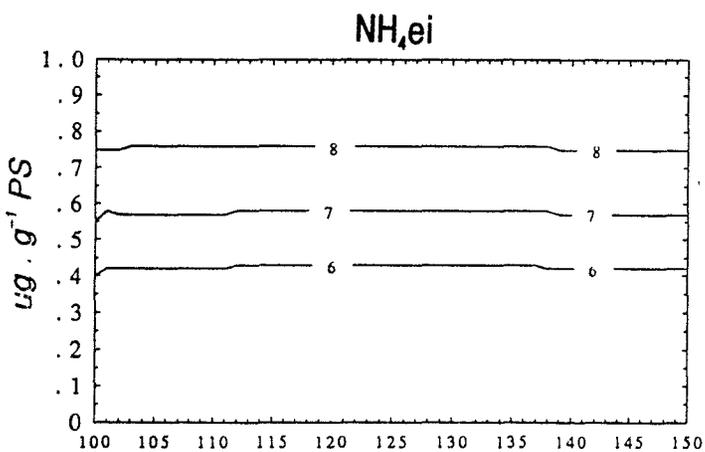
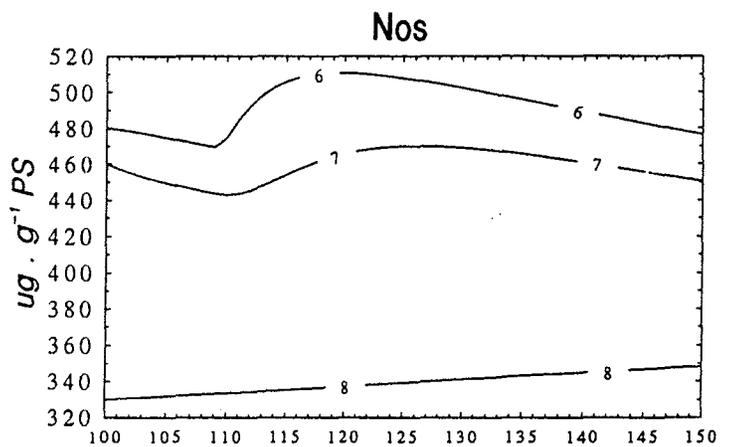
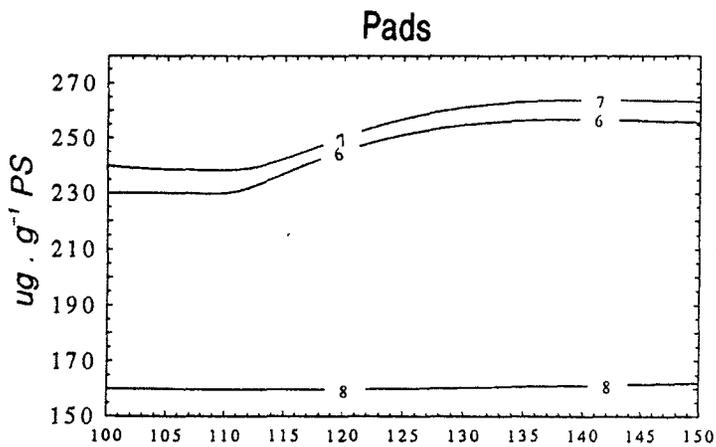
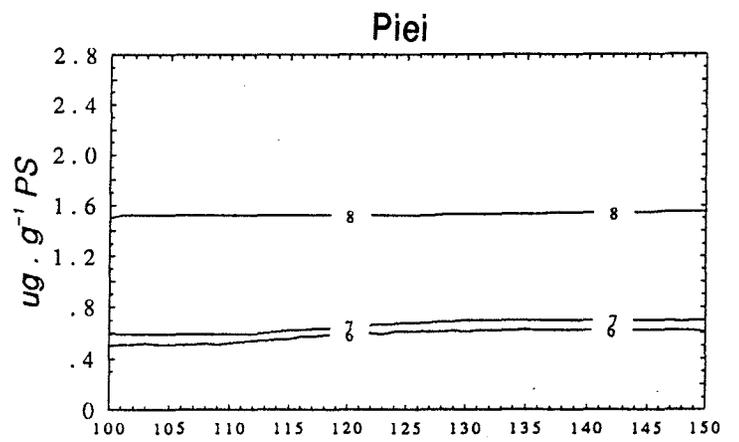
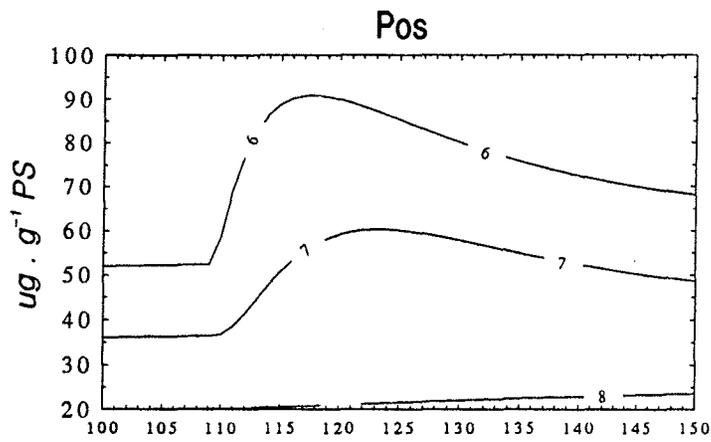


Figure 7 (suite) :

Simulation d'un apport de matière organique
au 10^{ème} jour de simulation.

Apport de $10 \mu mol \cdot l^{-1}$ pour N et de $3.5 \mu mol \cdot l^{-1}$ pour P.

faibles (B7 et B8). Il en résulte une modification du nitrate par les réactions découplées nitrification, dénitrification.

B5	P_{oe}	P_{ie}	N_{oe}	NH_{4e}	NO_{3e}	O_{2e}	
J 15	125,93	6,10	125,30	2,76	0,00	0,31	
J 100	14,07	13,41	090	2,19	6,25	3,64	
B6	P_{os}	P_{iel}	P_{ads}	N_{os}	NH_{4el}	NO_{3el}	O_{2s}
J 15	64,80	7,84	2,45	8,57	2,38	0,00	4,63
J 100	19,36	13,72	7,56	6,91	2,56	0,00	8,45
B7							
J 15	30,87	3,39	1,20	3,08	1,75	0,00	7,63
J 100	22,40	13,56	7,25	7,02	0,00	7,69	13,85
B8							
J 15	0,34	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
J 100	15,98	5,33	3,80	2,86	2,60	20,00	50,00

Table 8 : % de variation des variables après un apport au jour 10 de 10 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$ et 3,6 $\mu\text{mol P.l}^{-1}$. Calcul au jour 15 et 100.

Les variables encadrées correspondent à une variation supérieure à la moyenne (12,42%)

Un apport croissant de matière organique, de 1 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$ à 20 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$ entraîne une variation croissante de chaque compartiment mais pas de changement dans le comportement du système, les deux premiers centimètres restent oxiques. Par exemple le phosphore organique dans le boîte 7 est augmenté de 2% dans le cas d'un apport de 1 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$ (0,36 $\mu\text{mol P.l}^{-1}$) de 22% pour 10 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$ (3,6 $\mu\text{mol P.l}^{-1}$) et de 48% pour 20 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$ (7,2 $\mu\text{mol P.l}^{-1}$).

b. évolution de l'oxygène

Le modèle témoin 8 boîtes est simulé sans considérer d'apports d'oxygène dans la colonne d'eau. Bien que cette situation ne soit pas réelle sur 100 j, elle permet d'étudier les variations d' O_2 dans le sédiment et ses répercussions sur les cycles de N et P.

Dans cette nouvelle simulation, figure 8, la concentration en oxygène décroît dans la colonne d'eau et dans le sédiment et elle devient inférieure à 0,5 mg.l^{-1} dans la boîte 7 (1-2 cm) à partir du 34^{ième} jour et dans la couche superficielle à partir du 75^{ième} jour. Chacun de ces passages, de métabolisme aérobie à métabolisme anaérobie, est marqué par un relargage important de phosphate. Le flux à l'interface passe de 1,3 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 1,7 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et à

3,5 mmol.m⁻².j⁻¹ lorsque tout le sédiment devient anoxique. En anoxie l'équilibre sorption - désorption est déplacé vers la désorption, les quantités de phosphore adsorbé chutent et les concentrations de phosphore dissous augmentent dans l'eau interstitielle et diffusent dans la colonne d'eau. Ensuite, le phosphore organique est augmenté dans l'eau du fait de la liaison directe entre phosphore minéral et organique dans l'eau. Cette augmentation rapide est un artéfact lié à l'absence de simulation du réseau trophique pélagique. La diminution de la quantité d'oxygène dans le sédiment ralentit la minéralisation, et l'azote et le phosphore s'accumulent sous la forme organique benthique (de 110 µg.g⁻¹PS en début de simulation à 343 µg.g⁻¹PS au bout de 100j pour P, et de 850 µg.g⁻¹PS à 1160 µg.g⁻¹PS pour N). Il en résulte une baisse des sels nutritifs pour l'azote (à l'inverse du phosphore qui est désorbé) et des flux à l'interface (de 2,7 à 0,7 mmol.m⁻².j⁻¹pour NH₄ et de 0,5 à 0,0,4 mmol.m⁻².j⁻¹pour NO₃).

Si, dans une telle simulation, on rajoute un apport de matière organique (10 µmol.l⁻¹ pour N et 3,6 µmol.l⁻¹ pour P) au 10^{ème} jour, les variables suivent la même évolution mais les passages en anoxie ont lieu plus tôt, les jours 27 et 72. L'intensité du relargage est la même.

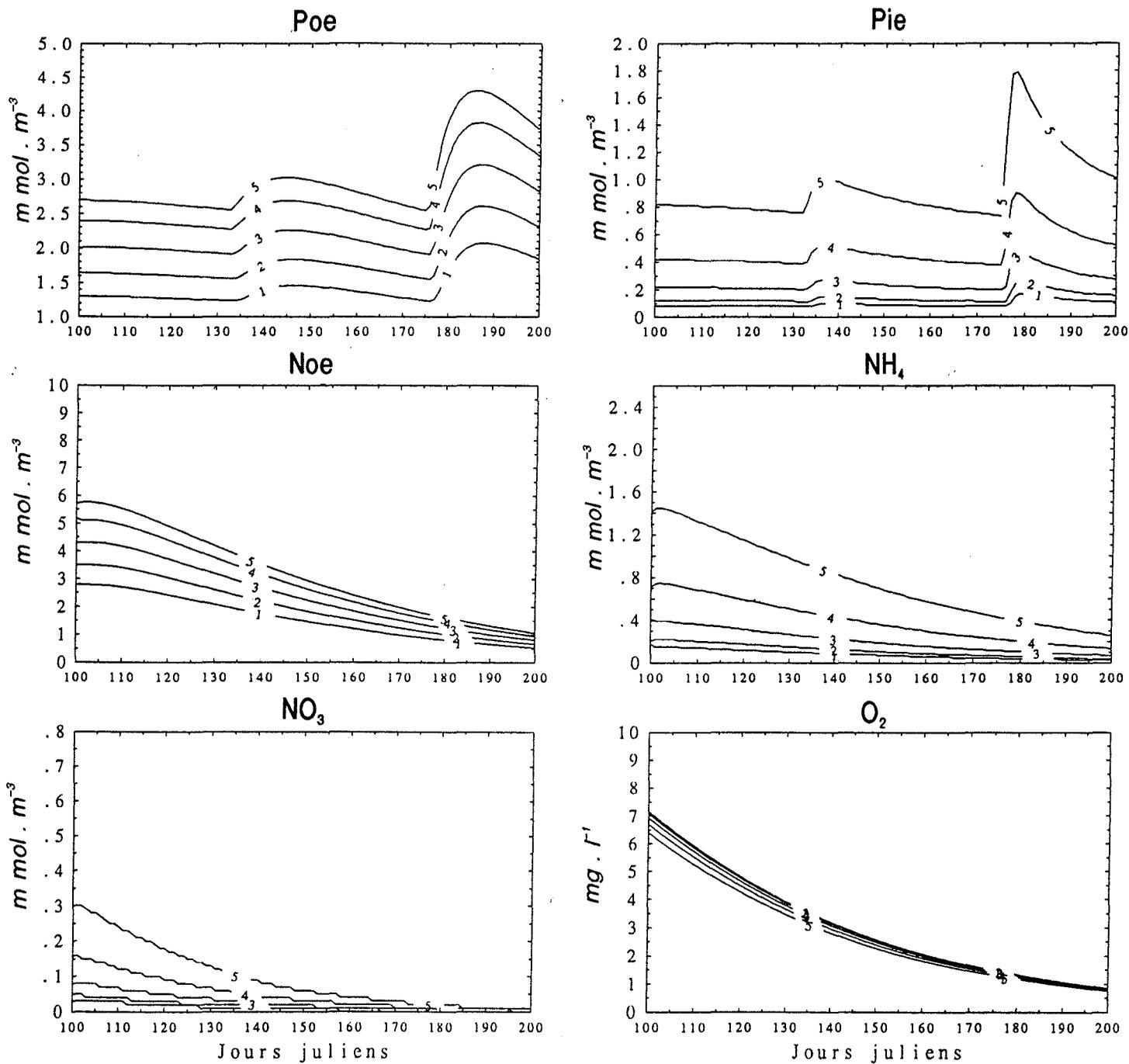


Figure 8 : Simulation sans apport d'oxygène.

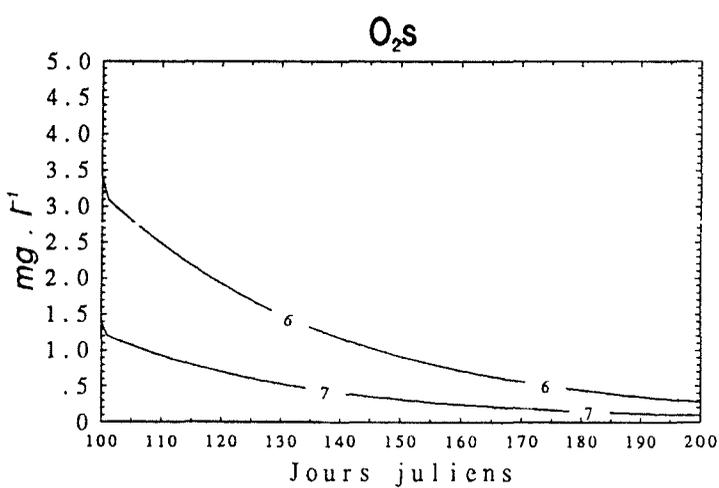
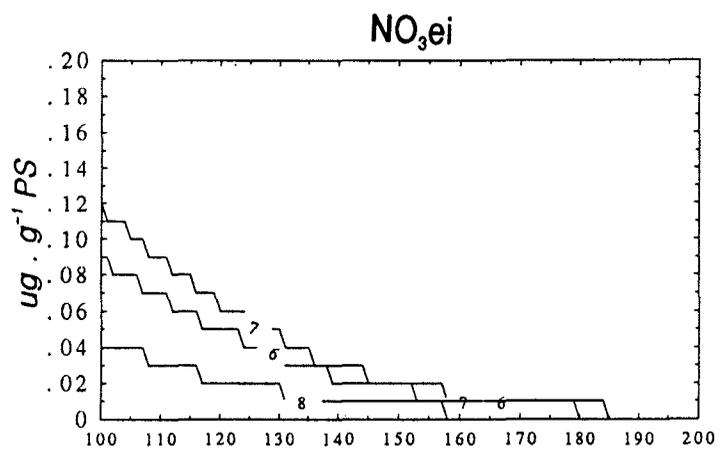
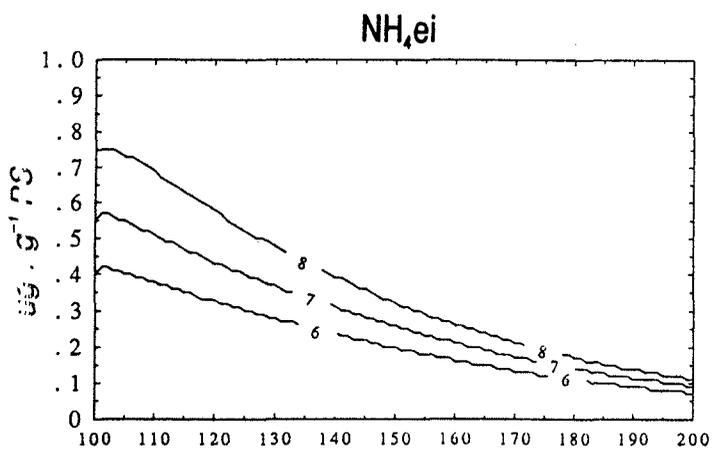
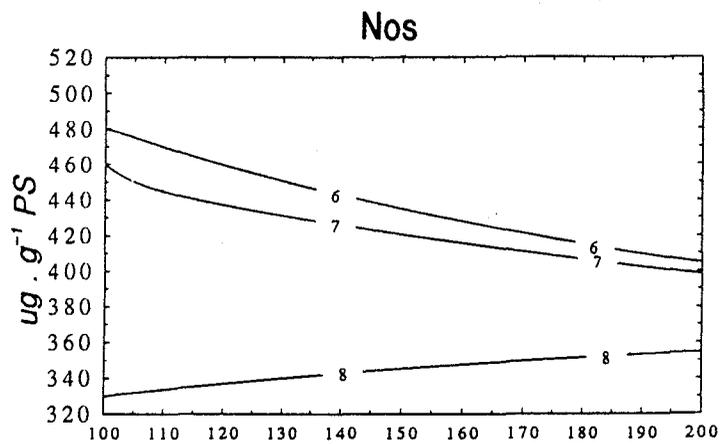
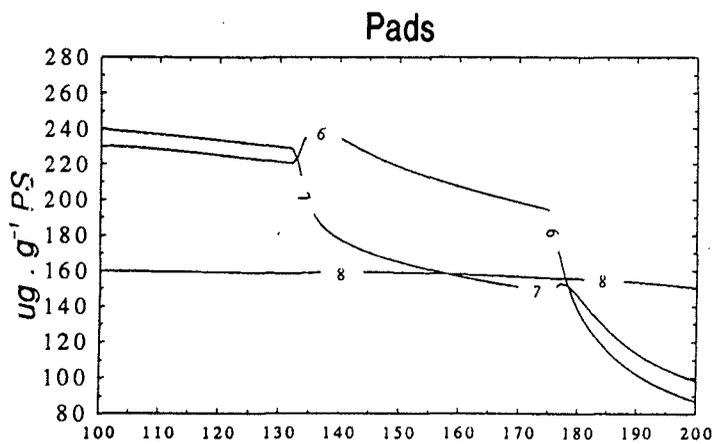
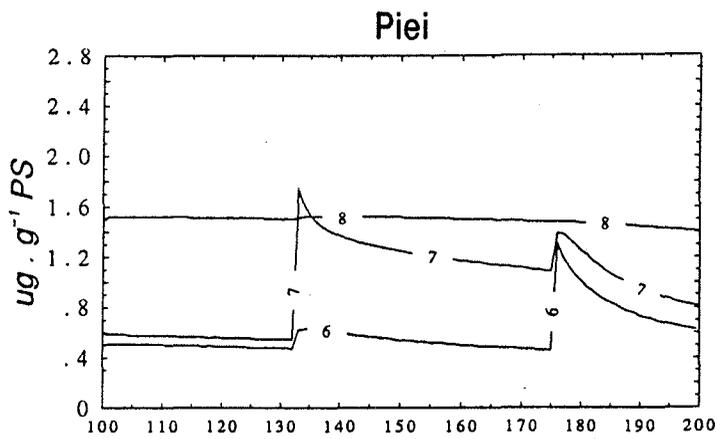
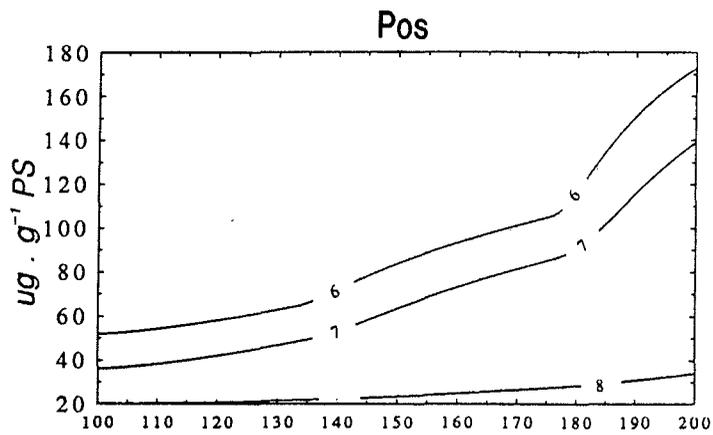


Figure 8 (suite) :
Simulation sans apport d'oxygène.

III. DISCUSSION

Cette étude a pour but l'élaboration d'un modèle de l'interface eau-sédiment, dont l'objectif est d'être ensuite introduit dans un modèle plus vaste d'écosystème. Parmi les hypothèses émises lors de la réalisation du modèle, certaines peuvent être discutées.

1. Structure physique du modèle

a. discrétisation spatiale

Les études sur la discrétisation spatiale de la couche superficielle de sédiment ont montré qu'il est préférable de prendre en compte séparément les deux premiers centimètres. Etant donné que la concentration en oxygène varie au sein même du premier centimètre, jusqu'à quelle limite un tel découpage peut-il aller? Il serait possible de discrétiser encore plus finement mais cela augmenterait la complexité du système et réduirait le pas de temps d'intégration. Le temps de calcul serait alors rallongé. Or ceci est inutile puisque le but du découpage spatial est de représenter correctement les deux couches oxygène et anoxique. Pour réaliser un modèle plus détaillé sur la verticale, il faudrait alors simuler un modèle aux dérivées partielles, 1D vertical (Vanderborght *et al*, 1977 ; Berner, 1980 ; Billen, 1982 ; Jahnke *et al*, 1982 ; Jørgensen *et al*, 1982).

Une autre possibilité aurait été de ne considérer qu'une couche de surface oxygène mais d'épaisseur variable. C'est le choix de Van der Molen (1991). Son modèle d'échange du phosphore à l'interface eau-sédiment simule trois variables : $P_{\text{minéral}}$ dissous, $P_{\text{organique}}$ particulaire et l'épaisseur de la couche oxygène. Celle-ci est proportionnelle à la minéralisation. Elle varie de 0,03 à 0,1 m selon les apports du bassin versant dans le lac. Inversement les processus d'adsorption, désorption et de diffusion sont fonction de l'épaisseur simulée. Un tel modèle est bien adapté pour modéliser les échanges à l'interface. Dès qu'il s'agit de modéliser à la fois la colonne d'eau et le sédiment, ce modèle n'est pas suffisant et entraîne des difficultés mathématiques dans le calcul de la conservation de la masse avec une couche oxygénée d'épaisseur variable. Il est plus aisé de faire un découpage fixe et multiple sur la verticale dans le sédiment avec des épaisseurs augmentant avec la profondeur (Lijklema, 1991).

L'homogénéité horizontale du sédiment n'est qu'une hypothèse simplificatrice. En effet, Lijklema (1991) fait état de variations des teneurs en phosphore dans la couche de surface de 22%. Cette hétérogénéité est due à la sédimentation, à l'hydrodynamisme local, aux

peuplements benthiques... La calibration du modèle doit se faire avec plusieurs mesures dans le sédiment pour éviter des erreurs de plus de 20%.

Dans la colonne d'eau, certains auteurs ont fait ressortir l'importance d'une couche limite d'eau au niveau du sédiment, appelée couche de diffusion limite (Jørgensen et Revsbech, 1985 ; Van Raaphorst *et al*, 1988 ; Santschi *et al*, 1990). Cette couche d'eau, d'épaisseur comprise entre 0,1 mm et quelques millimètres, n'est pas affectée par l'hydrodynamisme de la colonne d'eau. Seule la diffusion moléculaire y est responsable de la circulation des ions (figure 9). Dans le cas où le flux entre l'eau et le sédiment est supérieur au flux diffusif dans cette couche, celle-ci se comporte comme un obstacle aux échanges. Si la demande benthique en O₂ est élevée, même si la colonne d'eau est oxygénée, la couche limite peut ainsi freiner la pénétration d'O₂ dans le sédiment et être responsable de l'apparition de conditions anoxiques dans le sédiment (Jørgensen et Revsbech, 1985). Dans les sédiments côtiers le transfert dans la couche diffusive est environ de 8.10⁻⁶ à 2.10⁻⁵ m.s⁻¹ (Van Raaphorst *et al*, 1988). Si l'on compare les flux avec et sans couche diffusive, dans le cas du modèle :

$$F_{es} = D \cdot \alpha / z \cdot (C_e - C_{ei}) \quad \text{flux eau-sédiment}$$

$$D = 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \alpha = 0,8 \quad z = 0.05 \text{ m} \quad \Rightarrow \quad F_{es} = 1.6 \cdot 10^{-6} \cdot (C_e - C_{ei})$$

$$8 \cdot 10^{-6} \cdot (C_e - C_{ei}) < F_{cl} < 2 \cdot 10^{-5} \cdot (C_e - C_{ei}) \quad \text{flux dans la couche limite}$$

Ce flux étant supérieur au flux eau-sédiment, il est correct de le négliger.

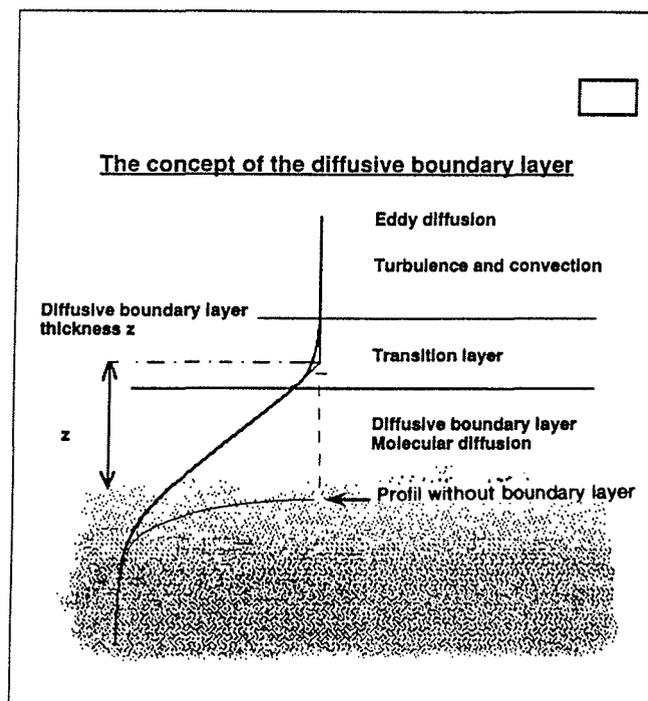


Figure 9 : Concept de la couche limite diffusive de fond. (Santschi *et al*, 1990).

b. échanges dans le sédiment et à l'interface

L'enfouissement dans le sédiment est négligé puisque le modèle travaille sur de courtes périodes de temps. Par conséquent, il n'y a aucune perte par enfouissement, d'où la nécessité de recourir à des compartiments chimiques résiduels pour simuler ces pertes qui compensent les apports par sédimentation en surface. Sur une plus longue durée, il faudrait considérer l'accrétion du sédiment en surface et sa compaction en profondeur, soit un changement de coordonnées verticales pour garder un repère stable et l'introduction de termes advectifs de sédimentation des particules et de transport d'eau interstitielle vers la surface (Lung *et al*, 1976 ; Nakanishi *et al*, 1986 ; Van Raaphorst *et al*, 1988 ; Hosomi et Sudo, 1992).

La remise en suspension ne peut être simulée sur un modèle vertical qu'en ayant recours à un calcul de tension sur le fond en fonction des courants (Tett, 1990 ; Raillard, 1991). Plutôt qu'introduire un tel calcul, la remise en suspension sera simulée lors du couplage du modèle d'interface à un modèle global de l'étang.

La diffusion est responsable des échanges dans le sédiment. C'est un terme général qui regroupe la bioturbation (D_b), l'irrigation (D_i), l'action des vagues et courants de fond (D_{wc}) et la diffusion moléculaire dans le sédiment (D_s) :

$$D = D_b + D_i + D_{wc} + D_s \quad (\text{Viel } et al, 1991)$$

Excepté D_s , il est difficile d'estimer les différents coefficients de diffusion. Il faudrait une calibration du coefficient global *in situ*.

2. Modèle biologique

a. partition de N et P dans le sédiment

Le choix des variables N et P se fait sur leurs caractéristiques chimiques. Ces variables sont ensuite calibrées avec les données obtenues par diverses méthodes de dosage. Se pose alors le problème de la représentativité des mesures (Lijklema, 1991). Par exemple, plusieurs méthodes sont possibles pour fractionner le phosphore :

- extraction par acide et soude et mesure du phosphore apatitique et non apatitique, dosage de P organique par différence (méthode de Williams *et al*)
- extraction par chélatants des fractions soluble, apatitique, liée au fer, organique et résiduelle (méthodes de Bozongo et Martin et de Golterman et Booman)

Les résultats obtenus diffèrent selon les méthodes (Mesnage, 1992) et ne correspondent pas tout à fait aux variables définies dans le modèle.

Le compartiment résiduel

Il regroupe des fractions organique et minérale. La fraction organique correspond à la matière organique réfractaire qui pourrait aussi être représentée comme une variable organique dont le taux de minéralisation est nul. La fraction minérale de P est le phosphore apatitique, quant à N, elle correspond vraisemblablement à la partie fixée de NH_4 (Kamp-Nielsen, 1977 ; Rosenfeld, 1979) mais nécessiterait des connaissances plus approfondies.

Le compartiment organique dissous

Négligée jusqu'à présent, la matière organique dissoute aurait de l'importance dans les cycles de N et P dans la colonne d'eau et dans le sédiment (Henrichs et Farrington, 1979). Yamada *et al* (1987) trouvent des concentrations dans l'eau interstitielle de 47% à 99% NH_4 , de 10% à 50% N_{org} dissous et de 0,4%- 4,7% $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$. L'urée est un des constituants de l'azote organique dissous, elle est produite dans le sédiment par la macrofaune essentiellement, puis hydrolysée en NH_4 ou assimilée par le phytoplancton (Lomstein *et al*, 1989). Le flux d'urée à l'interface eau - sédiment correspond jusqu'à 70% du flux d'azote ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_4 + \text{urée}$) (Lomstein *et al*, 1989) et peut dépasser le flux de NH_4 (Boucher et Boucher-Rodini, 1988).

Avant de modéliser un compartiment organique dissous tel que sur la figure 10, il serait préférable d'estimer son importance *in situ*.

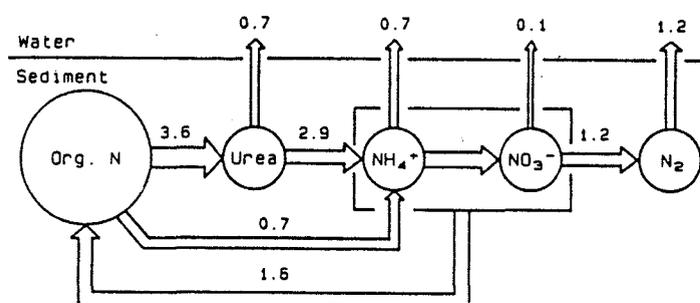


Figure 10 : Modèle d'azote dans le sédiment. Flux exprimés en $\text{mmol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. (Lomstein *et al*, 1989)

L'azote adsorbé

La concentration en NH_4 dissous dans l'eau interstitielle est faible en général car NH_4 se trouve sous forme adsorbée sur les argiles et sur la matière organique (Santschi *et al*, 1990). L'adsorption est une réaction réversible et le compartiment adsorbé se comporte comme un tampon vis à vis des flux de NH_4 à l'interface (Blackburn et Henriksen, 1983). Dans les sédiments marins le rapport $\frac{\text{NH}_4 \text{ dissous}}{\text{NH}_4 \text{ adsorbé}}$ varie de 10% - 25% en situation oxicque à 60% - 70% en anoxie (Yamada *et al*, 87). Ce rapport est plus important dans les eaux douces (Seitzinger, 1988).

Le processus d'adsorption peut être décrit par une relation linéaire entre NH_4 adsorbé et NH_4 dissous en milieu anoxique (Rosenfeld, 1979 ; Boatman et Murray, 1982 ; Mackin et Aller, 1984) : $\text{NH}_{4\text{ ads}} = K_{\text{ads}} \cdot \text{NH}_{4\text{ d}}$

$$K_{\text{ads}} = 0,2 - 1,6 \mu\text{gN.g}^{-1}\text{PS.}(\text{mmol.l}^{-1})^{-1} \quad (\text{Rosenfeld, 1979})$$

$$K_{\text{ads}} = 1,3 \pm 0,1 \mu\text{gN.g}^{-1}\text{PS.}(\text{mmol.l}^{-1})^{-1} \quad (\text{Mackin et Aller, 1984})$$

Cette relation est indépendante de la température (Mackin et Aller, 1984).

D'après ces informations, il semble nécessaire de modéliser le compartiment adsorbé dans le cycle de l'azote comme l'ont fait Nakanishi et al (1986), Klump et Martens (1989). Ce choix est néanmoins discuté par Jacobsen et Jørgensen (1975) pour qui seule la dégradation de la matière organique contrôle les flux d'ammonium. NH_4 adsorbé pourrait alors être négligé dans un modèle d'échanges à l'interface.

b. cinétiques

Couplage nitrification / dénitrification

Y a-t-il ou pas exclusion spatiale et temporelle des deux métabolismes?

La représentation habituelle est de deux couches, celle de surface oxic où se fait la nitrification et celle sous jacente, anoxique, où se fait la dénitrification (Vanderborght et al, 1977 ; Billen, 1978). En réalité il existe un couplage efficace des processus de nitrification et dénitrification qui est difficile à expliquer avec un modèle à deux couches (Henriksen et Kemp, 1988). Ce couplage peut être expliqué avec pour hypothèse une structure hétérogène du sédiment où coexistent des microzones anaérobies en zone aérobie et inversement (Jenkins et Kemp, 1984). L'existence de telles structures est liée à l'activité biologique telle que les terriers où NO_3 est produit dans les parois oxiques et diffuse radialement vers des régions réduites, ou, des pelotes fécales provoquant un environnement réducteur en couche oxic (Aller, 1988 ; figure 11).

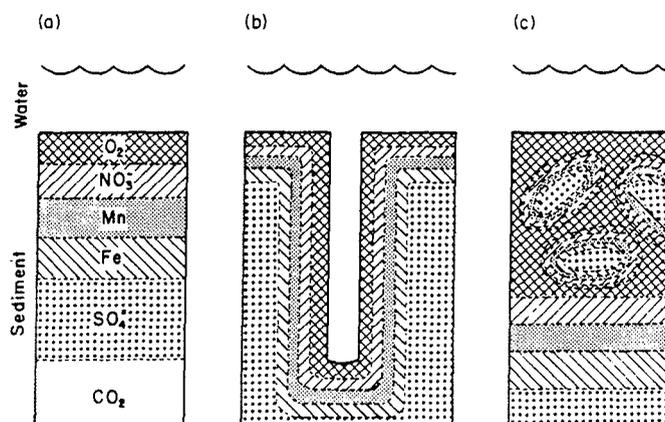


Figure 11 : Succession des principaux oxydants dans le sédiment. (Aller, 1988)

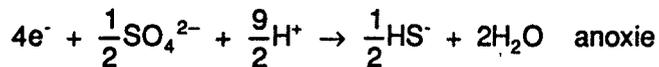
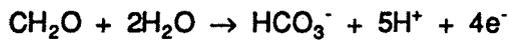
a : répartition 1D verticale idéalisée

b: variation avec des terriers

c : variation avec des pelotes fécales

Minéralisation et accepteurs d'électrons

La minéralisation est une oxydation de la matière organique dont les principaux oxydants sont, dans les sédiments : O_2 , SO_4 puis NO_3 , Fe, Mn.



La minéralisation d'une mole de N organique se fait avec des rapports stœchiométriques de 106/16 moles d' O_2 et de 106/16/2 moles de SO_4 . (Vanderborght *et al*, 77).

La minéralisation anaérobie est moins efficace que la minéralisation aérobie (Kamp-Nielsen, 1977). Il faudrait pour la simuler connaître les concentrations en SO_4 , ce qui augmente encore la complexité du système et demande des mesures *in situ*.

Dénitrification et réduction en NH_4

La dénitrification produit N_2 , N_2O et NO à partir de NO_3 et NO_2 au sens strict. La production de NH_4 à partir de NO_2/NO_3 en conditions anaérobies est appelée réduction ou respiration de nitrates en ammonium, figure 12. Dans les sédiments côtiers la réduction de NO_3 en NH_4 est significative mais reste inférieure à la dénitrification (Koike et Sørensen, 1988). La réduction de NO_3 se répartit en :

7% - 52% production de NH_4

30% - 80% dénitrification

Une seule réaction peut être modélisée avec un pourcentage pour chacun des produits, NH_4 et N_2 (Billen et Lancelot, 1988).

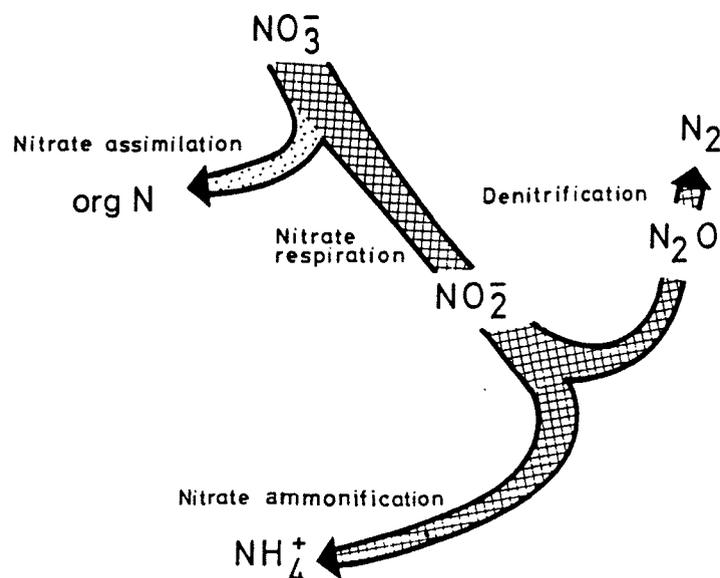


Figure 12 : Réduction de NO_3^- . (Koike et Sørensen, 1988)

c. nouvelles variables

Macrofaune benthique

Elle intervient dans le mélange des particules et de l'eau interstitielle (bioturbation) et chimiquement dans les cycles de N et P (Santschi *et al*, 1990). La macrofaune benthique agit d'une part en modifiant la matière organique par ingestion et d'autre part en excréant du NH_4 et du PO_4 (Gardner *et al*, 1983). L'effet couplé de la bioturbation et de l'excrétion peut entraîner une augmentation du relargage de NH_4 de plus de 50% (Blackburn et Henriksen, 1983). L'excrétion de *Theora lata* (mollusque bivalve) produit un flux de NH_4 supérieur à celui de la bioturbation (figure 13 ; Yamada et Kayama, 1987). L'effet du benthos sur les cycles de N et P peut être simulé à l'aide d'une variable forçante qui relie la biomasse du benthos mesurée *in situ* à l'impact sur les flux simulés à l'interface. Par contre, modéliser le réseau trophique benthique est un étude à part entière qui ne saurait être considérée comme une simple extension de ce modèle.

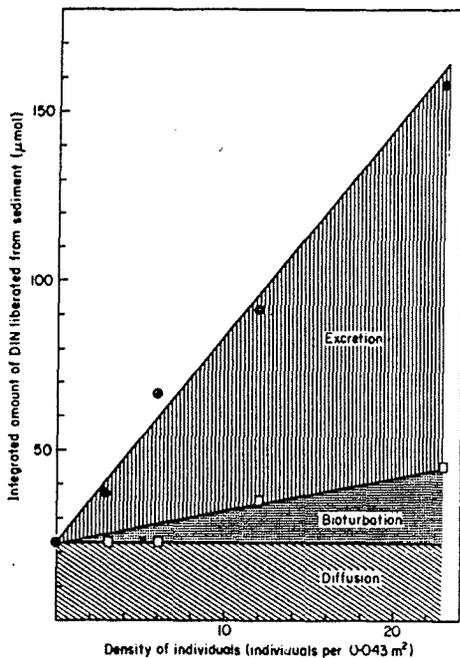


Figure 13 : Relargage de N inorganique dissous par le sédiment en fonction de trois processus. (Yamada et Kayama, 1987).

Phytobenthos

Il agit comme un filtre à l'interface, consommant NH_4 et PO_4 et produisant O_2 (Plante-Cuny et Bodoy, 1987). Les flux de relargage de NH_4 et PO_4 sont diminués, voire inversés par l'activité du microphytobenthos. L'influence indirecte par production d' O_2 sur les flux de N et P est supérieure à l'assimilation directe des sels nutritifs (Sundback et Graneli, 1988). Une telle activité est mesurable *in situ* par comparaison des flux entre cloches claires et obscures (Rizzo, 1990).

De même que pour le zoobenthos, l'effet du phytobenthos sur les cycles de N, P et O_2 peut être introduit dans le modèle, à partir d'estimations sur le terrain, sans simuler la production primaire benthique.

4. Perspectives : Couplage de modèles

Le modèle d'interface eau-sédiment, même avec ses variantes, reste dépendant de la colonne d'eau (sédimentation, échanges, oxygénation...). L'absence de modèle pélagique ne permet l'étude que sur de courtes durées (quelques jours à quelques semaines maximum) pour que le modèle reste réaliste.

a. couplage avec un modèle de la colonne d'eau

Les cycles de N et P dans la colonne d'eau ont ici deux caractéristiques : le réseau trophique planctonique et les filtreurs (huîtres, moules). Par conséquent, le couplage doit se faire avec les deux sous-modèles de production primaire et de croissance des huîtres (Bioteau et Bacher, com. pers.), figure 14. Le modèle qui en résulte, modèle vertical, sera calibré à l'aide d'un suivi saisonnier sur l'étang. Il sera alors possible de quantifier les principaux flux dans l'écosystème conchylicole et en particulier les interactions filtreurs - eau, eau- sédiment et l'impact des cultures sur le milieu en terme d'enrichissement du milieu et de bilan en oxygène.

b. couplage avec un modèle physique

L'étape précédente reste limitée à la colonne d'eau et au sédiment sous jacent. Pour apprécier le fonctionnement global de l'étang de Thau, toute sa superficie doit être prise en compte. L'étape suivante sera donc de simuler l'ensemble de l'étang à l'aide d'un découpage spatial respectant l'hétérogénéité des structures (phytoplancton, sels nutritifs, Jarry, 1990 ; zones conchylicoles ...). Ces structures sont principalement expliquées par la circulation des masses d'eau. Un modèle hydrodynamique 2D (Millet, 1989) sera couplé au modèle biologique précédent . Les apports du bassin versant et les échanges avec la mer seront introduits. Ce modèle spatial permettra d'étudier les propriétés de l'écosystème : comparaison des zones de culture et des zones non conchylicoles - capacité trophique - quantification des apports par le bassin versant, la mer et le sédiment, comparaison - réponse aux perturbations climatiques (vent, température) - cartographie des zones sensibles aux hypoxies et critères d'apparition des malaïgues.

c. couplage avec un modèle de malaïgue

Enfin, le modèle global permettra de fournir les conditions initiales et aux limites d'un modèle local de malaïgue afin d'étudier le déclenchement, le développement et la fin de la crise dystrophique. Ce modèle local correspond au modèle vertical où les processus consommateurs et producteurs d'oxygène sont approfondis.

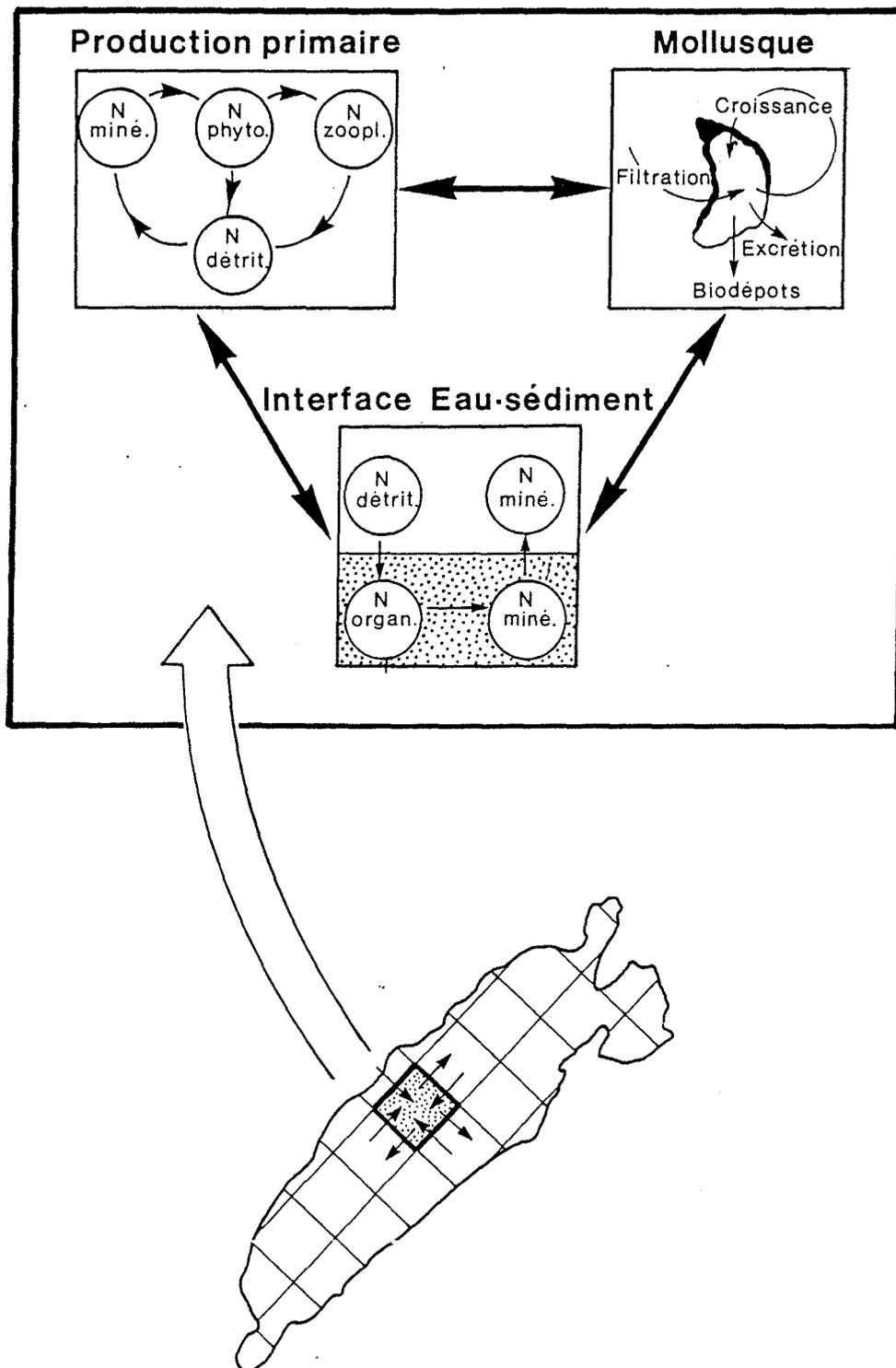


Figure 14 : Couplage des modèles de l'interface eau-sédiment, de production primaire dans la colonne d'eau et de croissance des huîtres dans un modèle physique global de l'étang de Thau

REFERENCES

Aller R.C. 1988.

Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments : the role of burrow structures.

In "Nitrogen cycling in Coastal Marine Environments". Eds. Blackburn et Sørensen, 301-338.

Balzer W. 1984.

Organic matter degradation and biogenic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight).

Limnol. Oceanogr. 29, 1231-1246.

Baudinet D., E. Alliot, B. Berland, C. Grenz, M.R. Plante-Cuny, R. Plante, C. Salen-Picard.

1990. Incidence of mussel culture on biogeochemical fluxes at the sediment-water interface.

Hydrobiologia 207, 187-196.

Belamie R., 1988.

Transfert eau-sédiment. Importance du phosphore dans le milieu aquatique.

Colloque "Le phosphore, ses dérivés et leur comportement dans le milieu naturel."

Dijon, 22-24 nov. 1988.

Berner R.A. 1980.

Kinetics models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments.

In "The sea" Ed. Goldberg. Wiley New-York 5, 427-450.

Billen, G. 1978.

A budget of nitrogen recycling in North sea sediments off the Belgian coast.

Est. Coast. Mar. Sci. 7, 127-146.

Billen, G. 1982.

An idealized model of nitrogen recycling in marine sediments.

Am. J. Sci. 282, 512-541.

Billen, G. 1982.

Modelling the processes of organic matter degradation and nutrient recycling in sedimentary systems.

In "Sediment microbiology" Eds. Nedwell et Brown. Academic Press, London, 15-52.

Billen G., C. Lancelot, 1988.

Modelling benthic nitrogen cycling in temperate coastal ecosystems.

In "Nitrogen cycling in coastal marine environments". Eds Blackburn et Sorensen, 341-378.

Blackburn T.H., K. Henriksen. 1983.

Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters.

Limnol. Oceanogr. 28, 477-493.

Boatman C.D., J.W. Murray, 1982.

Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments : process and controls of adsorption.

Limnol. Oceanogr. 27, 99-110.

Borgman et Arditì. 1989.

Boström B., F. Pettersson. 1982.

Different patterns of phosphorus release from lake sediments in laboratory experiments.

Hydrobiologia 92, 415-429.

Boström B., J.M. Andersen, S. Fleisher, M. Jansson. 1988.

Exchange of phosphorus across the sediment interface.

Hydrobiologia 170, 229-244.

Boucher G., R. Boucher-Rodini. 1988.

In situ measurement of respiratory metabolism and nitrogen fluxes at the interface of oyster beds.

Mar. Ecol. Progr. Ser. 44, 229-238.

Carignan R., D.R.S. Lean. 1991.

Regeneration of dissolved substances in a seasonally anoxic lake : the relative importance of processes occurring in the water column and in the sediments.

Limnol. Oceanogr. 36, 683-707.

Carman R., F. Wulff. 1989.

Adsorption capacity of phosphorus in Baltic sea sediments.

Est. Coast. Shelf Sci. 29, 447-456.

Chapelle A., P. Lazure, A. Ménesguen. 1993.
Modelling eutrophication events in a coastal ecosystem. Sensitivity analysis.
Est. Coast. Shelf Sci. in press.

Crosby S.A., G.E. Millward, E.J. Butler, D.R. Turner, M. Whitfield. 1984.
Kinetics of phosphate adsorption by iron hydroxydes in aqueous systems.
Est. Coast. Shelf Sci. 19, 257-270.

Dahlback B., L.A.H. Gunnarsson. 1981.
Sedimentation and sulfate reduction under a mussel culture.
Mar. Biol. 63, 269-275.

Deslous-Paoli J.M., J.M. Sornin, F. Durand, M. Chevalier, R. Lagabrielle, M. Pelissier, H. Tournier, C. Juge. 1991.
Cartographie et caractéristiques des sédiments superficiels du secteur concchylicole de l'étang de Thau.
Rap. IFREMER DRO/EM 91.03, 61p.

Detenbeck N.E., P.L. Brezonik. 1991.
Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake.
1. An evaluation of kinetics and equilibrium models
2. Effects of ph and sediment
Environ. Sci. Technol. 25, 395-409.

DiToro D.M., P.R. Paquin, K. Subburamu, D.A. Gruber. 1990.
Sediment oxygen demand model : methane and ammonia oxydation.
J. Environ. Eng. 116, 945-986.

Fisher T.R., P.R. Carlson, R.T. Barber. 1982.
Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries.
Est. Coast. Shelf Sci. 14, 101-116.

Fox I., M.A. Malati, R. Perry. 1989.
The adsorption and release of phosphate from sediments of a river receiving sewage effluent.
Wat. Res. 6, 725-732.

Frisoni G.F., A.M. Cepja. 1989
La malaigue dans les étangs littoraux du Languedoc Roussillon.

Rapport CEPRALMAR, 48p.

Furumai H., S. Ohgaki. 1988.

Radiochemical analysis of phosphorus exchange kinetics between sediments and water under aerobic conditions.

J. Environ. Qual. 17, 205-212.

Furumai H., T. Kondo, S. Ohgaki. 1989.

Phosphorus exchange kinetics and exchangeable phosphorus form in sediments.

Wat. Res. 6, 685-691.

Gadel F., R. Daumas, G. Cahet, A. Bianchi. 1981.

Evolution 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.

Gardner W.S., T.F. Napela, D.R. Slavens, G.A. Laird. 1983.

Patterns and rates of nitrogen release by benthic Chironomidae and Oligochaetidae.

Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40, 259-266.

Gerino M. 1990.

The effects of bioturbation on particle redistribution in Mediterranean coastal sediment. Preliminary results.

Hydrobiologia 207, 251-258.

Goloway F., M. Bender. 1982.

Diagenetic models of interstitial nitrate profiles in deep sea suboxic sediments.

Limnol. Oceanogr. 27, 624-638.

Golterman H.L., A. Booman, 1988.

Sequential extraction of iron-phosphate from sediments by chelating agents.

Verh. Internat. 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 2, 152p.

Grenz C., M.N. Hernin, D. Baudinet, R. Daumas. 1990.

In situ biochemical and bacterial variation of sediments enriched with mussel biodeposits.

Hydrobiologia 207, 153-160.

Grenz C., T. Moutin, B. Picot, H. Masse. 1991.

Comparaison de deux méthodes de mesure de flux de nutriments à l'interface eau-sédiment : méthode des peepers et méthode des chambres benthiques.

C. R. Acad. Sci. Paris, 313, 239-244.

Grenz C., M.R. Plante-Cuny, R. Plante, E. Alliot, D. Baudinet, B. Berland. 1991.

Measurement of benthic nutrient fluxes in Mediterranean shellfish farms : a methodological approach. Oceanologica Acta 14, 195-201.

Hall P.O., L.G. Anderson, M.M. Rutgers van der loeff, B. Sundby, S.F.G. Westerlund. 1989.

Oxygen uptake kinetics in the benthic boundary. Limnol. Oceanogr. 34, 734-746.

Hamon P.Y., H. Tournier. 1986.

Evolution de la biomasse de mollusques en élevage dans l'étang de Thau de 1980 à 1984.

Rev. Trav. Inst. Pêches Marit., 48, 33-44.

Havis R.N., D.W. Ostendorf. 1989.

Approximate dynamic lake phosphorus budget models.

J. Env. Eng. Am. Soc. Civ. Engen. 115, 809-821.

Hecky R.E., P. Kilham. 1988.

Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments : a review of recent evidence on the effects of enrichment.

Limnol. Oceanogr. 33, 796-822.

Henrichs S.M., J.W. Farrington. 1979.

Aminoacids in interstitial waters of marine sediments.

Nature 279, 319 - 322.

Henriksen K., J.I. Hansen, M.T. Blackburn. 1981.

Rates nitrification distribution of nitrifying bacteria and nitrate fluxes in different types of sediment from danish waters. *Mar. Biol.* 61, 299-304.

Henriksen K., W.M. Kemp. 1988.

Nitification in estuarine and coastal marine sediments.

In "Nitrogen cycling in coastal marine environments". Eds Blackburn et Sorensen, 207-249.

Holdren G.C., D.E. Armstrong. 1980.

Factors affecting phosphorus release from intact sediment cores.

Environ. Sci. Technol. 14, 79-87.

Hosomi M., R. Sudo. 1992.

Developpment of the phosphorus dynamic model in sediment-water system and assesment of eutrophication control programs.

Wat. Sci. Tech. 26, 1981-1990.

Howarth R.W. 1988.

Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems.

Ann. Rev. Ecol. 19, 89-110.

Imboden. 1974.

Ingall E.D., P. van Cappellen. 1990.

Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments.

Geoch. Cosmoch. acta 54, 373-386.

Ishikawa M., H. Nishimura. 1989.

Mathematical model of phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water.

Wat. Res. 23, 351-359.

Jacobsen O.S., S.E. Jorgensen. 1975.

A submodel for nitrogen release from sediments.

Ecol. Model. 1, 147-151.

Janhke R.A., S.R. Emerson, J.W. Murray. 1982.

A model of oxygen reduction, denitrification, and organic matter mineralization in marine sediments.

Limnol. Oceanogr. 27, 610-623.

Jørgensen S.E., L. Kamp-Nielsen, H.F. Meyer. 1982.

Comparison of a simple and a complex sediment phosphorus model.

Ecol. Model. 15, 99-124.

Jørgensen B.B., N.P. Revsbech. 1985

Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus.

Limnol. Oceanogr. 30, 111-122.

Kamp-Nielsen L. 1974.

Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchanges rates.

Arch. Hydrobiol. 2, 218-237.

Kamp-Nielsen L. 1975.

A kinetic approach to the aerobic sediment-water exchange of phosphorus in lake Esrom.

Ecol. Model. 1, 153-160.

Kamp-Nielsen L. 1977.

Modelling the temporal variation in sedimentary phosphorus fractions.

In "Interactions between sediments and freshwater", ed. Golterman, 277-285.

Kamp-Nielsen L., J.M. Andersen. 1977.

A review of the literature on sediment : water exchange of nitrogen compounds.

Progr. Wat. Technol. 8, 393-418.

Klump J.V., C.J. Martens. 1989.

The seasonality of nutrient regeneration in an organic-rich coastal sediment : kinetic modeling of changing pore-water nutrient and sulfate distributions.

Limnol. Oceanogr. 34, 559-577.

Koike I., J. Sørensen. 1988.

Nitrate reduction and denitrification in marine sediments.

In "Nitrogen cycling in coastal marine environments". Eds Blackburn et Sorensen, 251-273.

Kozerski H.P., M. Dvorakova. 1976.

A three-layer aquatic ecosystem model : sediment submodel tests and some simulations.
Ecol. Model. 17, 147-156.

Kristensen E., T.H. Blackburn. 1987.

The fate of organic carbon and nitrogen in experimental marine sediments systems : influence of bioturbation and anoxia.
J. Mar. Res. 45, 231-257.

Lancelot C., G. Billen. 1985.

Carbon-Nitrogen relationships in nutrient metabolism of coastal marine ecosystems.
Adv. Aquat. Microbiol. 3, 263-321.

Lennox L.J.: 1984.

Sediment-water exchange in lough ennell with particular reference to phosphorus.
Water Res., 18, 1483-1485.

Lerat Y., P. Lasserre, P. Le Corre. 1989.

Seasonal changes in pore water concentrations of nutrients and their diffusive fluxes at the sediment-water interface.
J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 100, 1-26.

Lijklema L. 1986.

Phosphorus accumulation in sediments and internal loading.
Hydrobiological Bul. 20, 213-224.

Lijklema L. 1991.

Functional models describing fluxes of phosphorus across the sediment-water interface.
Hydrobiologia 24,.

Lomstein B.A., T.H. Blackburn, K. Henriksen. 1989.

Aspect of nitrogen and carbon cycling in the Northern Bering shelf sediments. I. The significance of urea turnover in the mineralization of NH_4^+ .
Mar. Ecol. Prog. Ser. 57, 237-247.

Lung W.S., R.P. Canale, P.L. Freedman. 1976.

Phosphorus models for eutrophic lakes.
Wat. Res. 10, 1101-1164.

Mackin J.E., R.C. Aller. 1984.
Ammonium adsorption in marine sediments.
Limnol. Oceanogr. 29, 250-257.

Mesnager V. 1992.
Comparaison de deux méthodes d'extraction sélective pour évaluer la mobilité des phosphates dans les sédiments de lagunes littorales. Colloque "Environnement Littoral", Nice, juin 92.

McCaffrey R.J., A.C. Myers, E. Dovey, G. Morrisson, M. Bendel, N. Luedtke, D. Cullen, P. Froelich, G. Klinkhammer.
The relation between pore water chemistry and benthic fluxes of nutrients and manganese in Narragansett bay, Rhode Island.
Limnol. Oceanogr. 25, 31-44.

Moutin T., B. Picot. 1991.
Efficacité de la réduction des masses de nutriments dans la prévention des maillages. Echanges de phosphore eau-sédiment en milieu saumâtre. Application aux étangs de l'Or et du Prévost. Rapport USTL-Cemagref-Cepralmar-Agence RMC.

Nakanishi H., M. Ukita, Y. Kawai. 1986.
Study on the modelling of the behavior of phosphorus released from sediments.
Ecol. Model. 31, 105-123.

Pena G. 1989.
Sels nutritifs et micropolluants métalliques dans un écosystème lagunaire : l'étang de Thau. Thèse de doctorat de l'USTL, 143p.

Pichot P., C. Juge, J.L. Guillou. 1990.
La maillage de l'été 1990 dans l'étang de Thau. Rapport interne IFREMER DRO 9001/EM Sète, 15p.

Picot B., G. Pena, C. Casellas, D. Bondon, J. Bontoux. 1990.
Interpretation of the seasonal variations of nutrients in a mediterranean lagoon : étang de Thau.
Hydrobiologia, 207, 105-114.

Plante-Cuny M.R., A. Baudoy. 1987.

Biomasse et production primaire du phytoplancton et du microphytobenthos dans deux biotopes sableux (golfe de Fos, France).

Oceanol. Acta 10, 223-237.

Pomeroy L.R., E.E. Smith, C.M. Grant. 1965.

The exchange of phosphate between estuarine water and sediments.

Limnol. Oceanogr. 10, 167-172.

Raillard O. 1991.

Etude des interactions entre les processus physiques et biologiques intervenant dans la production de l'huître japonaise *Crassostrea gigas* dans le bassin de Marennes-Oléron.

Thèse de l'université Paris VI, 200p.

Rizzo W.M. 1990.

Nutrient exchanges between the water column and a subtidal benthic microalgal community.

Estuaries 13, 219-226.

Rowe G.T., C.H. Clifford, P.L. Hamilton. 1975.

Benthic nutrient regeneration and its coupling to primary productivity in coastal waters.

Nature 225, 215-217.

Santschi P., P. Höhener, G. Benoit, M. Buchholtz-ten-Brink. 1990.

Chemical processes at the sediment-water interface.

Mar. Chemistry 30, 269-315.

Schlunbaum G., G. Naush. 1988.

Nutrient turnover at the sediment/water interface in shallow eutrophic coastal waters.

Kieler Meeresforsch., Sonderh. 6, 184-190.

Seitzinger S.P. 1988.

Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems : ecological and geochemical significance. Limnol. Oceanogr. Spe. Vol. 33, 702-724.

Sundback F., W. Graneli. 1988.

Influence of microphytobenthos on the nutrient flux between sediment and water : a laboratory study.

Mar. Ecol. Prog. Ser. 43, 63-69.

Tassin B. 1987.

Un modèle de l'évolution saisonnière du phosphore dans le lac Lemman.

Sci. Eau 6, 67-95.

Tett P. 1990.

A three-layer vertical and microbiological processes model for shelf seas.

Proudman Oceanographic laboratory, report 14, 84p.

Tournier H., D. Audabram, S. Landrein, J.M. Deslous-Paoli. 1990.

L'oxygène en été dans l'étang de Thau. Contribution à l'étude du risque de "malaigues".

Rapport IFREMER DRO 9002 LEM/ sète.

Ullman W.J., R.C. Aller. 1982.

Diffusion coefficients in nearshore marine sediments.

Limnol. Oceanogr. 27, 552-556.

Vanderborcht J.P., R. Wollast, G. Billen. 1977.

Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments.

Part 1. Mass transfer properties and silica diagenesis.

Part 2. Nitrogen diagenesis.

Limnol. Oceanogr. 787-792, 794-803.

Van der Molen D.T. 1991.

A simple dynamic model for the simulation of the release of phosphorus from sediments in shallow eutrophic systems.

Wat. Res. 25, 737-744.

Van Raaphorst W., P; Ruardig, A.G. Brinkman. 1988.

The assesment of benthic phosphorus regeneration in an estuarine ecosystem model.

Neth. J. Sea Res. 22, 23-36.

Van Raaphorst W., H.T. Kloosterhuis, E.M. Berghuis, A.J.M. Gieles, J.F.P. Malschaert, G.J.

Van Noort. 1992.

Nitrogen cycling in two types of sediments of the southern north sea (frisian front, broad fourteens) : field data and mesocosm results.

Neth. J. Sea Res. 28, 293-316.

Viel M., A. Barbanti, L. Langone, G. Buffoni, D. Paltrinieri, G. Rosso. 1991.

Nutrient profiles in the pore water of deltaic lagoon : methodological considerations and evaluation of benthic fluxes.

Est. Coast. Shelf Sci. 33, 361-382.

Yamada H., M. Kayama. 1987.

Liberation of nitrogenous compounds from bottom sediments and effect of bioturbation by small bivalve *Theora lata* (Hinds).

Est. Coast. Shelf Sci. 24, 539-555.

Yamada H., M. Kayama, K. Fujisawa. 1987.

Seasonal changes of concentrations of inorganic and organic nitrogen in coastal marine sediments.

Est. Coast. Shelf. Sci. 24, 585-598.

Zeitzschell B. 1980.

Sediment-water interaction in nutrient dynamics.

In "Marine benthic dynamics". Eds Tenore K.R., B.C. Coull, 195-218.