



Dynamique du carbone au sein des mangroves - Quantification spatio-temporelle des flux de CO₂ aux interfaces sol-air et eau-air.

Audrey Léopold

► To cite this version:

Audrey Léopold. Dynamique du carbone au sein des mangroves - Quantification spatio-temporelle des flux de CO₂ aux interfaces sol-air et eau-air.. Ecosystèmes. Université de la Nouvelle-Calédonie, 2012. Français. NNT : 2012NCAL0042 . tel-02967470

HAL Id: tel-02967470

<https://unc.hal.science/tel-02967470>

Submitted on 15 Oct 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de la Nouvelle-Calédonie

Ecole Doctorale du Pacifique ED469



THESE de DOCTORAT

Présentée par

Audrey LEOPOLD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LA NOUVELLE-CALEDONIE

Spécialité – Sciences de la Terre et de l'Environnement

Dynamique du carbone au sein des mangroves

-

Quantification spatio-temporelle

des flux de CO₂ aux interfaces sol-air et eau-air.

Sous la direction de : **Michel ALLENBACH et Cyril MARCHAND**

Soutenue publiquement le 14 décembre 2012, à Nouméa, devant le jury composé de :

CLUZEL Dominique, Professeur, Université de la Nouvelle-Calédonie

LEE Shing-Yip, Professeur, Gold Coast University

ABRIL Gwenaël, Directeur de Recherche, CNRS Talence

McKEE Karen, Directeur de Recherche, US Geological Survey

LOVELOCK Catherine, Professeur, University of Queensland

ALLENBACH Michel, Professeur, Université de la Nouvelle-Calédonie

MARCHAND Cyril, Chargé de Recherche, IRD Nouméa

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de Thèse

Examineur

Remerciements aux partenaires financiers

Nous tenons à remercier les mécènes associés à ce travail de thèse, qui ont soutenu non seulement ce projet mais aussi la mise en place de projets sur le plus long terme dans le but d'instrumenter et d'étudier la mangrove dans le cadre d'un Observatoire International.



Nous remercions la mairie de la Foa pour le soutien logistique qu'elle nous a apporté, Corinne Voisin, Madame le Maire de La Foa, Brice Régent et Jean-Pierre Lafay.

Remerciements aux membres de Jury

Je tiens à remercier les membres du Jury d'avoir accepté d'évaluer et de juger ce travail de thèse.

Remerciements

01/11/2009....Aéroport de Toulouse-Blagnac....03/11/2009...Aéroport de Tontouta.

Ainsi commença pour 3 ans, un travail intense et passionnant, entouré physiquement ou non de personnes à qui je me dois d'exprimer des remerciements sincères et chaleureux...

J'aimerais exprimer ma plus grande gratitude à mes directeurs de thèse : Michel Allenbach et Cyril Marchand. Merci de m'avoir donné cette chance inégale, exceptionnelle, d'apprendre, réfléchir, réaliser, innover, et souvent bien sûr, réparer, inventer, essayer, tomber, se relever, faire et refaire.

Michel, merci pour votre soutien permanent, toujours positif, toujours avenant, je sais que vous avez toujours été là pour vous assurer que tout aille bien pour moi.

Cyril, comment te remercier.... Merci pour ta motivation, ton ambition, ta réactivité en période de rédaction. Merci de m'avoir poussée toujours plus : à faire....Merci de m'avoir autant appris, techniquement, scientifiquement...Merci de m'avoir appris ce qu'est le travail de chercheur pour me permettre d'avoir tous les éléments en main pour un futur peut être scientifique. Tu as continué l'enseignement Mangrovien débuté à Mayotte, tu as su me montrer qu'il faut être apte à faire face à toutes situations et toujours mettre à profit les sorties terrains, même si tout, parfois tout tombe en panne, tout rate, tout s'accumule, de la plate qui coule, à l'analyseur de gaz qui ne veut pas, aux pompes qui lâchent, à la nuit qui tombe en embouchure sans feu de navig, au moteur qui ne veut plus non plus.... à tous ces problèmes souvent embêtants, parfois même, vraiment vraiment embêtants, mais finalement jamais graves.....L'adage « tout problème a une solution », n'a jamais eu autant de sens pour moi...Merci aussi, de m'avoir appris que finalement, le terrain c'est bien, le labo c'est super, mais qu'un chercheur se doit d'avoir plusieurs cordes à son arc, en plus de triturer des données, réfléchir, comprendre, penser, rédiger... Merci de m'avoir initiée aux rédactions de projets, et au « devoir » politique. Merci d'avoir été là aussi humainement, dans les moments: «Cyril, s'il te plait, c'est l'heure du ¼ d'heure psy....». Merci de m'avoir fait partager ta passion pour cet écosystème si extraordinaire. Merci chef, pour ta rigueur et ta volonté, même si parfois sur le moment, ça agace. Merci pour tout ce travail de thèse, et merci aussi pour tout ce futur travail d'après thèse....Les joies de la boue et du cycle du carbone ne sont pas terminées. Je terminerais cet aparté pour toi chef ainsi : « A quand le Grand Tonnerre » ?

Des immenses remerciements vont à Jonathan Deborde. Je te dois beaucoup notamment en terme d'autonomie....Si tu es à l'origine de nombreuses réflexions scientifiques, tu es à l'origine de la quasi-totalité des aspects techniques acquis durant ma thèse, grâce à toi et à ton apprentissage, j'ai réussi à me débrouiller seule, notamment à amener des stagiaires sur sites et principalement à les ramener vivants, ce qui n'est pas négligeable....Jo, je te remercie sincèrement pour tout cet apprentissage que tu m'as légué, pour cette confiance en moi que tu as réussi à me donner... Au-delà, de cet apprentissage technique, parfois courageux de ta part, quand il s'agissait la première fois du pilotage du boat en mode « attention, les palétuviers !!!!! ». Merci pour ta rigueur et ta rapidité lors de la rédaction. Outre cet aspect professionnel, merci Jo pour ton endurance vis-à-vis de moi, de mon caractère, vis-à-vis de tout le terrain que je t'ai fait subir comme si ma thèse était aussi la tienne, mettant ta vie extra-professionnelle de côté. Merci pour toutes ces crises de rire sur le terrain, merci d'avoir aussi bien tout géré, même quand tu trouvais ça inutile, si la « reine » e disait il faut, tu faisais, et même quand finalement après coup, la « reine » se rendait compte qu'elle avait tort.....Jo, merci du fond du cœur pour avoir autant donné de TA personne pour MA thèse. (Grâce à toi, j'ai toujours sur moi une mini Tabatah ☺).

Certaines personnes ne sont jamais sous le feu des projecteurs, pourtant, ces personnes représentent des pierres nécessaires à la construction de l'édifice. Ainsi, je tiens à remercier Philippe Gérard et Léocadie Jamet pour leur conseil sur les manips de laboratoire. Merci à Martine Rodier d'avoir toujours eu THE solution pour nous aider. Merci à Hamid Amir et Valérie Medévielle de m'avoir initiée au mystère et à la préparation des mycorhizes. (Merci Valérie aussi pour la préparation des salles de T.P, et pour le reste aussi). Merci à Thierry Hoibian. Merci à Luc Della Patrona, merci Luc pour ton aide et ta patience en période de rédaction.

Je tiens à remercier sincèrement les personnes courageuses et volontaires qui ont aidé à installer le système d'Eddy Covariance au milieu de la Mangrove, merci à Frédéric Delathière, Frédéric Rigaut, Housseim Smeti, Edouard Bourget et Christian Birault....Merci au personnel technique de l'IRD, je pense notamment à Francis Gallois, Jean-Yves Panché, Ludovic Famel, Bernard Andrieux, Miguel Clarke, Angelo Dimateo, Nicaise Daffond, qui ont été là, ci pour réparer un IRGA, ci pour prêter du matériel parfois rendu avec 2 à 3 ans de retard, ci pour réparer à la hâte un bateau. Merci à l'équipe de plongeur notamment Eric Folcher et Bertrand Bourgeois, pour leur travail lors des manip benthiques dans l'obscurité des eaux de mangroves...

Bien sûr, si la thèse est un travail scientifique et technique, c'est aussi un travail éprouvant parfois aidé par le soutien de collègues ou d'amis. Merci à Jean-Pierre Lafay, merci pour ta motivation, tes projets, toutes ces soirées à supporter des mangroviens chez toi, pour ce vol magique, JP merci pour tout. Merci à toi première diplômée de la mangrove team...maintenant chacun sa boue... Merci Nath .Merci à Laure Barrabé, avec qui j'ai partageais bien plus qu'une fin laborieuse de thèse...Merci ma Lolo, pour ces discussions, ces conseils, pour ton soutien, merci pour tes petits trésors postaux, merci pour tes cachettes secrètes, et pour ce truc de ouf de fin de thèse ☺merci mon amie. Encore un petit coup de cravache, la fin est imminente. Merci au Dr J pour ces fous rires permanents, ces crises de thésardite aigüe (mais aussi pour le vas-y fonce Dr Drey quand il s'agissait d'électronique).....Merci à Fanny Rossi et Gaelle Nozach....Merci aussi aux autres thésards (Doc ou futurs Doc) qui au détour d'un café ou d'un couloir, apportent parfois du réconfort ou renforcent l'idée de ras le bol général, merci à Mag et au Dr Preu (merci à vous aussi pour les stats), merci au Dr Gomme (pour les cartes et le reste). Merci au Dr Cool cool, à Gaby et à tous les autres.... Force et Honneur, Courage et Rédaction. Merci aux amis et collègues, je pense notamment à Armelle et au Dr Trape, merci à vous deux (pour R et le reste). Merci à Dr.J premier, (pour ces extras bodéga....), merci à Christophe Menkes, merci à toi humainement et scientifiquement, je n'oublies pas l'aide que tu m'as apportée en m'aidant à rédiger le programme de calcul de pentes.....merci aussi pour tous ces cafés, et pour tous ces bonjours le we qui nous rappelle que la thèse n'est que le début....Merci à la bande de copains restés plus ou moins longtemps sur le caillou, pour les moments partagés, dans l'air, sur terre, ou sous l'eau.

Je tiens à adresser des remerciements particuliers à ma famille, mes parents, mes deux sœurs, Mike et Charli, merci à vous, d'avoir fait votre possible tout au long de ces années pour que je parvienne à faire ce dont j'avais envie, merci d'avoir été là, même à 20 000 kms de moi. Merci de toujours m'avoir épaulée. Ce travail, bien que modeste, vous est dédié.

Je terminerais cet aparté, en te remerciant, toi qui ne veut être nommé, merci d'abord pour ton aide technique, les DB25, les batteries, les circuits d'IRGA, l'Eddy-Cov, les pompes, les PC, parfois même le terrain....Finalement, merci à toi, qui plus que quiconque à supporter les doutes, les pleurs, les hauts, les bas, les peurs, le stress, les nuits blanches. Merci à toi Piteur, pour ton soutien et ton amour.

A mes parents, Jeannine et Jean-Michel

A mes sœurs, Diane et Alexandra

Table des Matières

Table des Matières

Chapitre 1

Le Cycle global du carbone, le contexte de l'étude

I. PROBLEMATIQUE GENERALE DE L'ETUDE	3
A. Stocks, flux et impact anthropique	3
B. L'altération des roches carbonatées	7
C. La biosphère, le sol et le CO ₂	8
D. L'océan et le CO ₂	10
E. Les zones côtières et les mangroves	13
II. L'ETUDE	16
A. Objectifs de l'étude	16
B. Le Cadre financier et institutionnel de l'étude	19
C. Déroulement de l'étude	19

Chapitre 2

La Mangrove

I. DESCRIPTION GLOBALE DES MANGROVES	23
A. Définition	23
B. La dynamique des mangroves et la zonation des palétuviers	28
C. Les adaptations des palétuviers	31
(a) Instabilité et anoxie du substrat : adaptations morphologiques et physiologiques des racines	31
(b) Adaptations à la salinité	34
(c) Adaptations de reproduction : la viviparité	35
D. La production de matière organique	36
(a) L'origine de la matière organique	36
(b) Devenir de la matière organique autochtone et allochtone	40
(1) Le stockage de carbone organique dans les sédiments	40
(2) L'export de carbone organique	40
(3) La dégradation de la matière organique	42
E. Rôles écologiques et socio-économiques	44
II. LA MANGROVE EN NOUVELLE-CALEDONIE	44
A. La Nouvelle-Calédonie : généralités	44
B. Les Mangroves	48
C. La Mangrove de La Foa	49

Chapitre 3

Les flux de CO₂ à l'interface sol - atmosphère

I. INTRODUCTION	53
A. Le pool pédologique et la respiration du sol	53
B. Le métabolisme des sédiments de mangrove	57
II. INFLUENCE OF MANGROVE STANDS ON CO ₂ FLUXES AT SEDIMENT-AIR INTERFACE (NEW-CALEDONIA)	65
Abstract	65
1. Introduction	66
2. Material and Methods	67
2.1 Study Area	67
2.2 Soil characteristics	69
2.3 CO ₂ fluxes measurements	70
3 Results	73
3.1 Soils characteristics	73
3.1.1 Redox and porewater salinity	73

3.1.2 Total Carbon content of soils and total belowground biomass	74
3.1.3 $\delta^{13}\text{C}$ signature and chlorophyll-a contents of surface soils	76
3.2 CO_2 fluxes at the soil-air interface	77
4. Discussion	78
4.1. Biogeochemical characteristics of mangrove stands	78
4.2 Influence of mangrove stand on CO_2 fluxes at soil-air interface	80
4.3 Influence of microphytobenthos on CO_2 fluxes at soil-air interface	84
5. Conclusions	88
III. SEASONAL VARIATIONS OF CO_2 FLUXES FROM MANGROVE SOILS (NEW CALEDONIA)	90
Abstract	90
1. Introduction	91
2. Material and Methods	93
2.1 Study Area	93
2.2 Environmental conditions and soil properties	94
2.3 CO_2 fluxes measurements	96
2.4 Data Analysis	97
3. Results	98
3.1 Microclimatic environmental conditions	98
3.2 Seasonal variations of soil water contents and chl-a contents	99
3.3 CO_2 flux measurements	101
4. Discussion	104
4.1 Temporal variability of mangrove soil respiration	104
4.2 Influence of seasonal parameters on mangrove soil respiration	106
4.2.1 Seasonal variability of soil respiration with the air temperature	106
4.2.2 Soil respiration seasonal variability with the soil water content	108
4.3 Influence of the seasonal evolution of the biofilm on CO_2 fluxes from mangrove soils	110
5. Conclusions	115

Chapitre 4

Les flux de CO_2 à l'interface eau-atmosphère

I. INTRODUCTION	119
A. La pression partielle en CO_2 dans l'eau de mer	119
B. La production de CO_2 dans le milieu aquatique	122
C. Les échanges de CO_2 entre l'air et l'atmosphère	123
II. CARBON DYNAMICS IN A MANGROVE ESTUARINE SYSTEM IN DIFFERENT HYDROLOGICAL CONDITIONS: ALONG THE MAIN CHANNEL AND IN A TIDAL CREEK (NEW CALEDONIA).	128
1. Introduction	128
2. Materials and Methods	130
2.1. Study area	130
2.2. Protocol design	132
2.2.1. Water-Air CO_2 fluxes	132
2.2.2 Water pCO_2	133
2.2.3 Sampling and analytical methods	136
3. Results and Discussion	138
3.1. Physico-chemical quality of river waters upstream and downstream a semi-arid mangrove.	138
3.1.1 Tidal influence	143
3.1.2 Seasonal influence	145
3.1.3 Circadian influence	147
3.1.4 Mangrove influence	147
3.2. Water-Air CO_2 fluxes upstream and downstream the mangrove using pCO_2	149
3.3. Carbon biogeochemistry in a mangrove tidal creek	151
III. SEASONAL AND SPATIAL VARIATION OF CO_2 FLUXES FROM MANGROVE ESTUARINE WATERS USING THE INCUBATION CHAMBER TECHNIQUE	156
1.Introduction	156
2.Materials and Methods	159

2.1. Study area	159
2.2 Protocol design	159
3.Results	160
3.1. General description of hydrological settings	160
3.2. ¹³ C signature of POC	162
3.3. Variations of water-air CO ₂ fluxes	163
4. Discussion	167
4.1. Identification of the different organic carbon inputs to the river	167
4.2. Seasonal, spatial and tidal water-air CO ₂ fluxes	168
5. Conclusions	172

Chapitre 5

Synthèse & Perspectives

References

Chapitre 1

Le Cycle global du carbone, le contexte de l'étude

Chapitre 1 - Le cycle global du carbone, le contexte de l'étude

I. Problématique générale de l'étude

A. Stocks, flux et impact anthropique

Avec l'avènement de l'ère industrielle, le développement technologique et l'explosion démographique ont accru les demandes en énergie, en espace, en traitement des déchets, en besoins alimentaires, en transport, ou encore, en logements... Ces activités ont généré une augmentation des émissions de Gaz à Effet de Serres (G.E.S, *fr*; G.H.G,*en*) et, par conséquence, une hausse marquée de leurs concentrations dans l'atmosphère : le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), les perfluorocarbures (PFCs), les hydrofluorocarbures (HFCs), l'hexafluorure de soufre (SF₆) et les Substances Appauvrissant la Couche d'Ozone (SACO ou ODS, Ozone Depleting Substances) : les chlorofluorocarbures (CFCs), les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs), ou encore, les bromofluorocarbures (halons) peuvent être cités (IPCC, 2007). L'augmentation de leurs concentrations atmosphériques est estimée être largement responsable du forçage radiatif global induit par l'Homme sur le climat terrestre. Parmi les G.E.S, le CO₂ est considéré comme le principal acteur de ce forçage en raison des quantités anthropiques émises comparativement aux autres GES. Les concentrations de CO₂, estimées à 280 ppm en 1750, ont atteint 367 ppm en 1999, puis 379 ppm en 2005 (Figure I.1). Ces rejets anthropiques ont ainsi augmenté de 80% entre 1970 et 2004. Si l'utilisation des combustibles fossiles est nettement responsable des émissions de GES, le changement d'affectation des terres, notamment par la déforestation et la décomposition de la matière organique préalablement stockée dans les sols, est la seconde cause d'émission de CO₂ dans l'atmosphère. Le dioxyde de carbone est devenu, sans conteste, un sujet de préoccupation majeure d'un point de vue scientifique et socio-économique. Ainsi, le 11 décembre 1997, le protocole de Kyoto a été

adopté dans le cadre de la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. Ce traité vise d'une part à la stabilisation et d'autre part, à la diminution des émissions de GES dans l'atmosphère des pays signataires.

La $p\text{CO}_2$ atmosphérique, soit la pression partielle en CO_2 de l'atmosphère, est essentiellement contrôlée par des processus physico-chimiques et biologiques de stockage et de transfert du carbone entre les différents pools ou réservoirs existants (Berner, 1989; Hedges, 1992).

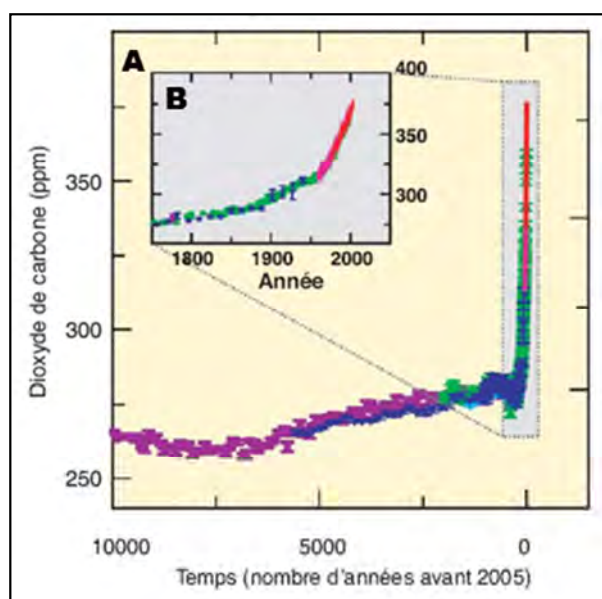


Figure I.1 - Concentrations atmosphériques de CO_2 durant les 10 000 dernières années (A) et depuis 1750 (B). D'après le rapport de l'IPCC, 2007.

Cinq grands réservoirs de carbone peuvent être définis (Lal, 2004) (Figure I.2) :

- Le réservoir géologique, représente le plus grand pool de carbone sur terre, les roches sédimentaires stockent 50.10^6 PgC et les combustibles fossiles 5000 PgC.
- Le réservoir océanique, stocke près de 39 000 PgC, répartis en 1000 PgC dans les eaux de surface, et plus de 38 000 PgC dans les océans intermédiaires et les eaux profondes (Siegenthaler et Sarmiento, 1993).

- Le réservoir pédologique, représente un stock de 2500 PgC sous forme organique (SOC) et inorganique (SIC).
- Le pool atmosphérique stocke 760 PgC, et peut croître de 3PgC.a^{-1} en raison des rejets anthropiques.
- Le pool biotique, représente un réservoir de 600 PgC *via* le stockage de carbone dans la biomasse de la biosphère.

Ces réservoirs sont connectés entre eux, aussi bien à travers les processus physico-chimiques et biologiques naturels, qu'à travers des processus anthropiques, tels que l'utilisation des combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon) ou la déforestation. Ces actions de l'homme, se font sur de courtes échelles de temps, et intègrent principalement le cycle court du carbone, c'est-à-dire celui impliquant les petits réservoirs : la biosphère, les océans de surface et les sols, pour des échelles de temps de l'ordre du siècle. Le cycle long concerne, lui, les réservoirs de taille importante : l'océan profond, les roches et sédiments et il fonctionne sur des échelles de temps s'étalant du millier à plusieurs millions d'années. En modifiant les stocks de carbone et les flux entre réservoirs, l'Homme est devenu un acteur majeur du cycle biogéochimique global du carbone.

Dans ce contexte, la communauté scientifique s'intéresse aux mécanismes régissant les flux de carbone à des échelles à la fois spatiales et temporelles. Ainsi, les potentialités des écosystèmes aussi bien naturels qu'anthropisés, à stocker (puits de C) ou libérer (source de C) du CO_2 dans l'atmosphère, sont devenues un axe essentiel de recherche à une échelle globale. Par ailleurs, il est nécessaire de comprendre et quantifier le rôle de ces écosystèmes dans le cycle global du carbone de façon à pouvoir estimer et prévoir quelles seront leurs réponses suite aux changements environnementaux globaux avérés puisque des phénomènes de rétroactions au futur incertain, sont envisageables pouvant modifier l'amplitude des

changements globaux. Par exemple, si l'augmentation des températures et de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique pourraient promouvoir les capacités de stockage de carbone dans la biomasse sur le court terme, de nombreuses incertitudes demeurent sur leurs effets au long terme, notamment en tenant compte de la disponibilité en eau, ou des concentrations en nutriments (IPCC, 2007). De même, l'acidification croissante des océans comme conséquence de l'augmentation de l'absorption du CO_2 en réponse à l'augmentation des concentrations atmosphériques, pourrait à long terme remettre en cause la capacité tampon de l'océan vis-à-vis du CO_2 (Doney et al., 2009).

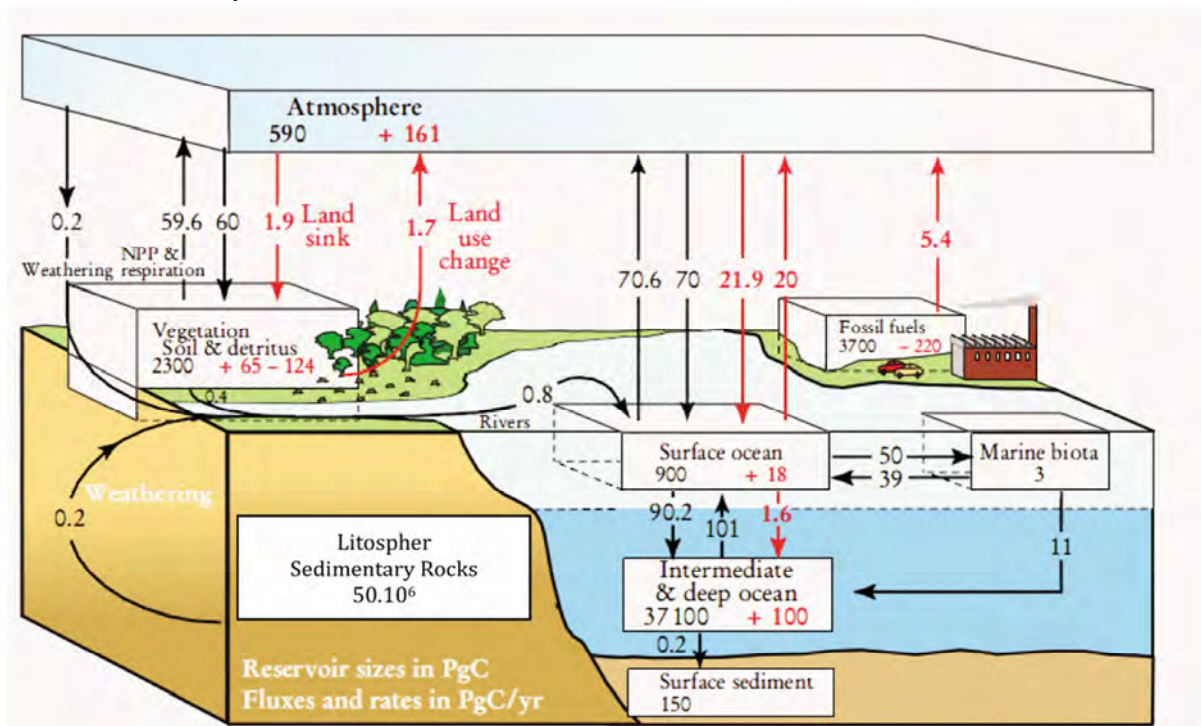


Figure I.2 - Principaux réservoirs et flux de carbone. La taille des réservoirs est indiquée en gigatonnes de carbone ou pétagramme de carbone (1 GigaTC = 1 PgC = 1.10^{15} gC). Les flèches représentent les échanges entre les réservoirs, c'est-à-dire les flux de carbone, indiqués en noir pour les flux naturels et en rouge pour les flux d'origine anthropique. Ce schéma a été réalisé à partir de données moyennées sur les années 1980. Selon les auteurs, la méthodologie utilisée, et la prise en compte des modifications récentes du cycle court du carbone, il apparaît des valeurs légèrement différentes. Modifié d'après Sarmiento et Gruber, 2002.

Les écosystèmes et les océans de surface sont d'autant plus importants dans le cycle du carbone qu'ils permettent de « tamponner » une partie des émissions de CO_2 d'origine anthropique émise depuis l'ère industrielle (Sabine et al. 2004; Sarmiento et Gruber, 2002;

Siegenthaler et Sarmiento, 1993). En effet, les reconstructions de l'évolution de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique révèlent que plus de la moitié des émissions de CO_2 anthropiques sont absorbées par la biosphère et l'océan (IPCC, 2007) (Figure I.3).

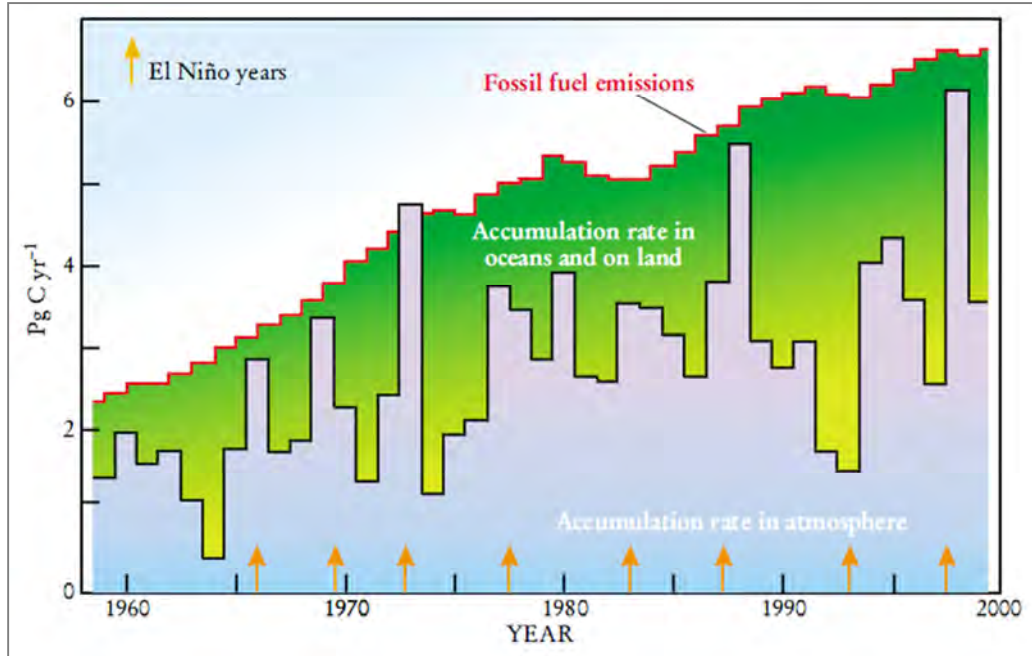
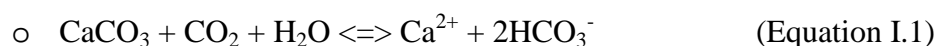


Figure I.3 - Cette figure couple la croissance des émissions de CO_2 anthropique (ligne rouge) liée à l'utilisation des combustibles fossiles avec la croissance des réservoirs atmosphérique (surface bleue), terrestre et océanique (surface verte). Si les émissions anthropiques ont augmenté de 2.5 à 6.5 PgC.an^{-1} , le pool atmosphérique a grandi en moyenne de 1 à 3 PgC.an^{-1} . La différence serait expliquée par la capacité de la biosphère terrestre et des océans de surface à absorber une partie de ces émissions. A titre indicatif, les flèches orange correspondent aux années sous l'influence d'El Niño, montrant ainsi l'impact de grands phénomènes climatiques sur la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. D'après Sarmiento and Gruber, 2002.

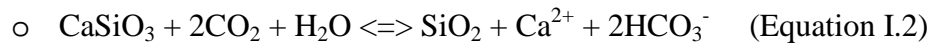
B. L'altération des roches carbonatées

A une échelle géologique, la $p\text{CO}_2$ atmosphérique est en partie contrôlée par le métamorphisme, le magmatisme, la sédimentation ainsi que l'altération des roches carbonatées (Equation I.1) et silicatées (Equation I.2) (Berner et al., 1983). L'altération de ces roches, implique une consommation plus ou moins importante de CO_2 atmosphérique selon les réactions suivantes :

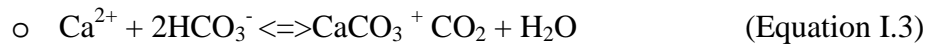
- Altération des carbonates :



- Altération des silicates calciques et magnésiens :



Suite à l'érosion continentale, les produits issus de l'érosion des silicates et carbonates, sont transportés vers les océans, *via* l'hydrologie fluviale. Dans les océans, la précipitation des carbonates (Equation I.3), va libérer du CO₂ selon la réaction :



Ainsi, il y a équilibre entre les réactions d'altération (Eq. I.1) et de précipitation des roches carbonatées (Eq. I.3), tandis que l'altération des roches silicatées (Eq. I.2) consomme de façon irréversible du CO₂. Si la dissolution des carbonates consomme 0.41 TgC.an⁻¹, la libération de CO₂ par le processus de précipitation des carbonates libère 0.3 TgC.an⁻¹; la consommation nette de CO₂ par l'altération des roches carbonatées serait équivalente à un puits de 0.11 TgC.an⁻¹ (Liu et Zhao, 2000).

C. La biosphère, le sol et le CO₂

La production primaire brute terrestre (GPP, *en*; PPB, *fr*), c'est-à-dire la fixation et la transformation de CO₂ (carbone minéral sous forme oxydée) en composés organiques réduits, *via* le processus de photosynthèse, représente le plus grand flux de CO₂ dans le cycle global du carbone terrestre, *i.e.* 123 ± 8 PgC.a⁻¹ (Beer et al., 2010). Les forêts et les savanes tropicales participent, à elles seules, à près de 60% de la GPP globale. La production primaire nette (NPP, *en*; PPN, *fr*) correspond à la quantité d'énergie accumulée *in fine* dans la biomasse, soit la GPP à laquelle est soustraite la respiration autotrophe nécessaire à la croissance et la reproduction de la plante. Ainsi, la capacité nette d'un écosystème ou la production nette d'un écosystème (NEP) à stocker ou libérer du carbone correspond à la balance entre la fixation nette de carbone minéral (CO₂), *via* la photosynthèse, *i.e.* la NPP et la

libération de carbone, *via* la respiration hétérotrophe des décomposeurs et des herbivores (décomposition des matières organiques produites lors de la photosynthèse). La NPP est fonction de l'écosystème considéré (Figure I.4) et varie donc considérablement à la surface du globe : 70% entre les latitudes 30°N et 30°S et seulement 4% à des latitudes supérieures à 60°Nord et Sud (Potter et al., 1993). Ainsi, un important gradient latitudinal de GPP existe de l'équateur vers les pôles, notamment lié à la composition des communautés de plantes et à la durée de période de croissance expliquée par les précipitations, les températures ou encore le rayonnement solaire (Figure I.5).

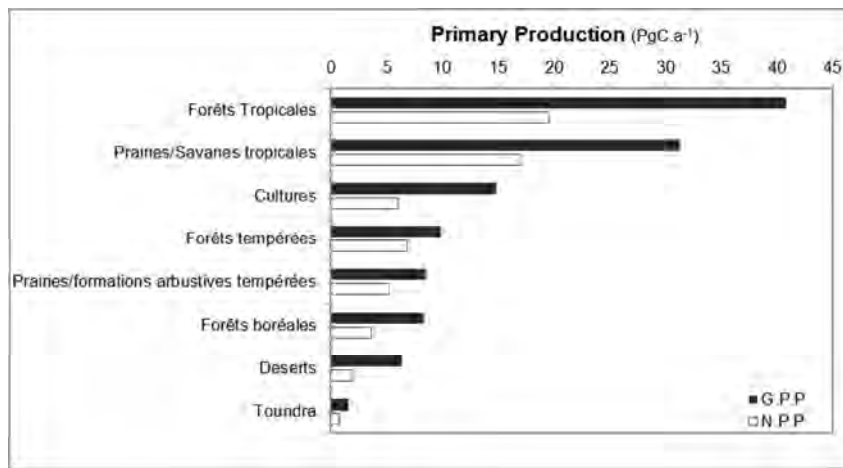


Figure I.4 - GPP et NPP des grands biomes terrestres. D'après Beer et al., 2010; Field et al., 1998; Mellilo et al., 1993; Potter et al., 1993.

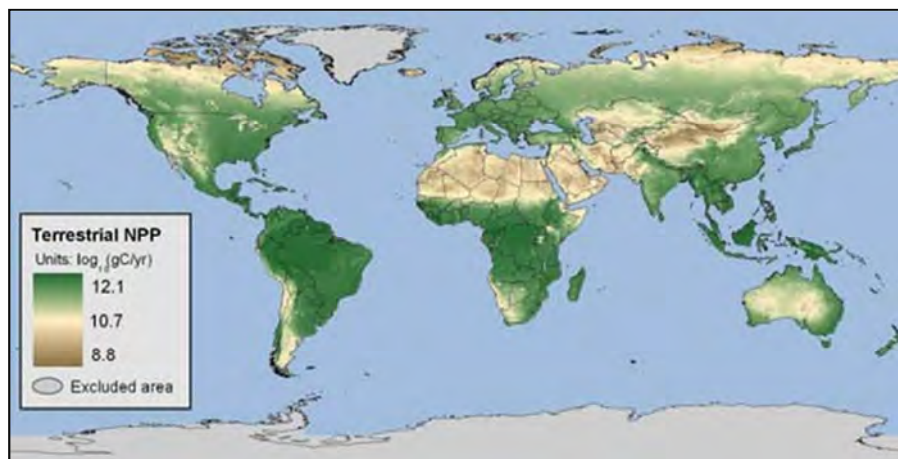


Figure I.5 - Production primaire nette (NPP) à l'échelle globale. Le gradient et l'intensité des couleurs montrent le gradient latitudinal qui existe dans la NPP globale. Ainsi, 70% de la NPP est produite entre les latitudes 30° Nord et Sud alors que moins de 4% est produite au-delà de 60° Nord et Sud. D'après <http://earthdata.nasa.gov/>

D. L'océan et le CO₂

L'océan qui couvre une surface de $3,6.10^{14} \text{ m}^2$, soit près de 71% de la surface terrestre, représente un autre grand puits de CO₂ atmosphérique. Il est également un des plus grands réservoirs de carbone, contenant 50 fois plus de CO₂ que l'atmosphère. Il est cependant à considérer comme deux entités distinctes (Figure I.2) :

- **L'océan de surface**, est un petit réservoir de carbone qui représente une interface d'échange avec l'atmosphère sur de courtes échelles de temps, de l'ordre de l'année à celui du siècle.
- **L'océan profond**, représente un immense réservoir. Les échanges avec l'atmosphère se font sur une échelle de temps bien différente, du millier d'années pour les remontées d'upwelling à plusieurs millions d'années pour les remontées tectoniques ou volcaniques des roches sédimentaires.

Les échanges de CO₂ entre l'atmosphère et l'océan se font par l'intermédiaire de deux grands mécanismes :

- La pompe de solubilité ou physique : « **Solubility pump** »
- La pompe biologique : « **Biological pump** »

La pompe de solubilité est liée à deux facteurs interdépendants. Elle est liée, d'une part, à la circulation océanique générale thermohaline (Figure I.6) ou «conveyor belt» (Broecker, 1991), et d'autre part, aux variations saisonnières de température. Les courants de surface chauds vont, en remontant vers les pôles, se refroidir et ainsi, s'enrichir en CO₂, la solubilité de ce dernier augmentant avec la diminution de la température de l'eau. Aux pôles, les températures vont favoriser la transformation de l'eau en glace, engendrant une augmentation de la salinité de l'eau (le sel n'entre pas dans la formation des glaces). Cette

eau, ainsi froide, riche en CO_2 et salée, devient plus dense et va alors plonger dans l'océan profond, entraînant avec elle le CO_2 accumulé en surface pour une échelle de temps de l'ordre d'une dizaine de milliers d'années. A terme, la circulation thermohaline fera remonter ces eaux froides, enrichies en CO_2 et en nutriments (cf- la pompe biologique) à travers le processus d'upwelling; le CO_2 sera alors à nouveau dégazé vers l'atmosphère à des latitudes intertropicales. Ce phénomène de « tapis roulant » ferait parcourir la totalité du « circuit » à une molécule d'eau en 80 000 ans.

La pompe biologique est liée principalement à l'activité de photosynthèse, dans la zone euphotique, des organismes photoautotrophes : bactéries et phytoplancton. Ce dernier, bien que représentant moins de 1% de la biomasse végétale totale, est responsable de la moitié de la fixation de carbone à l'échelle globale (Field et al., 1998) *via* la photosynthèse qui permet une absorption et une transformation du carbone inorganique en carbone organique à partir de la lumière solaire. La majorité de la production primaire phytoplanctonique est intégrée par les échelons trophiques supérieurs, et elle est reminéralisée dans les couches océaniques de surface. Néanmoins, la fraction qui n'est pas minéralisée en surface ou dégradée par les rayonnements ultra-violets, sera entraînée en profondeur où elle sera minéralisée par des bactéries, enrichissant les eaux profondes en CO_2 et en nutriments, et sera exportée par la circulation thermohaline. Seule une petite fraction, *i.e.* < 0.1% atteindra le plancher marin et sera enfouie et ainsi stockée pour des échelles de temps géologiques (Feely et al., 2001). L'activité biologique entraîne ainsi une baisse de la fugacité du CO_2 dans les eaux de surface. Cependant, certaines espèces de phytoplancton, fabriquent des squelettes externes (tests) en carbonate de calcium (CaCO_3). L'équilibre des carbonates ainsi modifié, la fugacité de surface augmente : c'est la contre-pompe des carbonates (Equation I.3). Cependant, c'est l'effet de la pompe biologique qui l'emporte, favorisant la diminution de la concentration en carbone inorganique en surface.

La NPP global des océans a été estimée à 48.5 PgC.a^{-1} (Field et al., 1998). Elle varie relativement peu à une échelle saisonnière globale (Figure I.7), mais elle peut varier de façon significative à des échelles régionales. D'importantes différences sont observables en fonction de la latitude et de la zone océanique considérée (océan côtier vs. océan ouvert), ceci est principalement lié à la disponibilité en nutriments, notamment expliquée par des remontées d'eaux froides riches en nutriments. Ces upwellings ont pour origine principale, l'effet des vents sur les eaux de surface induisant des mouvements verticaux de l'eau : le pompage d'Ekman. De plus, certaines zones bien que riches en nutriments, notamment le Pacifique, ont une productivité qui reste faible en raison du déficit en fer des eaux, ce sont les HLNC (High Nutrient Low Chlorophyll).

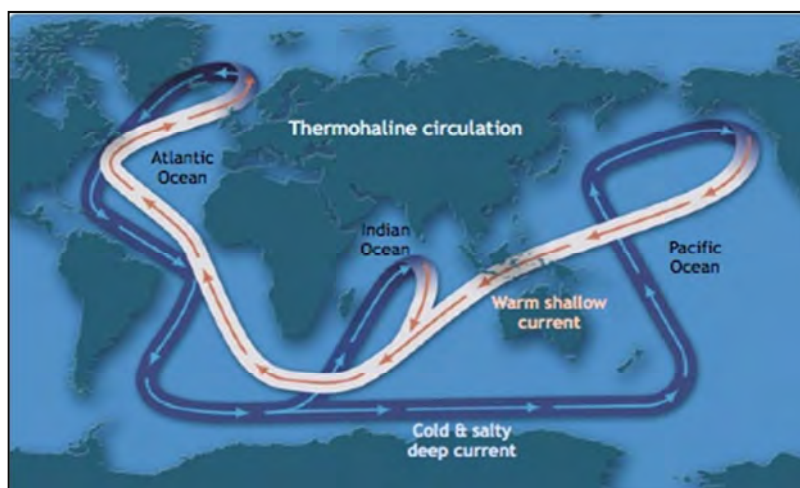


Figure I.6 - Circulation thermohaline globale ou “conveyor belt” (Broecker, 1991). Ce type de circulation est expliquée par des différences de température et de salinité des masses d'eau. Les eaux froides salées, plus denses, vont plonger en profondeur emportant avec elles le CO_2 accumulé en surface et s'enrichissent en carbone inorganique issu de la minéralisation des débris organiques durant leur parcours dans les abysses. Elles referont surface plusieurs milliers d'années plus tard dans les zones intertropicales.

D'après <http://www.cmmmap.org/learn/climate/oceans2.html>

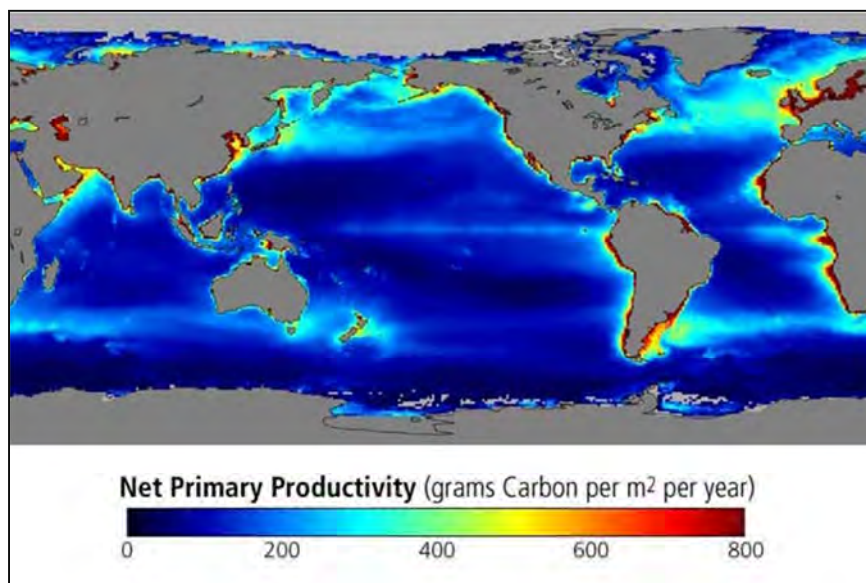


Figure I.7 - La productivité primaire nette à l'échelle océanique globale en $\text{gC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$. Les gradients de couleur permettent d'observer la distribution inégale de la NPP à l'échelle globale, notamment l'importance des zones côtières. D'après <http://earthobservatory.nasa.gov>

E. Les zones côtières et les mangroves

De par leur position à l'interface terre/océan/atmosphère, les zones côtières, qui représentent à peine 7% de la surface océanique globale, sont considérées comme les zones les plus biogéochimiquement et biologiquement actives de la biosphère, et peuvent comptabiliser jusqu'à 30% de la NPP océanique globale (Gattuso et al., 1998). Les zones côtières sont composées par une grande diversité d'écosystème tels que les estuaires, les communautés macrophytiques, les mangroves, les récifs coralliens et les plateaux continentaux. Ces zones sont fortement influencées par les apports terrigènes et échangent de grandes quantités de matière et d'énergie avec l'océan. Elles jouent donc un rôle considérable dans les cycles biogéochimiques. Cependant, le bilan carbone de ces zones reste sujet à débat notamment en raison du manque de descriptions latitudinales et temporelles des flux de carbone (Borges et al., 2005; Cai et al.2011; Gattuso et al., 1998). L'océan ouvert est un puits net de CO_2 , en revanche, les estuaires représentent une source nette de CO_2 pour l'atmosphère (Borges et al., 2005; Cai,2011) (Figure I.8).

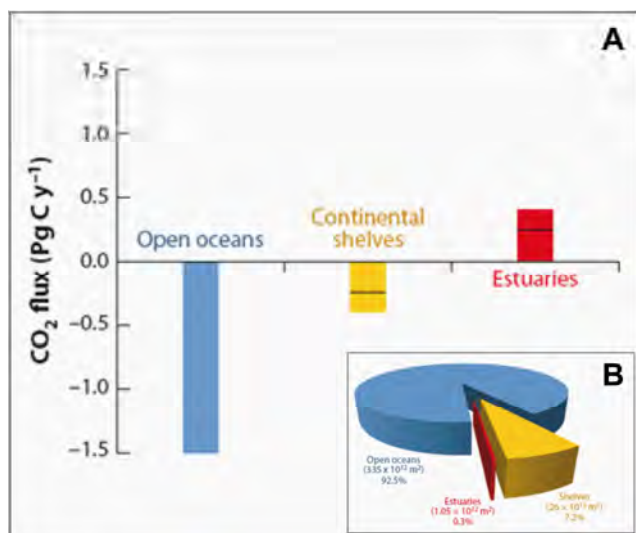


Figure I. 8 - Flux net de carbone à l'échelle globale et annuelle (A) et surface (B) des grandes «zones» océaniques : estuaires, plateau continental et océan ouvert. Cette figure met en évidence le rôle prépondérant des estuaires en tant que source de CO₂ malgré le fait qu'ils ne représentent qu'une très faible proportion des surfaces océaniques globales. Modifié d'après Cai, 2011.

Parmi les écosystèmes côtiers, la mangrove est un écosystème forestier spécifique de la zone intertidale, occupant près de 75% des littoraux tropicaux et sub-tropicaux. La NPP des mangroves a été récemment estimée à près de $218 \pm 72 \text{ TgC.a}^{-1}$ (Bouillon et al., 2008a). Elle représente ainsi un des écosystèmes terrestres les plus productifs au monde avec les forêts tropicales humides. Les mangroves sont connues pour leur double capacité de puits pour le CO₂, en le stockant sous forme organique à la fois dans la biomasse et les sédiments, et de source de carbone organique dissous et particulaire pour les eaux côtières adjacentes (Bouillon et al., 2008a; Eong, 1993; Jennerjahn and Ittekkot, 2002; Twilley et al., 1992). Il apparaît donc naturel de penser que les mangroves sont une composante majeure du cycle du carbone global. Cependant, elles demeurent un écosystème sous-étudié et relativement méconnu, notamment en termes de cycles biogéochimiques. Ainsi, le bilan carbone de cet écosystème est encore fortement incomplet. La GPP et la NPP ont été relativement bien étudiées à différentes latitudes et pour différentes espèces (Alongi, 2009; Christensen, 1978; Clough, 1998; Clough et Scott, 1989; Fromard et al., 1998; Gong and Ong, 1990; Hossain et al., 2008; Khan et al., 2009; Komiyama et al., 2008; Lugo et al., 2007; Slim et al., 1996;

Twilley et al., 1992; Woodroffe et al. 1988...). Cependant, de nombreuses incertitudes demeurent quant au devenir de cette NPP. Ainsi, dans une review récente, Bouillon et al. (2008a), ont comparé les estimations de NPP à celles des puits de carbone organique connus et quantifiés : la minéralisation, l'export de carbone organique et l'enfouissement. Ils indiquent, qu'actuellement, plus de 50% de la NPP n'est pas comptabilisée dans ces puits (Figure I.9). Un chiffre qui met en évidence le manque de connaissance sur le cycle du carbone de cet écosystème. Il apparaît ainsi :

- (1) que les puits connus pourraient être fortement sous-estimés,
- (2) que d'autres puits pourraient être quantitativement importants, tel l'export de DIC vers les eaux côtières, c'est-à-dire que le carbone organique serait minéralisé, puis exporté.

La minéralisation est estimée soit à partir d'incubation sur des carottes de sédiments, soit par des mesures de flux de CO_2 *in situ*. Cette dernière méthode se réfère généralement au taux d'oxydation total de la matière organique, et il n'existe ainsi pas de partitionnement entre les différents types de métabolisme susceptibles de contribuer au flux net de CO_2 (photosynthèse microbienne, chemoautotrophie, hétérotrophie...). Notamment, la part de la respiration racinaire n'est pas connue, mais ne devrait pas être incluse dans le bilan, étant déjà considérée dans le calcul de la NPP. Enfin, les sources de matière organique autochtone sont aussi connues pour participer de façon significative au pool de carbone particulaire et dissous, et les mesures d'export sont aussi sujettes à débat, notamment en termes de qualité et de quantité. Si le manque de quantification spatio-temporelle est considéré induire des lacunes dans la connaissance de ce bilan, il n'en reste pas moins également que de nombreuses difficultés méthodologiques résident, notamment, le partitionnement des différentes sources de carbone organique ainsi que celui des différents acteurs de l'efflux net de CO_2 , aussi bien dans l'espace que dans le temps. Ainsi, bien que les mangroves soient un écosystème

potentiellement majeur dans le cycle global du carbone, de nombreuses incohérences et incertitudes sur son bilan carbone demeurent. Ceci dans un contexte de disparition alarmante de l'écosystème, en raison de leur position littorale tropicale et de la croissance démographique caractérisant ces zones; en 2008, La FAO¹ a en effet estimé une perte de surface globale de 20% depuis 1980, soit près d'1% de superficie perdue par an.

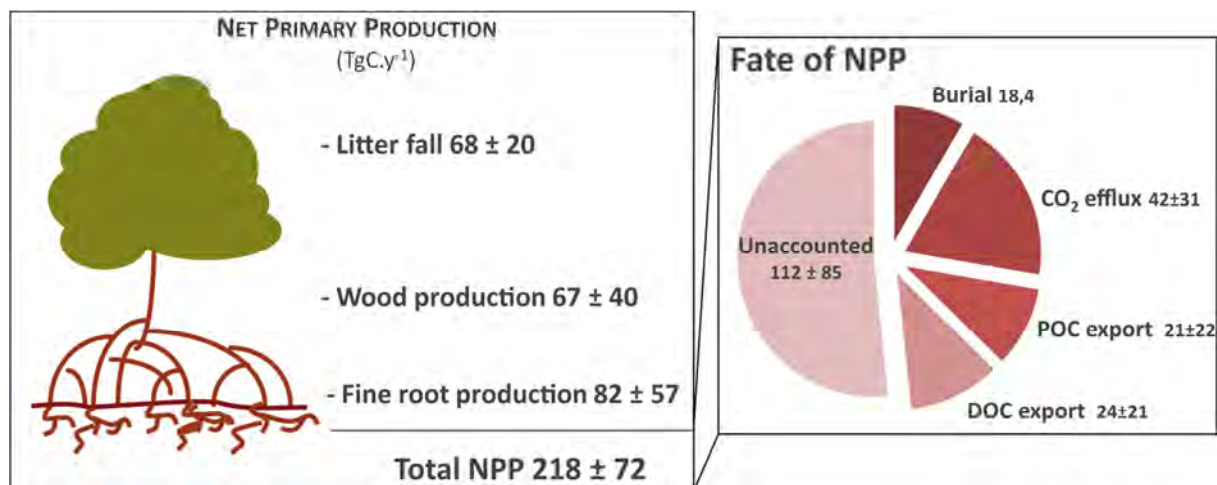


Figure I.9 - Bilan de la production primaire nette des mangroves et du devenir du carbone organique produit. Modifié d'après une compilation de données de Bouillon et al., 2008a.

II. L'étude

A. Objectifs de l'étude

Différents objectifs ont été définis de façon à participer à l'amélioration des connaissances sur le cycle du carbone des mangroves. Cette thèse se focalise sur la quantification spatio-temporelle *in situ* des flux de CO₂ aux interfaces d'un écosystème de mangrove de Nouvelle-Calédonie. Ce travail a pour objectifs de :

- (1) Quantifier les flux de CO₂ *in situ* à deux interfaces :
 - a. interface sédiment-air
 - b. interface eau-air

¹Food and Agricultural Organization of the United Nations

(2) Etudier les flux de CO₂ selon une échelle spatiale, par l'étude :

- a. à l'interface sédiment/air : de 4 faciès représentatifs de la zonation des mangroves de Nouvelle-Calédonie : tannes nus, tannes vifs, *Avicennia* sp et *Rhizophora* spp.
- b. à l'interface eau/air : d'un transect amont-aval du chenal principal d'une rivière estuarienne traversant une mangrove, *i.e.* selon un gradient de salinité croissant de l'amont vers l'embouchure.

(3) Etudier les flux de CO₂

- a. selon une échelle temporelle saisonnière, par un travail de terrain régulier :
 - de juillet 2010 à novembre 2011, pour l'interface sédiment-air
 - d'août 2010 à janvier 2012, pour l'interface eau-air
- b. selon une échelle temporelle journalière :
 - flux de CO₂ sur une demi-journée (6h) en tannes, *i.e.* selon un gradient croissance-décroissance du P.A.R concomitant à un cycle de marée descendante- marée montante.
 - mesures de la pCO₂ de l'eau durant des cycles de 24h

(4) Etudier un ensemble de variables physico-chimiques et biotiques susceptibles d'expliquer les variations spatio-temporelles observées.

Enfin, en janvier 2012, nous avons installé une instrumentation de type Eddy Covariance au sein d'une mangrove à *Avicennia marina*. Ce système, permet de suivre la dynamique journalière, saisonnière, annuelle et interannuelle du flux net de carbone issu de cet écosystème, permettant une approche plus globale, et donc plus réaliste, pour suivre le caractère puits/source de CO₂ d'une mangrove au cours du temps et les variables environnementales associées.

Les questions scientifiques correspondant aux grands axes d'étude sont détaillées dans l'introduction des différents chapitres.

La conception d'une partie du matériel utilisé ainsi que la mise en place et l'apprentissage des différentes techniques de mesures (YSI, Alcalinité, IRGA, chambres à incubation, Eddy-Covariance...) ont été assurés par Jonathan Deborde (Post-Doctorant) présent au sein de notre équipe de Juin 2009 à Juin 2011.

Enfin, des travaux de Master 2 se sont insérés dans ce contexte de travail de doctorat :

- « *Etude des flux de CO₂ aux interfaces sédiment-air et eau-air dans la mangrove de La Foa (Nouvelle-Calédonie)* ». Charlotte Préhaut, Master d'Océanographie, spécialité Biologie et Ecologie Marine. Université de la Méditerranée, Juin 2011.

Objectifs : Quelle est la magnitude des flux de CO₂ à deux interfaces de mangrove (sédiment/air, eau/air) ? Quelles sont les variables environnementales susceptibles d'expliquer ces variations ?

- « *Dynamique du carbone et des nutriments dans un chenal secondaire de mangrove (La Foa, Nouvelle-Calédonie)* ». Marine Michel, Ecole Polytechnique Universitaire de Montpellier. Université Montpellier II, Octobre 2011.

Objectifs : Quantifier les flux de nutriments et les flux de CO₂ issus d'un chenal secondaire.

- « *Stockage du carbone organique dans la mangrove estuarienne de la Foa (Nouvelle-Calédonie)* ». Adrien Jacotot, Master Environnements Océaniques, Littoraux et Hauturiers, Océanographie. Université Bordeaux I, Juin 2012.

Objectifs : Estimer le stock de carbone organique (sol et biomasse) des 4 faciès de mangroves représentatifs des mangroves néo-calédoniennes.

B. Le Cadre financier et institutionnel de l'étude

Ce travail de thèse a été financé par une Allocation de recherche du Ministère de la Recherche (MENRT) avec monitorat, attribuée à l'Université de la Nouvelle-Calédonie (UNC) par l'Ecole Doctorale du Pacifique (ED 469). La thèse s'est déroulée en co-direction UNC²/IRD³ Nouméa. La totalité du travail de thèse : terrain et analyses (sauf analyses IRMS⁴), a été effectuée en Nouvelle-Calédonie. Le travail de terrain sur la mangrove de La Foa a représenté une part importante de ce travail (près de 400 jours). Il a été soutenu logistiquement par la mairie et le centre socio-culturel de La Foa. Des partenaires financiers, notamment la Fondation Air Liquide, le GOPS (Grand Observatoire du Pacifique Sud) et le Fonds Pacifique, ont assuré le fonctionnement et l'achat de matériel. Le partenariat réalisé avec la Fondation Air Liquide a été récompensé par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable lors des trophées du Mécénat qui se sont déroulés à Paris en Mars 2011. La collaboration développée avec l'équipe géochimie des isotopes stables du programme physico-chimie des fluides géologiques de l'Institut des Physiques du Globe de Paris (IPGP)⁵, a permis la réalisation d'analyses isotopiques ¹³C, ainsi qu'un accueil sur site assuré par l'intermédiaire de Magali Ader et Carine Chaduteau.

C. Déroulement de l'étude

Les premiers mois de cette étude ont été consacrés aux recherches bibliographiques, à la mise en place des grandes stratégies d'échantillonnage, à la conception du matériel de mesures, ainsi qu'à la prospection sur le terrain. De nombreux soucis matériels ont été affrontés pendant la première année de thèse, notamment en raison du non fonctionnement de matériel neuf et de l'isolement relatif de la Nouvelle-Calédonie engendrant des difficultés

² Université de la Nouvelle-Calédonie, BP R4, 98 851 Nouméa, Nouvelle-Calédonie

³ Institut de Recherche pour le Développement, BP A5, 98 848 Nouméa, Nouvelle-Calédonie

⁴ Spectrométrie de Masse à Ratio Isotopique

⁵ IPGP, Institut des Physiques du Globe de Paris, 1 Rue Jussieu, 75 238 Paris, France

d'approvisionnement. Les mesures de terrain ont débuté durant le courant de l'année 2010, et ce, jusqu'au début de l'année 2012. La partie terrain a donc représenté un volet important de ce travail, en raison de la volonté d'intégration spatio-temporelle des flux de CO₂ à différentes interfaces, et du couplage de la thèse avec différents stages de master. Le travail en zone de mangrove étant particulièrement difficile, le respect des règles de sécurité imposait en effet un travail, à minima en binôme, sur le chantier étudié. Ce travail *in situ* a été suivi et entrecoupé, d'un lourd travail de laboratoire, notamment grâce à l'acquisition d'un titrateur automatique Metrohm, Titrino 848 plus, pour les analyses de l'alcalinité et d'un analyseur Shimadzu, TOC-L, pour les analyses de NPOC⁶ sur échantillons liquides et TC⁷/IC⁸ sur échantillons solides et filtres (module SSM-5000A). Enfin, nous avons effectué les mesures de phéopigments à l'aide d'un fluorimètre TD 700, mis à disposition par le laboratoire de chimie marine du centre IRD Nouméa.

⁶ NPOC, Non Purgeable Organic Carbon

⁷ Total Carbon

⁸ Inorganic Carbon

Chapitre 2

La Mangrove

Chapitre 2 - La Mangrove

I. Description globale des Mangroves

A. Définition

Le terme «Mangrove» se réfère à différents concepts (Figure II.1) :

- Aux communautés de plantes ligneuses à caractère halophile⁹ colonisant le milieu : les palétuviers.
- Aux palétuviers et aux communautés associées : microbiennes, faunistiques, floristiques et de champignons, aussi connues sous le terme « *mangal* » (Macnae, 1968).
- A l'ensemble de ces communautés et aux facteurs abiotiques associés (salinité, température, vent, marées, caractéristiques pédologiques et hydrologiques...), c'est à dire l'écosystème de mangrove.

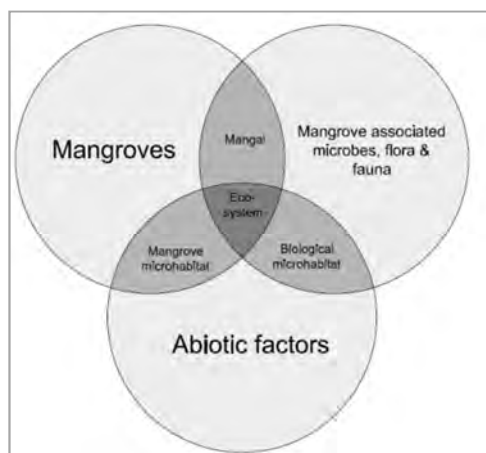


Figure II.1 - Composantes biotiques et abiotiques d'un écosystème de mangrove.

D'après Kathiresan et Bingham, 2001.

Les mangroves sont définies comme étant les arbres, arbustes, et dans une moindre mesure, les palmiers et fougères, mesurant en général plus de 0.50 m de hauteur, qui se développent au-dessus du niveau de la mer et exclusivement dans les zones tidales et

⁹ Halophile, se réfère à la capacité d'un organisme à réaliser la totalité de son cycle de vie dans un milieu salé

intertidales des régions tropicales et subtropicales (Duke, 1992, Tomlinson, 1986). Elles représentent ainsi un écosystème d'interface entre la terre et la mer colonisant les estuaires, baies, golfes ou lagons côtiers sur près de 75% des littoraux tropicaux et subtropicaux. Les mangroves s'étendent à des latitudes généralement comprises entre 30°N et 38°S (Duke et al., 1998; Spalding et al., 1997). Elles sont distribuées sur 118 pays avec une grande représentation de ces systèmes entre les latitudes 5°N-5°S (Giri et al., 2011). En regard de la distribution des mangroves, il apparaît un gradient latitudinal décroissant (Figure II.2). Ainsi sur les 118 pays comprenant des mangroves, 15 possèdent 75 % des surfaces mondiales avec l'Indonésie (22.6%), l'Australie (7.1%), le Brésil (7%), le Mexique (5.4%) et le Nigéria (4.7%) qui comptabilisent, à eux seuls 50%, des mangroves globales. Leur distribution circumtropicale, serait liée aux grands courants océaniques et à l'isotherme 20°C des eaux océaniques en hiver (Alongi, 2009). Mais si la température représente un facteur de distribution à l'échelle globale, d'autres facteurs sont également impliqués dans leur distribution à des échelles régionales et locales. Ainsi, les précipitations et les marées (en termes de fréquence et d'amplitude), l'action des vagues, la salinité, la qualité du substrat, ou encore la durée de vie des formes de dispersion (propagules) et la prédation sur ces dernières, sont autant de paramètres à considérer pour expliquer la distribution régionale des mangroves (Alongi, 2002; Duke et al., 1998; Saenger, 2002).

Les estimations de leur surface d'occupation au sol varient en fonction des auteurs, ainsi l'approximation de 180 000 km² donnée par Spalding et ses collaborateurs (1997) est souvent référencée. En revanche, des estimations plus récentes ont mis en évidence des surfaces moins importantes; la FAO (2007) donne une estimation de 150 000km² et Giri et al, en 2011, dans une étude basée sur des images satellites (résolution de 30 m), avancent une surface précise de 136 760 km². Ces différentes estimations pouvant être expliquées, d'une part, par des méthodologies de plus en plus adaptées et précises, mais, d'autre part et surtout,

par la disparition de cet écosystème. En effet, la mangrove est un des écosystèmes les plus menacés au monde (Valiela et al., 2001), avec une perte de surface annuelle comprise entre 1 et 2%, soit des taux égaux à supérieurs aux taux de disparition des récifs coralliens ou des forêts tropicales (FAO, 2003). Depuis les années 1980, 20% des surfaces mondiales de mangroves auraient été perdues, représentant 3.6 Millions d'hectares (FAO, 2007). La cause majeure de la disparition des mangroves est la déforestation en réponse aux besoins de l'aquaculture, de l'agriculture, de la croissance démographique ou encore du tourisme. Cependant, les changements climatiques, notamment la montée du niveau de la mer (Cahoon et Hensel, 2006; Gilman et al., 2008; Lovelock et Ellison, 2007), exposent les mangroves à un risque global majeur de disparition, de par leur position littorale. Ainsi, si près de 40% des surfaces de zone humides pourraient disparaître (IPCC, 2007), les mangroves sont menacées dans leur globalité (Duke et al., 2007).

Si la distribution des mangroves, en termes de superficie, présente un gradient latitudinal, la diversité spécifique des mangroves, présente non seulement un gradient latitudinal, mais aussi un gradient longitudinal (Figure II.3). Deux grandes hypothèses ont été développées pour expliquer une telle distribution biogéographique longitudinale:

- « **Center of Origin Hypothesis** » : tous les taxa de mangrove seraient issus d'un centre unique de diversité situé dans la zone Indo-Pacifique, la dispersion des espèces aurait eu lieu depuis ce centre.
- « **Vicariance Hypothesis** » : tous les taxa de mangrove auraient évolués autour de l'Océan primordial : Thétys, la diversification régionale se serait réalisée *in situ* après la dérive des continents, en fonction des conditions environnementales.

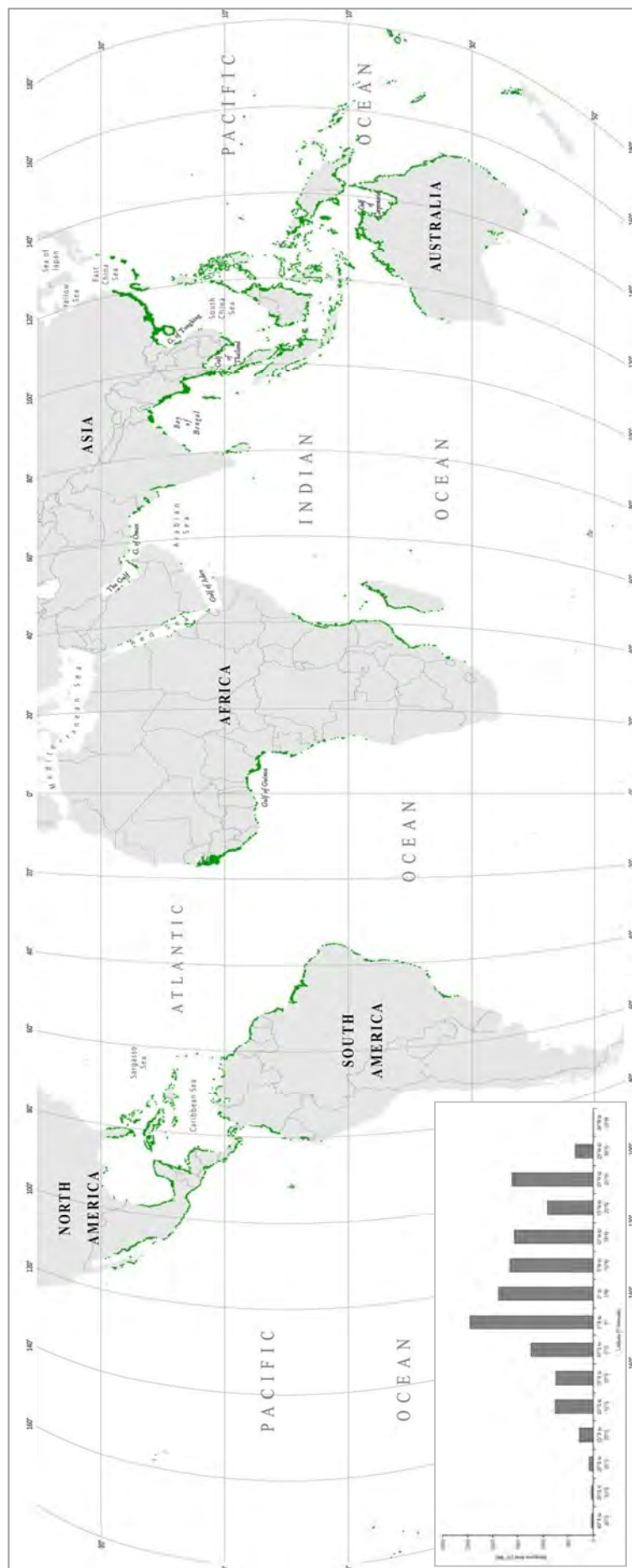


Figure II.2 - Distribution globale des écosystèmes de mangrove (surlignage vert). L'encart indique les surfaces de mangrove rencontrées en fonction de la latitude (selon des intervalles de 5°). Ces figures mettent en évidence d'une part la distribution circumtropicale de ces écosystèmes, et d'autre part le gradient latitudinal décroissant équateur-pôles de distribution, une exception est rencontrée pour les latitudes 20° à 25°S car elles correspondent aux latitudes de développement de la plus grande mangrove au monde : les Sundarbans au Bangladesh. Modifié d'après Giri et al., 2011.

Ellison et ses collaborateurs (1999) ont comparé ces hypothèses, notamment en étudiant, d'une part, la distribution des mangroves fossiles et des mangroves actuelles, et d'autre part, en comparant ces distributions avec celles d'espèces de gastéropodes fidèles aux environnements de mangroves. Les écosystèmes de mangroves seraient apparus au cours du Paléocène/Eocène et la totalité des genres actuels (excepté *Exoecaria*) seraient apparus avant la fermeture de la Téthys liée à la dérive des continents (Ellison et al., 1999). Ces auteurs ont ainsi montré que «l'anomalie» longitudinale de diversité spécifique est bien expliquée par l'hypothèse de vicariance. Après la dérive des continents, l'isolement des populations aurait abouti à une diversification locale et régionale des mangroves en fonction des conditions environnementales.

Les 70 espèces de mangrove actuelles, réparties en 27 genres et 20 familles (Alongi, 2009) sont ainsi distribuées selon deux grandes aires de diversité (Duke et al., 1998; Tomlinson, 1986) (Figure II.3) :

- **L'aire Orientale Indo-Pacifique (IWP, Indo West Pacific, en.),** est la plus diversifiée, notamment la zone Indo-Malaise.
- **L'aire Occidentale Atlantique (AEP, Atlantic East Pacific, en.)**

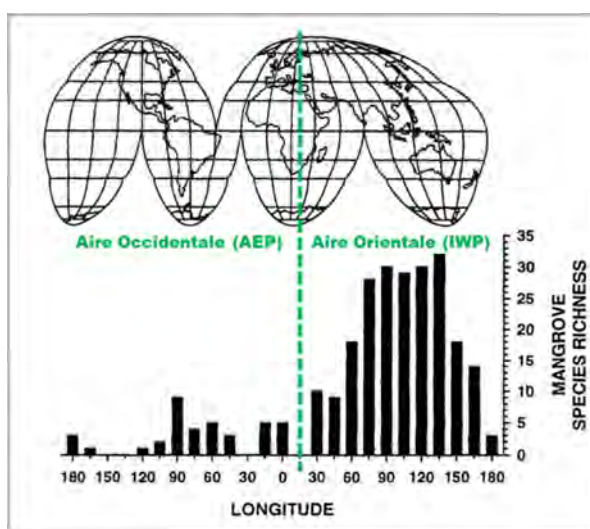


Figure II.3 - Distribution spécifique des mangroves en fonction de la longitude (sur des pas de 15°). Modifié d'après Ellison et al. (1999) et Duke et al. (1998). Cette figure met en évidence la richesse spécifique de la zone orientale, notamment de la zone Indo-Malaise qui représente le hotspot de la biodiversité des mangroves.

Sur l'ensemble des espèces décrites, Tomlinson (1986) décrit trois grands groupes de mangroves :

- Les **espèces majeures**, strictement inféodées à la mangrove, possèdent un rôle majeur dans les structures des communautés et ont la capacité de former des peuplements monospécifiques. Elles possèdent des adaptations morphologiques et physiologiques vis-à-vis des conditions du milieu (anoxie, salinité élevée, instabilité du substrat), sont vivipares et sont isolées taxonomiquement des autres espèces végétales terrestres. Elles sont représentées par 34 espèces regroupées en 9 genres et 5 familles : Avicenniaceae (1 genre, 8 sp.), Combretaceae (2 genres, 3 sp.), Palmae (1 genre, 1 sp.), Rhizophoraceae (4 genres, 17 sp.), Sonneratiaceae (5 sp.). Les Avicenniaceae (genre *Avicennia*) et les Rhizophoraceae (genres *Rhizophora*, *Bruguiera*, *Ceriops*, *Kandelia*) sont les familles les plus diversifiées.
- Les **espèces mineures**, sont des espèces de mangrove exclusives mais qui ne forment pas de peuplements monospécifiques. 20 espèces sont ainsi regroupées selon 11 genres et 11 familles. A titre d'exemple, *Xylocarpus* sp. de la famille des Meliaceae, *Aegiceras* sp. de la famille des Myrsinaceae ou encore *Scyphiphora* sp. de la famille des Rubiaceae, appartiennent à ces espèces mineures.
- Les **espèces de mangrove associées**, ce sont des espèces non exclusives qui se développent souvent en zone d'arrière mangrove mais qui peuvent tenir une place importante au sein de l'écosystème (60 espèces regroupées en 46 genres).

B. La dynamique des mangroves et la zonation des palétuviers

Les forêts de mangroves, comme d'autres systèmes forestiers, évoluent au cours du temps. Ainsi Jiménez et al. (1985) indiquent que le processus de développement des

peuplements suit quatre phases : la colonisation, le développement, la maturité et la sénescence (Figure II.4). Le taux de colonisation dépend du recrutement des propagules, à la fois par la quantité (densité) et par la qualité (temps de survie, capacité d'enracinement des propagules, palatabilité), qui pourra varier en fonction de facteurs abiotiques (hydrodynamisme du système) ou de facteurs biotiques (proximité de la banque de graine, prédation des propagules). Les fortes densités de propagules, jusqu'à $70.m^{-2}$ pour des mangroves à *Rhizophora* et $330.m^{-2}$ pour des mangroves à *Avicennia*, indiquent que les phases de colonisation et de développement sont des phases de forte compétition pour l'espace (Jiménez et al., 1985). Durant ces phases, de nombreux individus vont mourir, impliquant une baisse de la densité en individus, mais la croissance des individus restants va permettre un stockage de plus en plus affirmé de biomasse jusqu'à la phase de maturité durant laquelle la croissance est ralentie, avant d'atteindre la phase de sénescence (Figure II.4).

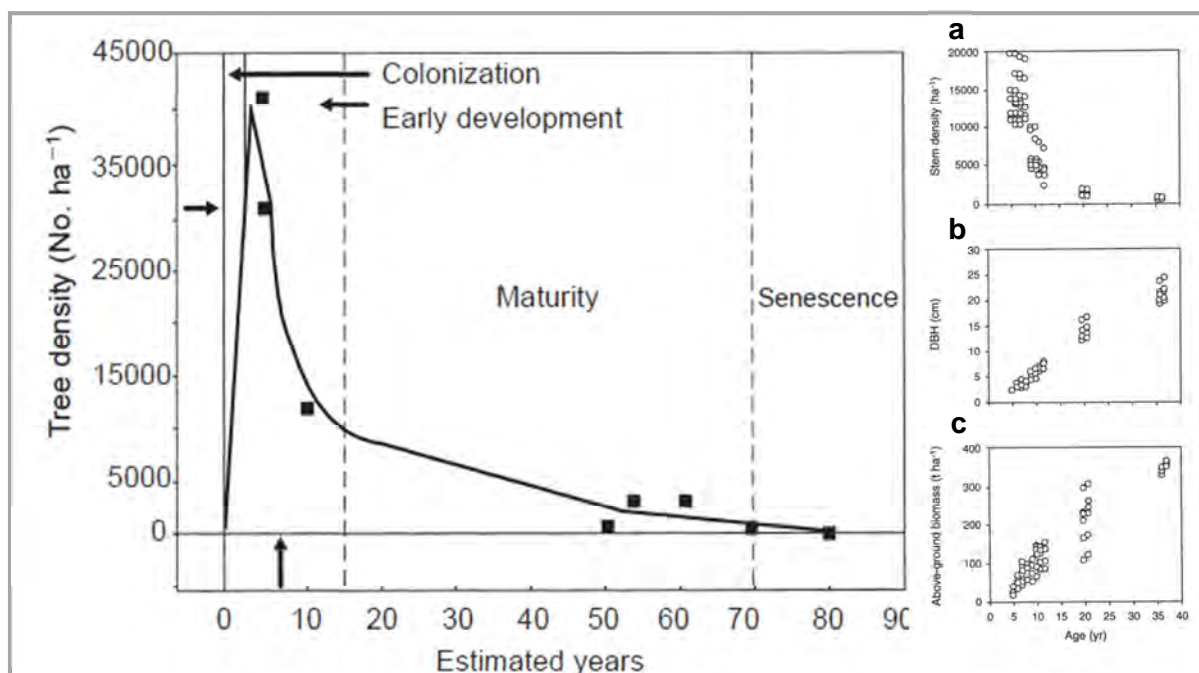


Figure II.4 - Modèle de la dynamique de développement des mangroves (Fromard et al., 1998; Jiménez et al., 1985), montrant quatre phases : la colonisation, le développement, la maturité et la sénescence. Avec l'âge et le développement des mangroves, la densité des individus diminue (a), conduisant ainsi à une augmentation de la taille des individus restants (b) mesurée comme une augmentation du DBH (Diamètre à Hauteur de Poitrine, cm) et à une augmentation de la biomasse stockée (c). Les données allométriques sont issues d'une forêt à *Rhizophora apiculata*. Modifié par Alongi, 2002 depuis Clough et al., 1999.

Les peuplements de mangrove sont généralement distribués selon le profil d'immersion de la zone intertidale, soit du niveau hydrographique de la mer jusqu'à celui des plus hautes marées de printemps (Duke et al., 1998). La distribution des espèces de mangrove le long du gradient intertidal conduit à la formation de zones distinctes reflétant relativement bien le profil topographique et par conséquent, la magnitude des inondations tidales. Le terme de zonation des mangroves est ainsi utilisé, il fait référence au fait qu'une espèce ou un groupe d'espèces à une altimétrie donnée est prédictible, et que la limite inférieure d'occupation d'une espèce marque la limite supérieure d'une autre. C'est pourquoi, la zonation des peuplements, fait souvent apparaître des zones plus ou moins parallèles au trait de côte, dominées par une seule espèce. Cependant, en pratique, il apparaît que les limites de ces peuplements ne sont pas aussi nettes, et que des chevauchements sont souvent observés entre ces zones. Les patterns intertidaux de distribution naturelle des peuplements sont généralement influencés par un ensemble de paramètres physico-chimiques et biotiques variables. De plus, les catastrophes naturelles sont aussi des facteurs potentiels de variation de la zonation (Piou et al., 2006). La zonation peut, en partie, être attribuée aux réponses individuelles des espèces aux variations d'inondation tidale, de salinité ou d'autres paramètres édaphiques mesurables et prédictibles. Matthijs et al. (1999) ont mis en évidence que seule la distribution de *Rhizophora mucronata*, parmi les 3 grandes espèces représentatives (*Avicennia marina*, *Rhizophora mucronata*, *Ceriops tagal*) de la zone d'étude (Gazi Bay, Kenya), reflétait les changements de potentiel redox, de concentration en sulfures et de salinité. De même, une étude de zonation réalisée sur les plus grandes mangroves au monde, les Sundarbans au Bangladesh (10 000 km²) a mis en évidence que les paramètres édaphiques mesurés n'expliquaient que 24% de la variance de la distribution des espèces. Si les espèces répondaient de façon différentielle aux facteurs édaphiques (notamment la salinité), ces auteurs n'ont pas trouvé de forte corrélation entre ces paramètres et la distribution des

espèces, suggérant ainsi une absence de zonation. Au regard des faciès plurispécifiques, c'est-à-dire ceux où les espèces se chevauchent, ces auteurs ont avancé l'hypothèse que les patterns observés pourraient résulter d'une colonisation aléatoire de toutes les espèces présentes dans la zone intertidale à partir de réponses différentes aux paramètres édaphiques qui varient différemment avec l'élévation tidale ou à partir d'interactions spécifiques survenant durant la phase d'établissement. Ainsi, s'il est connu que les espèces de mangrove répondent différemment aux paramètres environnementaux, les facteurs conduisant aux zonations observées restent encore sujets à débat (Bunt, 1996; Bunt et Bunt, 1999; Bunt et Stieglitz, 1999; Ellison et al., 2000).

C. Les adaptations des palétuviers

De par leur position intertidale, les arbres de mangrove ont dû développer de nombreuses adaptations physiologiques, morphologiques, biochimiques ou bien encore reproductives en réponse aux conditions environnementales stressantes, notamment, l'instabilité du substrat, les alternances de conditions d'aérobic et d'anaérobic et de périodes d'inondation et de dessiccation liées au cycle des marées, ainsi qu'à une salinité variable et potentiellement élevée. Cependant, ces adaptations varient entre les taxons et avec la nature physico-chimique du milieu (Duke, 1992).

(a) Instabilité et anoxie du substrat : adaptations morphologiques et physiologiques des racines

Les espèces de mangrove possèdent des racines qui, généralement, ne pénètrent pas profondément au sein du substrat anoxique. A la place, elles produisent de nombreuses racines latérales (Kathiresan et Bingham, 2001). Le genre *Rhizophora* fait office de modèle quant aux adaptations morphologiques liées à l'instabilité du substrat. Ces arbres possèdent, d'une part, de nombreuses racines radiales, et d'autre part, des racines d'ancrage adventives

supplémentaires, qui leur confèrent une stabilité accrue sur un substrat meuble. Ces arbres sont connus comme étant les palétuviers à racines échasses. Les genres *Xylocarpus* et *Heritiera* développent, quant à eux, des racines contrefort étayant le tronc, tandis que les *Ceriops* et *Bruguiera* possèdent des racines genoux (en référence à la forme du genou humain) et les racines des *Avicennia*, *Sonneratia* et *Lumnitzera* présentent de plus ou moins longues ramifications droites.

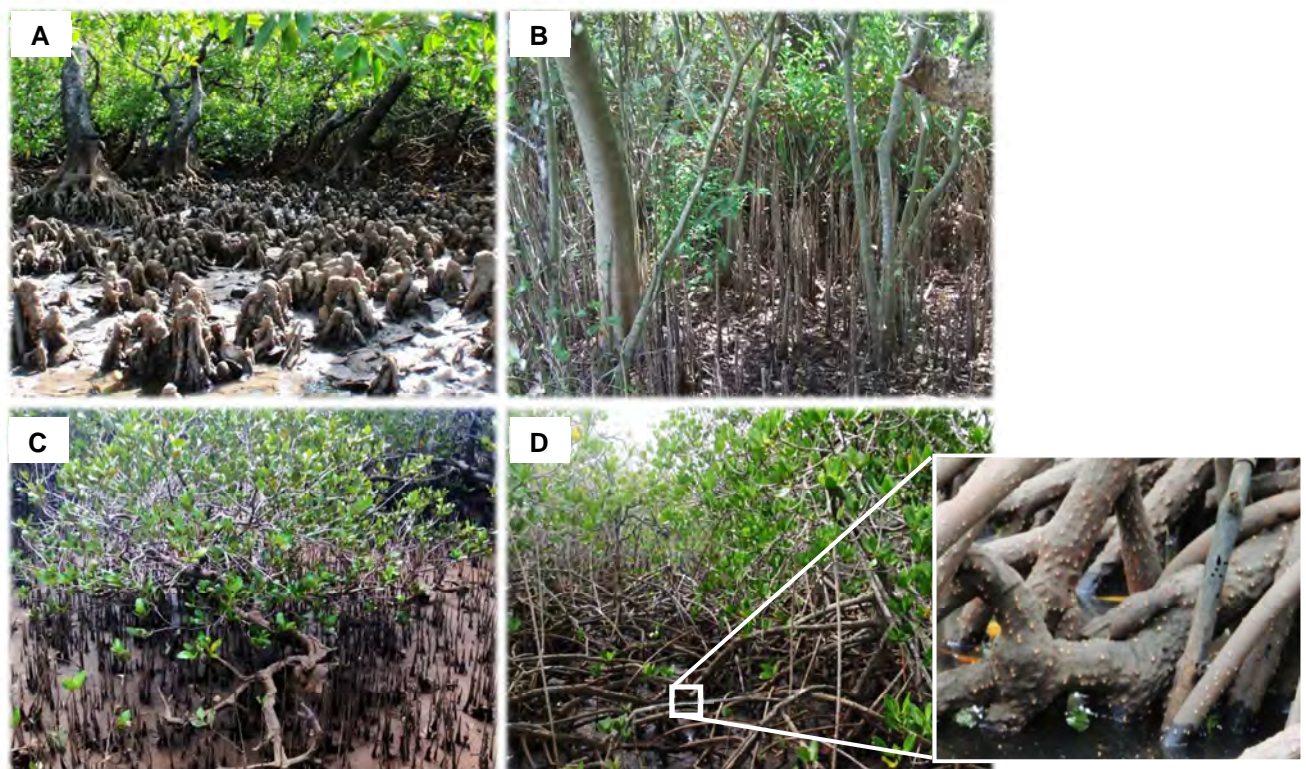


Figure II.5 - Racines de palétuviers du genre *Bruguiera* (A), *Sonneratia* (B), *Avicennia* (C) et *Rhizophora* (D). L'encart montre la présence de lenticelles, sur les racines échasses d'un *Rhizophora*.

Si les racines servent de point d'ancrage et de support aux arbres, elles représentent aussi de grandes surfaces d'échange gazeux pour les espèces vivant dans un sédiment pouvant être globalement anoxique. Des structures disposées sur les racines, les lenticelles (Figure II.5), font office d'organes respiratoires. Les lenticelles sont connectées à des tissus spongieux et permettent une diffusion passive de l'oxygène lors des marées basses et ainsi, une alimentation en oxygène des racines durant les marées hautes, lorsque les organes sont immergés et les lenticelles fermées (Tomlinson, 1986). Chez les *Rhizophora*, l'ensemble des

racines porte des lenticelles. Chez *Sonneratia*, *Avicennia*, *Xylocarpus*, *Bruguiera*, et *Ceriops*, les racines radiales, situées dans les couches de surface de sédiment (20-50cm), possèdent des racines d'ancrage vers le bas qui permettent l'absorption des nutriments, tandis qu'un géotropisme négatif, fait émerger des structures hors du sédiment : les pneumatophores, qui sont couverts de lenticelles, et dont la forme est fonction du taxon considéré : en genou chez les *Bruguiera*, souples et droits chez les *Avicennia* (Figures II.5, II.6), durs et droits chez les *Sonneratia* (Figure II.5).

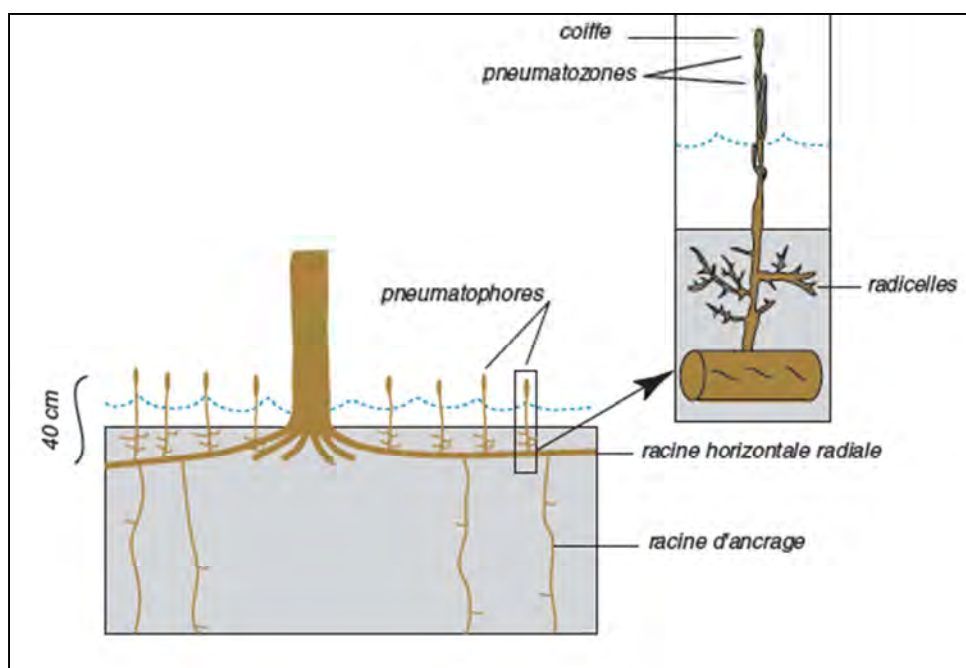


Figure II.6 - Schéma représentant l'organisation du système racinaire du genre *Avicennia*. Le système racinaire est situé dans les 20 à 40 premiers cm de sédiment. Des racines radiales partent du tronc et produisent des racines fines qui se développent verticalement assurant, d'une part, l'ancrage, et d'autre part, l'absorption des nutriments. Un géotropisme négatif fait émerger des structures à l'air libre, les pneumatophores, qui assurent une partie de la respiration racinaire. Les pneumatophores des *Avicennia* ne dépassent généralement pas 30 cm. Cependant, leur taille et leur nombre peuvent augmenter avec le degré d'anoxie du sédiment. D'après Marchand et al., 2004, adapté depuis de Granville, 1974.

(b) Adaptations à la salinité

Les espèces de mangrove peuvent être tolérantes à de très hautes concentrations en sel durant la totalité de leur cycle de vie, ce sont des espèces halophytes (Field, 1984), bien qu'elles ne puissent pas être réellement considérées comme des halophytes strictes en raison de leur capacité à tolérer des eaux douces (Krauss et Ball, 2012). La gamme de salinité promouvant la croissance des mangroves, est comprise entre 5 et 75‰ de celle de l'eau de mer (Krauss et al., 2008). Cependant, la tolérance au sel est fonction de l'espèce considérée, ainsi l'absence comme l'excès de sel, peut affecter la croissance des individus. Des milieux de différentes concentrations en solutés vont avoir tendance à s'équilibrer par le principe de l'osmose, la différence de pression osmotique va créer un mouvement de diffusion du solvant. Chez les organismes vivants, la régulation osmotique est un défi, en particulier pour les organismes vivants en milieu salin qui vont ainsi avoir tendance à se « déshydrater ». C'est pourquoi, les tissus des palétuviers doivent présenter des concentrations en sels supérieures au milieu environnant, ils doivent ainsi réussir à « gérer » la balance osmotique dans un milieu aux conditions de salinité variables.

3 grands mécanismes adaptatifs ont été mis en place chez les espèces de mangroves (Table II.1) :

- **L'exclusion de sel** : elle est réalisée au niveau racinaire, par une ultrafiltration de l'eau au niveau de la membrane des cellules corticales.
- **La sécrétion de sel** : le sel en excès préalablement absorbé, est sécrété à la surface des feuilles par l'intermédiaire de glandes foliaires, ce processus est facilité par un turnover efficace des feuilles.
- **L'accumulation de sel** : de hautes concentrations en sel sont stockées dans les vacuoles des feuilles. Pour maintenir la balance osmotique, les feuilles

deviennent alors succulentes. La concentration en sel de la sève peut aussi être diminuée en transférant le sel dans les feuilles sénescentes, l'écorce et le bois (Tomlinson, 1986). Dans ce cas aussi, le turnover efficace des feuilles permet un maintien efficace du processus.

Adaptation à la salinité		
Exclusion	Accumulation	Sécrétion
<i>Acanthus</i>		+
<i>Aegiceras</i>	+	+
<i>Avicennia</i>	+	+
<i>Bruguiera</i>	+	
<i>Ceriops</i>	+	
<i>Exoecaria</i>	+	
<i>Laguncularia</i>		+
<i>Rhizophora</i>	+	+
<i>Sonneratia</i>	+	+
<i>Xylocarpus</i>	+	



Tableau II.1 - Mécanismes physiologiques à la salinité du milieu. D'après la review de Parida et Jha, 2010. L'encart montre une photo d'une feuille d'*Avicennia marina* qui est une espèce sécrétrice de sel, ce processus est réalisé au niveau de glandes foliaires qui aboutissent à un dépôt salin sur la feuille.

(c) Adaptations de reproduction : la viviparité

Comme toutes les angiospermes, les espèces de mangrove sont des plantes à fleur. La propagation végétative et la germination de graines issues d'une reproduction sexuée par l'intermédiaire de la fleur, sont des voies reproductives potentielles. Cependant, les mangroves sont connues pour le caractère vivipare de leur reproduction. Ainsi, l'embryon se développe alors qu'il est encore attaché au pied mère pour donner la future forme de dispersion : la propagule. Cette dernière contient ainsi un stock de nutriments qui lui permettra de rapidement s'enraciner dans le substrat. Propagules et graines sont capables de flotter et de résister à la salinité, elles restent ainsi viables, même après un séjour de plusieurs

mois dans l'eau de mer, bien que d'autres facteurs entrent en jeu dans les dommages qu'elles peuvent subir durant la phase de dispersion, et que la durée de viabilité est fonction des espèces. L'activité des courants et des marées, la lumière ou encore la prédation par les crustacés ou les hexapodes, sont autant de facteurs déterminant la longévité de la vie de la propagule.

D. La production de matière organique

(a) L'origine de la matière organique

Les mangroves sont des écosystèmes hautement productifs. Cette production est représentée par la production primaire brute des mangroves, c'est-à-dire par leur capacité photosynthétique, cependant en termes de dynamique, il est nécessaire de se focaliser sur la production primaire nette puisqu'elle est à l'origine du carbone stocké en termes de bilan dans les plantes et représente le carbone disponible pour la dynamique écosystémique. Cette NPP représente le ratio entre la photosynthèse brute et la respiration métaboliques des plantes, cette dernière pouvant potentiellement représenter plus de 58% de la GPP (Alongi, 2009). La NPP (quantitativement décrite dans le chapitre I) est généralement estimée à partir de la chute de litière, même s'il apparaît, d'un point de vue du bilan, que celle-ci ne représenterait seulement que 25 à 30 % de la NPP totale (Alongi et al., 2005; Bouillon et al., 2008a; Kristensen et al., 2008a). Si la production aérienne est relativement bien documentée, il reste de nombreuses incertitudes quant au stock de carbone organique de la biomasse racinaire qui pourrait, cependant, représenter une part substantielle de la NPP, soit de 10 à 55% (Alongi, 2009; Matsui, 1998; Twilley et al., 1992).

La NPP, notamment par la chute de litière et la production racinaire, représente la plus grande source de carbone organique dans les sédiments de mangrove (Alongi et al., 1998). Ces derniers sont, en général, riches en carbone organique, avec une valeur médiane de 2.2%

(Kristensen et al., 2008a), et plus de 70 % de ces sols montrent des contenus en carbone organique inférieur à 5%, mais des variations sont observées avec le type de mangrove et la profondeur de la colonne sédimentaire considérée (Donato et al, 2011; Murdiyarso et al., 2009).

La production autochtone des mangroves liée aux palétuviers représente donc une source majoritaire de matière organique, mais non unique. Des communautés d'algues benthiques et épiphytiques vont se développer dans la mangrove et participer à la production totale de l'écosystème. Ces communautés d'algues (micro et macro-algues) sont composées de diatomées, de cyanobactéries, de chlorophytes, ou encore de phytoflagellées, qui se développent comme organismes benthiques à la surface du sédiment, ou comme épiphytes à la surface des feuilles, du bois, des racines vivantes ou mortes.

La production primaire benthique serait comprise entre 7 et 73 $\mu\text{molC.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ (Kristensen et al., 2008b). Sur des mangroves naines de Bélize, Joye et Lee (2004) estiment des taux de photosynthèse de 6 à 17 $\text{mmolO}_2.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour une gamme de PAR¹⁰ de 200 et 2000 μE et indiquent que 44 % de la surface du sédiment de cet écosystème pourrait être recouvert par un biofilm microbien. La production liée à ce seul système équivaldrait ainsi à une fixation brute de carbone de $5.3.10^7 \text{ g.a}^{-1}$. Ces communautés peuvent représenter une part significative de l'entrée de carbone organique dans les sédiments (Marchand et al., 2003; Wooller et al., 2003). Cependant, la disponibilité en lumière liée à la densité de la canopée, semble être un facteur de contrôle prépondérant sur la biomasse benthique et sa capacité photosynthétique, mais la disponibilité en nutriments ainsi que la richesse du milieu en eau et en composés de type tannins, peuvent affecter la croissance de ces algues (Alongi, 1994; Alongi, 2009; Alongi et al., 2012; Kristensen et al., 1988). Les données, bien que plus rares, sur les macro-algues

¹⁰ PAR Photosynthetically Active Radiation

qui colonisent souvent les racines des palétuviers (échasses, pneumatophores), semblent indiquer une contribution potentiellement significative de ces organismes à la production du système (Alongi, 2009); ceci d'autant plus, si le système est soumis à un impact anthropique implémentant le stock en azote et en phosphore, pouvant ainsi conduire à des blooms macro-algaux (Valiela et al., 1997). Si les taux de production de ces communautés sont difficilement comparables à la production des palétuviers, il convient de noter qu'elles représentent des sites actifs pour le recyclage des nutriments soutenant ainsi la production des mangroves, et qu'elles jouent un rôle majeur en tant que source de nourriture, notamment par leur apport en nutriments, et en tant que zone de refuge pour les consommateurs supérieurs (Alongi, 2009).

Les mangroves font preuve d'une production primaire autochtone large et diversifiée, soutenue par les apports d'une production allochtone. En effet, de par leur position à l'interface entre la terre et la mer, les mangroves reçoivent des apports de matière terrigène des écosystèmes terrestres adjacents ainsi que des apports marins des écosystèmes côtiers et océaniques (Figure II.7, Bouillon et al., 2004a, 2004b, 2008b; Kristensen et al., 2008a;). La contribution de ces derniers est fortement influencée par l'amplitude tidale du système considéré. Sur des mangroves de l'estuaire du Godavari à forte amplitude tidale, Bouillon et al. (2003) ont ainsi mis en évidence une contribution majoritaire de la matière organique originaire de la colonne d'eau dans le pool sédimentaire, probablement lié aux débris phytoplanctoniques.

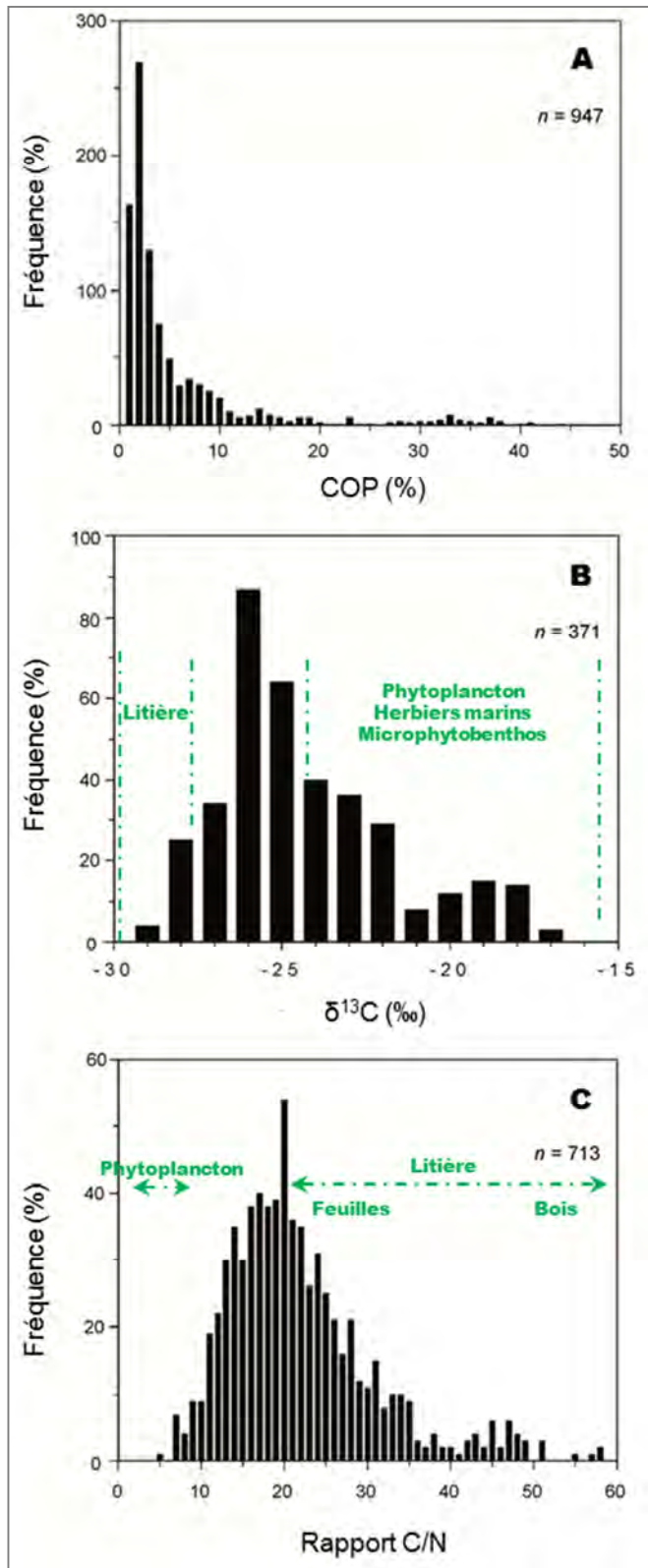


Figure II.7 - Fréquences (issues d'une compilation de données) du pourcentage de carbone organique particulaire (COP) rencontré dans les sédiments de mangrove (A), des signatures isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ (B) et du rapport C/N des sédiments (C). Modifié d'après Kristensen et al., 2008a. Cette figure met en évidence la richesse en POC des sédiments de mangrove, et l'origine à la fois autochtone (litière et micro-algues) et allochtone (herbiers, phytoplancton) de la matière organique sédimentaire.

(b) Devenir de la matière organique autochtone et allochtone**(1) Le stockage de carbone organique dans les sédiments**

Les sédiments de mangrove représentent de grands stocks de matière organique (Chmura et al., 2003; Donato et al., 2011; Eong, 1993; Twilley et al., 1992) qui peut s'accumuler sur plusieurs mètres d'épaisseur, notamment sous forme de matière organique réfractaire lignifiée et humifiée. Le pourcentage de carbone stocké dépend cependant des conditions environnementales. Ainsi, la productivité primaire augmente avec l'âge des forêts et permet une meilleure préservation du carbone dans les sédiments (Alongi et al., 2001). Il a été montré que le taux d'enfouissement comptait pour 16 et 27% de l'entrée de carbone, dans une forêt de 5 ans et de 85 ans, respectivement (Alongi et al., 2004). De même, la position intertidale influence le taux de sédimentation du système, Alongi et al., 2005 ont ainsi montré de meilleurs taux d'accumulation en zone intertidale basse ($49-75 \text{ kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) comparé aux zones intertidales hautes ($8-11 \text{ kg.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$), correspondant à des taux de sédimentation plus rapides en position intertidale basse (6 à 10 cm.an^{-1}) que haute (1.3 à 1.4 cm.an^{-1}). A une échelle globale, l'enfouissement du carbone dans les sédiments de mangrove représenteraient 18.4 TgC.a^{-1} soit 18.4% de la productivité primaire nette (Bouillon et al., 2008a) (Figure I.9).

(2) L'export de carbone organique

De par leur position intertidale, les mangroves représentent des systèmes ouverts qui communiquent avec les écosystèmes environnants, notamment l'océan côtier. Les marées vont ainsi permettre des échanges (import et export) de matière entre ces systèmes interconnectés. Une partie de cette production primaire nette pourrait être exportée vers les océans côtiers où elle pourrait servir de base aux réseaux trophiques; c'est l'hypothèse d'Outwelling (Odum, 1968; 1980). Jennerjahn et Ittekkot (2002) estiment que 50% de la biomasse aérienne pourrait être exportée. Ce processus d'exportation concernerait des formes

aussi bien particulières que dissoutes, bien que cette dernière soit considérée comme la forme d'exportation majoritaire, notamment en raison du drainage des eaux interstitielles par les eaux de marées (Boto et Wellington, 1988; Dittmar et al., 2001a, Dittmar et Lara, 2001; Dittmar et al., 2006; Gattuso et al., 1998; Machiwa, 1999). D'autres auteurs rapportent cependant que les détritiques ayant pour origine la production de la mangrove ne représentent pas une part significative de la matière particulaire en suspension (Dehairs et al., 2000; Lee, 1995). Si Bouillon et al. (2003) attestent l'existence d'un lien fort entre les forêts de mangrove intertidales et les systèmes aquatiques adjacents, notamment au travers des eaux interstitielles; ils indiquent que la minéralisation de la matière organique exportée au sein des chenaux de mangroves représente une voie de consommation importante de carbone, et posent ainsi la question de savoir quelle fraction de matière dérivée de la production des mangroves, arrive réellement jusqu'aux systèmes côtiers et océaniques adjacents. De même, l'export de formes particulières réfractaires ou de DOC tend à montrer que les formes labiles ont été dégradées dans la colonne d'eau (Alongi, 2009).

L'export de carbone organique totale représenterait approximativement 20% de la productivité primaire nette, soit de $44.6 \pm 30.5 \text{ TgC.an}^{-1}$ à $40.3 \pm 44.3 \text{ TgC.an}^{-1}$, pour des estimations issues de la somme de l'export de carbone dissous ($24 \pm 21 \text{ TgC.a}^{-1}$) et particulaire ($22 \pm 27 \text{ TgC.a}^{-1}$) ou de l'export de carbone organique total (Bouillon et al., 2008a). Cependant, l'export de matière ayant pour origine la mangrove est sujette à controverse, aussi bien d'un point de vue quantitatif (quantité exportée) que qualitatif (organique vs. inorganique, particulaire vs. Dissous, DOC^{11} vs. DIC^{12}) (Bouillon et al., 2003; Bouillon et al., 2007b). De plus le rôle de cette matière organique pour les réseaux trophiques supérieurs semble surestimé (Bouillon et al., 2008b; Lee, 1995).

¹¹ DOC Dissolved Organic Carbon soit la fraction du carbone organique total $< 0.45 \mu\text{m}$

¹² DIC Dissolved Inorganic Carbon soit la somme des espèces carbonées inorganiques en solution (Dioxyde de carbone CO_2 , Acide carbonique H_2CO_3 , Bicarbonate HCO_3^- , Carbonate CO_3^{2-})

La quantité, tout comme la qualité de l'export de matière, dépendraient d'un ensemble de paramètres aussi bien physiques que biologiques, notamment la durée et la fréquence des marées, la direction et la vitesse du vent, le débit du système fluvial considéré, le taux de sédimentation du système, les précipitations, le type de forêt lié à la géomorphologie, ou encore la productivité du système ou la prédation de la matière organique par des macro-détritivores (Gattuso et al., 1998; Twilley, 1988). De plus, si l'export est souvent estimé directement à partir de mesures de POC ou de DOC, la part d'export imputable aux mouvements de consommateurs dépendant de la matière organique de mangrove reste inconnue (Lee, 1995).

(3) La dégradation de la matière organique

La matière organique autochtone et allochtone est, à terme, soumise à un processus de dégradation dont la magnitude dépendra de la quantité et de la qualité de matière organique, du processus de décomposition, de la présence de macro-faune, de l'hydrologie du système...Ce « recyclage » de matière est nécessaire pour soutenir la capacité de production primaire des mangroves (Alongi et al., 2005, Holguin et al., 2001), dont les sols sont connus pour être relativement pauvres en nutriments notamment en azote et phosphore (Boto et Wellington, 1983). La matière organique subit divers processus de dégradation : la fragmentation, le lessivage ou encore la dégradation microbienne. Le lessivage des composés organiques solubles produit une grande quantité de matière organique dissoute (DOM). Ainsi des feuilles fraîches déposées peuvent perdre jusqu'à 40% de leur carbone organique après une dizaine de jours immergés dans l'eau de mer (Twilley et al., 1997). Cette matière dissoute relativement labile, est efficacement recyclée au sein du système, elle peut ainsi être convertie entre 35% et 90%, en biomasse microbienne, en fonction de la richesse en oxygène et en

nutriments du milieu, ces deux derniers paramètres affectant positivement la conversion de DOM en biomasse microbienne (Kristensen et al., 2008a).

Les organismes de la macro-faune représentent des intermédiaires importants de la dégradation de la matière organique. D'une part, ils fragmentent la litière, augmentant ainsi les surfaces potentielles de dégradation pour les micro-organismes, d'autre part, ils enfouissent la litière dans leur terrier n'en consommant qu'une petite proportion (Thongtham et Kristensen, 2005; Thongtham et al., 2008), limitant ainsi l'export potentiel de matière par les marées (Kristensen, 2007, 2008). La matière qui entre dans le réseau trophique sera conservée et recyclée au sein du système sous forme de matières fécales et de cadavres, notamment, par l'amélioration de la dégradation microbienne après un contact enzymatique liée au système digestif des crabes (Kristensen et Pilegaard, 2001; Lee, 1997).

La décomposition microbienne est généralement lente dans les sédiments de mangrove. D'une part, le contenu en azote est faible, plus de 96% des sédiments de mangrove montrent des ratio C/N supérieurs à 10 (Kristensen et al., 2008a); d'autre part, les détritits de la biomasse des mangroves sont riches en tannins, en cellulose et en lignine qui inhibent partiellement l'activité microbienne (Benner et al., 1990; Lee, 1990; Marchand et al., 2005). Les concentrations en tannins décroissent rapidement, notamment, par le processus de lessivage, augmentant ainsi la palatabilité de la matière organique. La lignine et la cellulose seront décomposées lentement sous des conditions anaérobies favorisant ainsi la formation de sol de type «tourbière » (Dittmar et Lara, 2001).

La matière organique enfouie, les exudats racinaires sous forme de DOC ou encore la biomasse racinaire, seront décomposées à travers un ensemble d'hydrolyses enzymatiques issues d'un ensemble de communautés aérobies et anaérobies de micro-organismes : bactéries et champignons. Différents métabolismes interagissent pour oxyder la matière organique,

notamment en fonction de la disponibilité en accepteur d'électrons, ce point est traité dans le chapitre 3.

E. Rôles écologiques et socio-économiques

Les services aussi bien écologiques que socio-économiques des mangroves, sont aujourd'hui largement reconnus, notamment en raison d'une prise de conscience liée aux désastres à la fois humains et économiques engendrés par la disparition de cet écosystème, comme celle subie par les populations côtières de l'Océan Indien lors du tsunami dévastateur de 2004 (Dahdouh-Guebas, 2005) ou du passage du cyclone Katrina, la même année (Costanza et al., 2008). Leur valeur économique globale a ainsi été évaluée plus de 180 milliards de dollars US (Costanza et al., 1997).

Par leur capacité à dissiper l'énergie hydrodynamique, elles participent à la protection des littoraux, en limitant l'érosion des côtes (Othman, 1994). De même, elles présentent de fort taux de sédimentation, et piègent les particules en suspension. Elles jouent un rôle de filtre, piégeant nutriments et métaux lourds avant l'export aux lagons côtiers.

II. La mangrove en Nouvelle-Calédonie

A. La Nouvelle-Calédonie : généralités

La Nouvelle-Calédonie est un territoire du Pacifique Sud-ouest dont le chef-lieu est Nouméa ($22^{\circ}16'33''\text{S}$ $166^{\circ}27'29''\text{E}$). Elle est située à 1 500 km à l'Est de l'Australie et à 2000 km au Nord de la Nouvelle-Zélande. Cet archipel de 18 576 km², représentant la troisième île du Pacifique, est composé d'une île principale : la Grande Terre de 16 380.8 km² et d'un ensemble d'îles : les Loyauté (Maré, Tiga, Ouvéa, Lifou), l'île des pins, les Belep ou encore les Chesterfield, et enfin de plusieurs ensemble d'îlots et de récifs non habités (récif de Bellone, île de Walpole, îles de Matthew et Hunter...). Ce territoire représente une collectivité

territoriale française à statut particulier, puisque les Accords de Nouméa¹³, signés en 1998, prévoient un transfert progressif de compétences de la France vers la Nouvelle-Calédonie. Un scrutin d'autodétermination doit avoir lieu entre 2014 et 2018 pour donner la possibilité aux Néo-Calédoniens d'accéder à la pleine souveraineté.

Le dernier recensement réalisé en 2009 (INSEE¹⁴) fait état de 245 580 habitants, la densité de population est faible à l'échelle du pays : 13.2 habitants.km⁻², en revanche une forte disparité de distribution de la population règne entre les deux provinces, Nord et Sud. Ainsi, trois calédoniens sur quatre vivent en province sud, et deux sur trois dans la zone urbaine du Grand Nouméa, la densité de population sur Nouméa dépasse ainsi les 2100 habitants.km⁻²

La Nouvelle-Calédonie possède un espace économique exclusif (EEZ) d' 1 740 000 km², comprenant un des plus grands lagons du monde, d'une surface de 24 000 km² et la deuxième plus grande barrière de corail de la planète (1600 km). En 2008, 6 sites pour une surface de 15 743 km² de ce lagon ont été inscrits au patrimoine mondial de l'Humanité par l'UNESCO (Figure II.8). Les lagons et récifs de Nouvelle-Calédonie accueillent une biodiversité exceptionnelle encore largement méconnue, vivant au sein d'écosystèmes divers notamment représentés par la concentration la plus diversifiée au monde de structures récifales. Les lagons néo-calédoniens abritent des populations encore saines de grands prédateurs et d'espèces emblématiques menacées à une échelle globale, telles les baleines, les dugongs, et les tortues marines.

¹³ Accords signés le 05 Mai 1998 entre l'Etat français et les partis anti- et pro-indépendantistes de Nouvelle-Calédonie

¹⁴ Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (France)

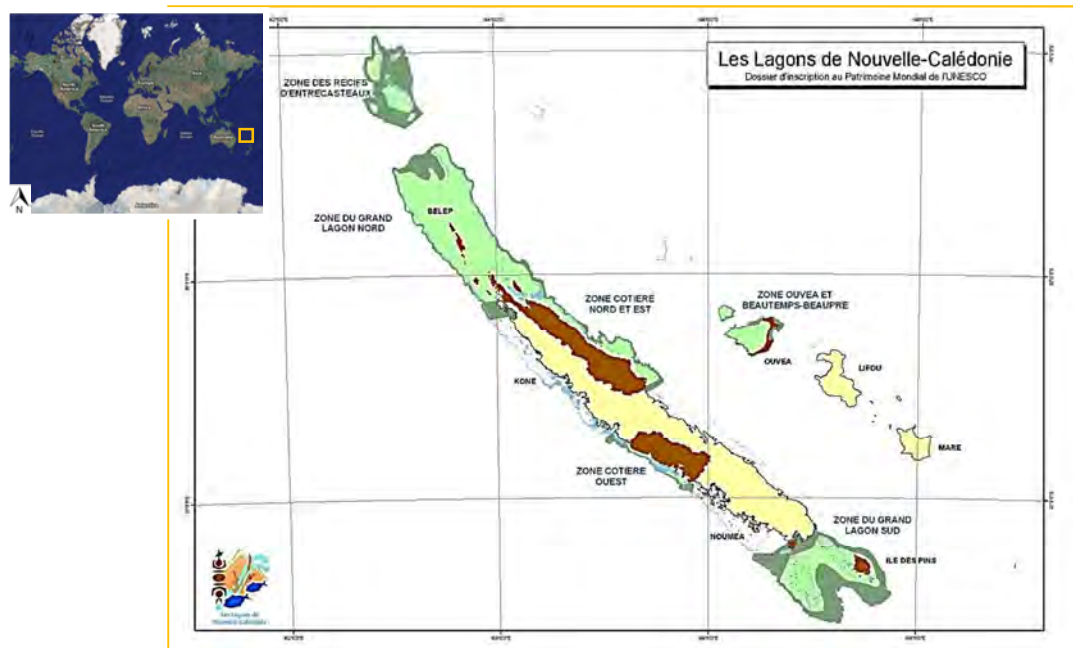


Figure II.8- Localisation globale de la Nouvelle-Calédonie, et localisation des 6 grandes zones marines classées au patrimoine mondial de l'UNESCO¹⁵ en 2008.

Si le pays présente une biodiversité marine exceptionnelle, la biodiversité terrestre est considérée comme unique au monde, car aucune autre région de la planète ne présenterait autant de spécificité sur une surface si réduite. Ainsi, le taux d'endémisme sur l'île est élevé, notamment chez les végétaux et les reptiles. A titre d'exemples, la Nouvelle-Calédonie abrite une angiosperme considérée à l'heure actuelle comme basale : l'*Amborella*, ou un symbole animal de l'île : le cagou, qui est à la fois famille, genre et espèce et sans aucune forme parente proche sur terre. Enfin, des espèces remarquables par leur taille sont présentes sur l'île, telles le notou : le plus gros pigeon du monde (endémique), *Rhacodactylus leachianus* : le plus gros gecko du monde (endémique), *Phoboscincus bocourti* : le plus gros scinque du monde (endémique), ou encore la Sauterelle du Cocotier *Pseudophyllanax imperialis montrouzier*, la deuxième plus grosse sauterelle au monde.

La faible densité humaine sur l'île et la mise en place de politiques de conservation, ont relativement protégé le milieu, mais le solde migratoire positif, le développement

¹⁵ Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science, et la Culture

économique ainsi que les changements climatiques globaux, induisent des pressions anthropiques et naturelles de plus en plus significantes sur l'île.

D'un point de vue climatologie, la Nouvelle-Calédonie se situe juste au nord du tropique du Capricorne. Le climat subit des influences tropicales et tempérées plus ou moins fortement selon les saisons; il est influencé par les phénomènes El Niño et La Niña, et par la présence quasi-permanente de vents dominant d'Est et Sud-Est : les Alizés. Deux saisons principales: la saison chaude et la saison fraîche, et deux saisons mineures : les saisons de transition plus ou moins identifiables selon les années, peuvent être distinguées. La saison chaude, sous influence tropicale prépondérante, s'étend de décembre à mars et elle est rythmée par la position des zones ZCPS¹⁶ et ZCIT¹⁷. Les températures moyennes sont élevées, les précipitations abondantes, et durant cette saison, la Nouvelle-Calédonie peut subir l'influence de dépressions tropicales. La saison fraîche, de juin à septembre, est généralement caractérisée par un temps sec et frais, avec des températures minimales relativement basses. Des épisodes pluvieux et des vents d'ouest peuvent ponctuellement entrecouper cette tendance. La période d'août à novembre, première saison de transition, est caractérisée par de très faibles précipitations et des amplitudes thermiques importantes, les températures de la journée remontent avec le rayonnement solaire, mais les températures nocturnes sont encore fraîches. La seconde période de transition, en fin de saison chaude, implique des écarts thermiques entre la mer encore chaude, et l'air qui se rafraîchit, pouvant ainsi favoriser la formation de légères dépressions tropicales.

Enfin, la présence d'une chaîne montagneuse centrale « scinde » l'île en terme climatique, la côte ouest, protégée des vents dominants, présente un climat relativement aride

¹⁶ Zone de Convergence du Pacifique Sud

¹⁷ Zone de Convergence Inter Tropicale

avec une végétation de type savanes à Niaoulis, tandis que la côte exposée aux Alizés, possède un climat humide permettant la mise en place de forêts tropicales denses.

B. Les Mangroves

La mangrove en Nouvelle-Calédonie occupe une surface de 35 100 ha (Virly, 2006) réparties, d'une part, en 25 900 ha de formations arborescentes et arbustives composées principalement des genres *Rhizophora* (55%) et *Avicennia* (14%), et d'autre part, en 9 200 ha de tannes nus ou de tannes vifs peuplés d'halophytes du genre *Sarcocornia*. 88% des mangroves sont localisées sur la côte ouest, occupant ainsi près de 80% du littoral. (Figure II.9). En effet, la géomorphologie de l'île montre de grandes zones alluvionnaires relativement protégées au plan hydrodynamique sur la côte ouest et un faciès de côte accore, caractérisant ainsi un relief abrupt (excepté la plaine alluviale du Diahot) sur la côte Est. Si la côte Ouest est biologiquement la plus riche quantitativement, la côte Est est la plus riche qualitativement. Ainsi, bien que peu propice au développement des mangroves, elle comptabilise la plus grande richesse spécifique. Les 35 100 ha de mangroves présents en Nouvelle-Calédonie sont principalement des systèmes de fond de baie et estuariens : 60% des mangroves de l'île. Si ces systèmes représentent le plus grand type de mangrove de la côte ouest, la côte Est est, quant à elle, dominée par des mangroves de cordons littoraux. Les 131 sites étudiés ont mis au jour 24 taxa (espèces et espèces hybrides), répartis en 15 genres et 13 familles. Si aucune espèce endémique n'a été mise en évidence, un hybride endémique a été identifié : *Rhizophora X neocaledonica* issu d'une hybridation probable de *Rhizophora samoensis* X *Rhizophora apiculata* (Duke, 2010).

Les mangroves de Nouvelle-Calédonie, notamment en raison de la faible densité humaine, sont relativement épargnées à l'heure actuelle, sauf aux abords des zones urbaines du grand Nouméa. Les mangroves de l'île sont souvent utilisées à des fins de dépotoirs, et

pourront potentiellement souffrir dans les années à venir de la croissance démographique. Deux activités d'origine industrielle et agricole menacent la mangrove et font l'objet de recherche et de suivis : l'activité minière et l'aquaculture. La Nouvelle-Calédonie est le troisième pays exportateur de nickel au monde. L'extraction minière conduit à un fort remaniement de roches latéritiques et au transport par les vecteurs hydrologiques des clastes hétérométriques issus des stériles miniers, souvent riches en éléments traces métalliques, vers les zones côtières avales en traversant les mangroves. L'activité aquacole de Nouvelle-Calédonie, principalement crevetticole, n'est pas réalisée au détriment des surfaces de mangroves, mais utilise les zones non végétalisées et sur-salées d'arrière mangrove : les tannes. Le problème majeur de cette activité réside dans le rejet d'effluents riches en nutriments, mais la mise en place d'une gestion adaptée des rejets et de l'élevage semblerait minimiser les impacts négatifs sur l'écosystème (Molnar, 2011).

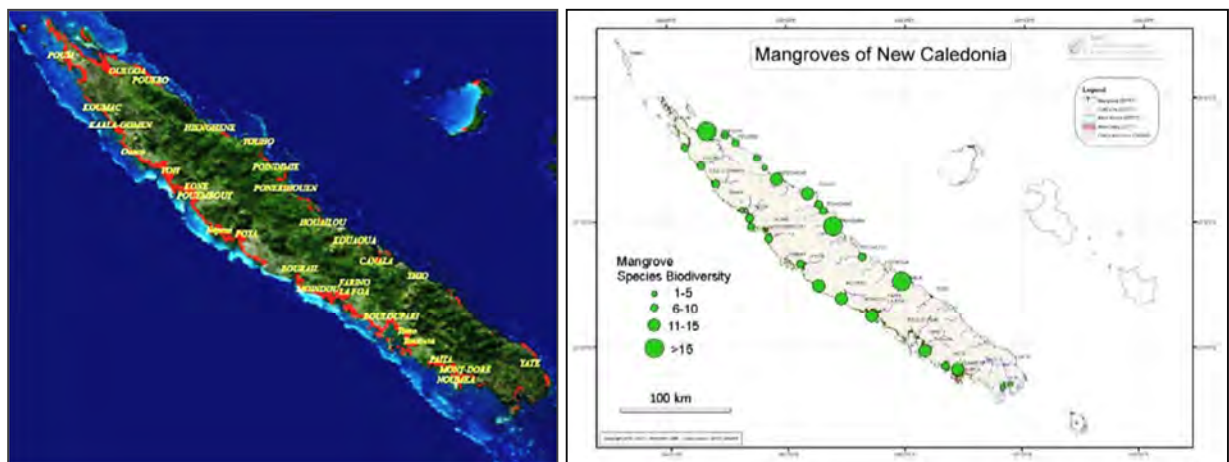


Figure II.9 - Distribution littorale des mangroves de Nouvelle-Calédonie, et diversité spécifique des principales mangroves de l'archipel. Ces cartes mettent en évidence la distribution surfacique plus importante sur la côte Ouest et la diversité spécifique plus importante sur la côte Est (Virly, 2006).

C. La Mangrove de La Foa

La Foa est une commune de la Province Sud de la Nouvelle-Calédonie, située sur la côte Ouest de celle-ci (21° 42' 41" Sud, 165° 49' 06" Est). La densité de population est

relativement faible : $7.2 \text{ habitants.km}^{-2}$. Le territoire de la commune est traversé par un fleuve : la Foa, qui a donné son nom au village. L'embouchure de la Foa est située dans une des 6 grandes zones inscrites au patrimoine de l'UNESCO. Le bassin versant de ce fleuve côtier, de plus de 400 km^2 , a vu se développer une mangrove estuarienne de plus de 1000 ha . Associée à la mangrove de Moindou, l'ensemble forme une mangrove d'environ 5000 ha qui représente le plus grand système de mangrove de la Province Sud.

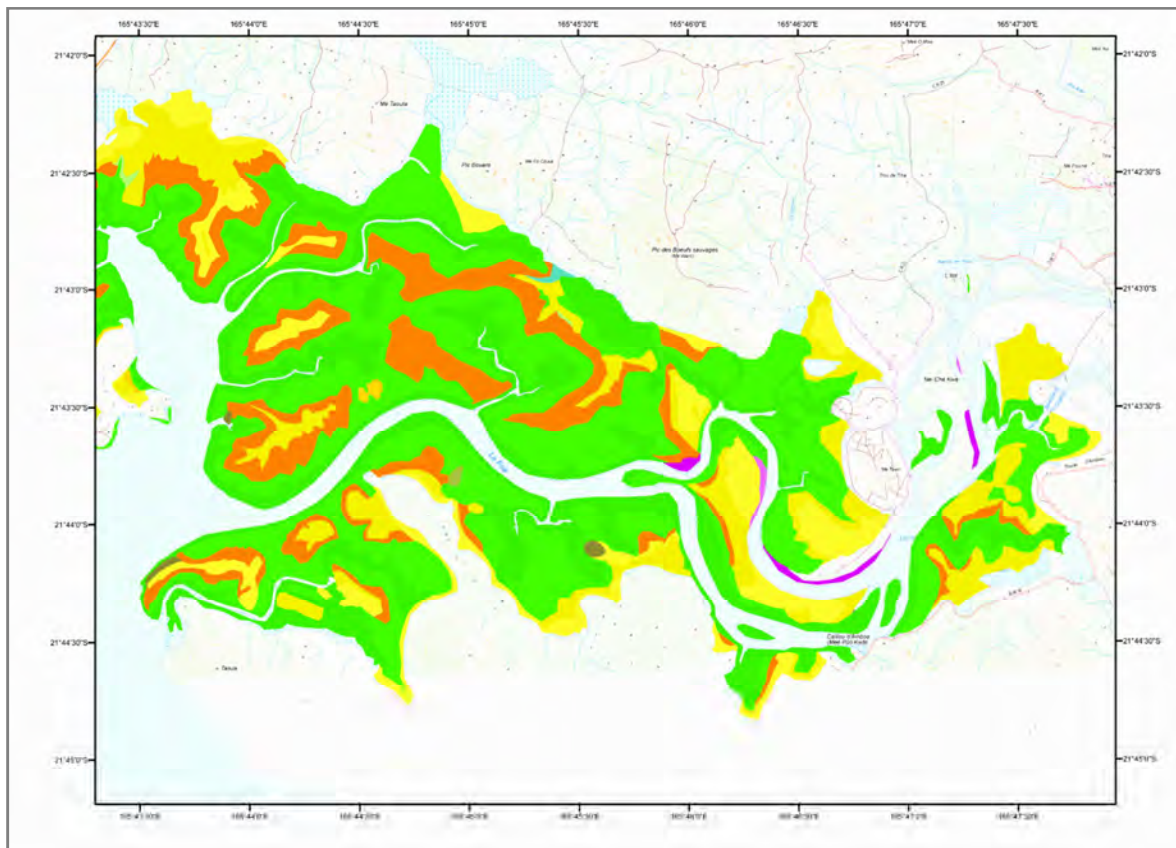


Figure II.10 - Surface d'occupation au sol de la mangrove estuarienne de la Foa. Les couleurs représentent les grands types de faciès mono- ou pluri-spécifiques. En vert : faciès à *Rhizophora*; en orange : faciès à *Avicennia*; en jaune : les tannes nus ou vifs, en violet : faciès à *Bruguiera*. L'intensité des couleurs indique la densité du faciès : de clairsemée à dense. Modifié d'après Virly, 2006.

13 espèces de mangrove ont été identifiées dans la mangrove estuarienne de la Foa, qui présente les quatre faciès représentatifs de la zonation des mangroves de Nouvelle-Calédonie, liée au gradient topographique (Figure II.10).

Chapitre 3

Les flux de CO₂ à l'interface sol - atmosphère

Chapitre 3 - Les flux de CO₂ à l'interface sol-atmosphère

I. Introduction

A. Le pool pédologique et la respiration du sol

Le pool pédologique représente un réservoir majeur de carbone (Lal, 2004) avec les zones humides comme composante principale (Chmura et al., 2003; Dixon et Krankina, 1995). En effet, de par les conditions d'anaérobiose, le temps de turnover du carbone de ces sols est lent, *i.e.* de l'ordre de 500 ans (Figure III.1). Les zones humides de mangroves sont caractérisées par une forte production primaire ($218 \pm 72 \text{ TgC.a}^{-1}$; Bouillon et al., 2008a). De plus, ces denses forêts côtières ont la capacité de diminuer l'hydrodynamisme du système, notamment au travers de leur système racinaire adapté à l'instabilité du substrat. Elles promeuvent ainsi un taux de sédimentation important, en moyenne inférieur à 5 mm.a^{-1} , mais pouvant atteindre 10 mm.a^{-1} , bien que ce taux soit hautement variable en fonction de la géomorphologie et de l'hydrodynamisme du milieu (Cahoon et Lynch, 1997; Ellison, 1998; Lynch et al., 1989; McKee et al., 2007). Enfin, les sédiments de mangrove sont soumis à de faibles taux d'oxydation de la matière organique du fait de la dominance des conditions sédimentaires anoxiques à suboxiques. Ces paramètres soulignent l'importance de ces zones humides dans le stockage du carbone en permettant un fort taux d'accumulation de carbone dans les sédiments, *i.e.* approximativement 20 TgC.a^{-1} (Bouillon et al. 2008a; Twilley et al., 1992), ce qui représenterait près de 15% du carbone total accumulé dans les sédiments marins actuels (Jennerjahn et Ittekkot, 2002).

Bien que de grandes quantités de carbone soient stockées dans la biomasse aérienne, le stockage souterrain sous forme de matière organique et de racines, reste majoritaire et peut représenter jusqu'à 98% du stock total de carbone de l'écosystème (Chmura et al., 2003; Donato et al., 2011; Eong, 1993; Kauffman et al., 2011; Ray et al., 2011; Twilley et al., 1992).

Récemment, une étude de Donato et ses collaborateurs (2011) a mis en évidence le fait que les forêts de mangrove comptaient parmi les forêts tropicales les plus riches en terme de stockage de carbone, soit plus de 1000 MgC.ha⁻¹ au total (sol, racine, et biomasse aérienne). Ces quantités stockées sont de plus exceptionnellement hautes, comparées à d'autres écosystèmes forestiers de type boréaux ou tempérés qui stockent moins de 400 MgC.ha⁻¹ (Figure III.2).

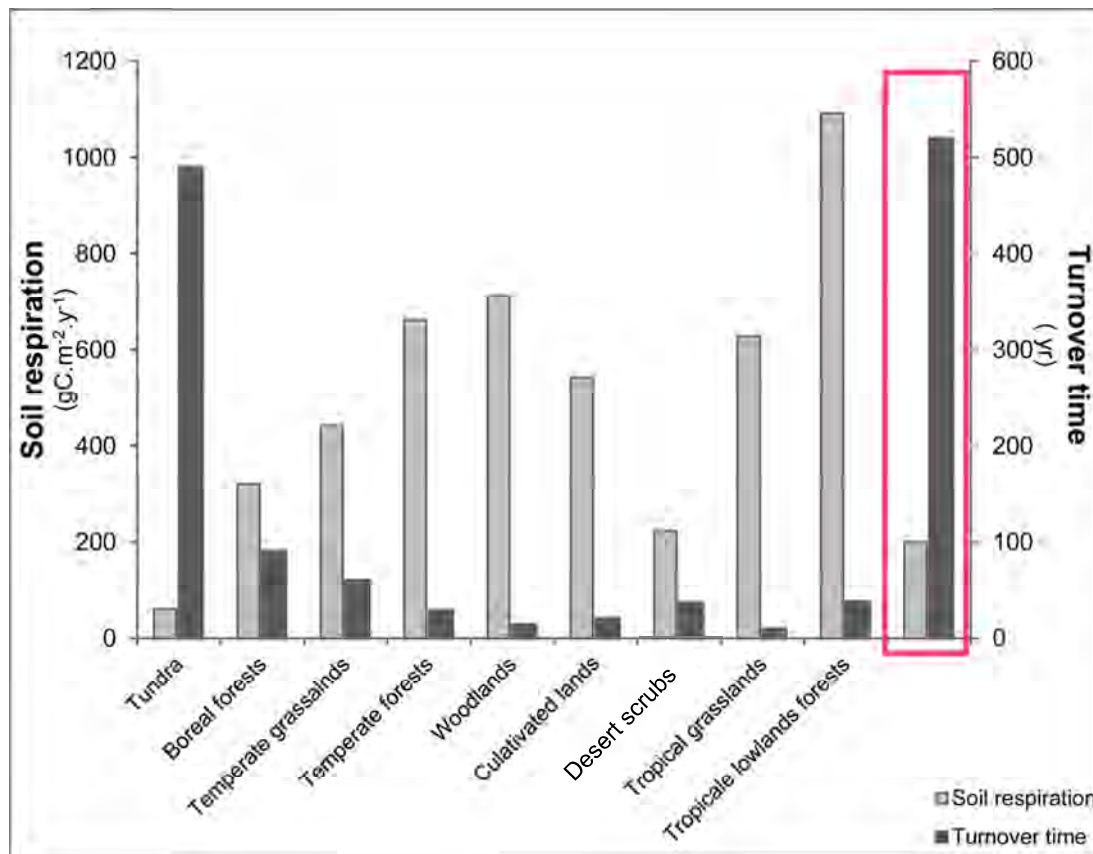


Figure III.1 - Respiration du sol et turnover du carbone stocké dans les principaux biomes terrestres (Modifié d'après Raich et Schlesinger, 1992). Cette figure met en évidence l'importance des zones humides (swamps and marshes) qui montrent de faibles taux de respiration du sol associés ainsi à un turnover de plusieurs centaines d'années.

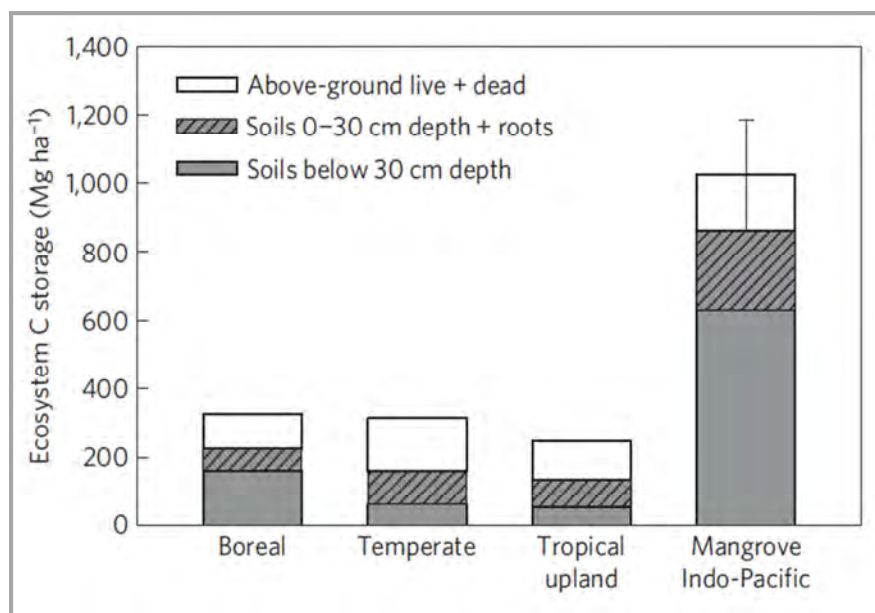


Figure III.2 - Capacité de stockage de carbone à l'échelle globale des principaux écosystèmes forestiers d'après Donato et al., 2011. Les mangroves représentent des écosystèmes forestiers ayant une des plus grandes capacités de stockage de carbone, plus de 1000 MgC.ha⁻¹ seraient ainsi stockées dans la biomasse aérienne, souterraine et le sol. Cette capacité de stockage associée à une très forte NPP et à un lent turnover met en évidence le rôle potentiel majeur de ces écosystèmes sous étudiés dans le cycle global du carbone.

Cependant, si le réservoir pédologique représente un des plus grands réservoirs de carbone à une échelle globale, il est important de considérer qu'il constitue également la principale source de CO₂ terrestre. Ainsi, la respiration du sol des écosystèmes terrestres est considérée comme étant la deuxième voie d'échange la plus importante entre un écosystème et l'atmosphère: 50 à 77 Pg.a⁻¹ (Raich et Schlesinger, 1992; Raich et Potter, 1995); représentant approximativement 10 fois la quantité de carbone produite par l'utilisation anthropique des combustibles fossiles estimée entre 6 et 9 Pg.a⁻¹. La respiration du sol peut représenter de 40% à 80% de la respiration totale d'un écosystème à une échelle annuelle (Janssens et al., 2001; Law et al., 1999; Raich et Schlesinger, 1992; Schimel, 2005). Elle est l'une des composantes majeures à considérer pour réaliser le bilan carbone d'un écosystème; notamment parce que la séquestration nette de carbone d'un écosystème réside en la balance entre la fixation de carbone par le processus de photosynthèse et la libération de carbone par le processus de respiration totale de l'écosystème. Si la respiration du sol est plus faible que la

GPP, elle est en revanche, du même ordre de grandeur que la productivité primaire nette (NPP) estimée entre 48 et 60 PgC.a⁻¹ (Field et al., 1998; Potter et al., 1993; Raich et Schlesinger, 1992).

La respiration du sol est souvent décrite comme la résultante de deux composantes principales d'origine biotique: la composante hétérotrophique et la composante autotrophique. La première fait référence à la minéralisation aérobie et anaérobie de la matière organique du sol (SOM), soit la « respiration des micro-organismes » ou « respiration basale » ainsi qu'à la respiration de la micro-faune du sol, mais dans une moindre mesure. La deuxième fait référence à la respiration strictement autotrophe des racines et à la respiration hétérotrophe des micro-organismes associés de façon symbiotique (mycorhizes) à la rhizosphère ou non symbiotiques, mais dépendant de la rhizosphère (Figure III.3).

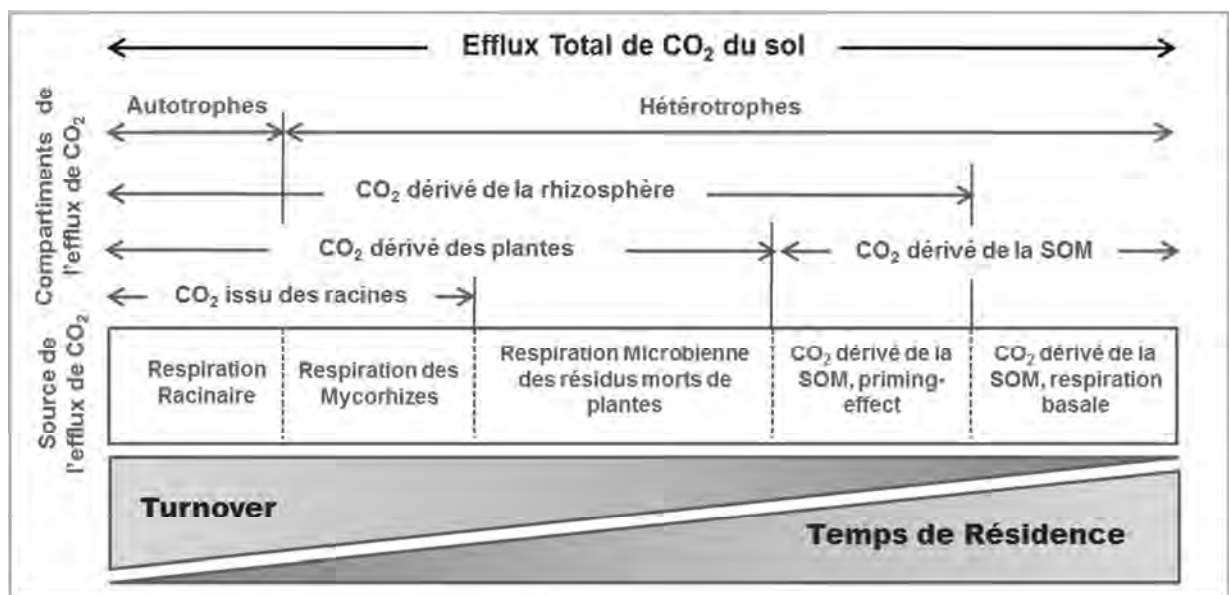


Figure III.3 - Composantes biogéniques participant au flux de CO₂ issu du sol. Les sources et les compartiments du flux total de CO₂ sont indiqués en fonction du turnover et du temps de résidence du pool de carbone considéré. Modifié d'après Kuzyakov, 2006.

B. Le métabolisme des sédiments de mangrove

Les sédiments de mangrove sont connus pour être une source nette de carbone pour l'atmosphère (Tableau III.1), mais la minéralisation ou oxydation de la matière organique, est considérée fortement sous-estimée (Bouillon et al., 2008a). Un manque significatif de quantification spatiale et temporelle des flux de CO₂ aux différents interfaces en mangrove a été rapportée (Bouillon et al., 2008a; Kristensen, 2007; Kristensen et al., 2008a). D'une part, les quantifications temporelles *in situ* sont quasiment inexistantes, les mesures étant principalement basées sur des incubations de carottes en laboratoire (Tableau III.1). D'autre part, ces études ne tiennent souvent pas compte des structures biogéniques telles que les terriers de crabes ou que les structures racinaires de type pneumatophores. Or, de telles structures peuvent induire une augmentation significative de l'efflux de CO₂ issu du sol (Kristensen et al., 2008a, 2008b), d'autant plus en période d'exondation où les lenticelles des pneumatophores sont ouverts et où les terriers de crabes vont être ouverts par leurs occupants. Les crabes, Grapsidae et Ocypodidae, construisent et maintiennent en permanence des structures dans le sédiment, ils sont considérés comme des « ingénieurs » de l'écosystème, de par leur capacité à modifier la biologie et la biogéochimie du système colonisé (Kristensen, 2008, Kristensen et al., 2008a, 2008b; Lee, 1998, 2008). Leurs terriers permettent une augmentation des surfaces d'échanges, aussi bien à marée basse entre l'atmosphère et le sédiment, qu'à marée haute, entre l'eau et le sédiment, ils seront donc des lieux potentiels d'échange de CO₂ et de DIC (Thongtham et Kristensen, 2003). Dans des zones de fortes abondances en terrier, jusqu'à 62% des émissions se produisaient au travers de ces structures, ayant pour origine principale la diffusion du CO₂ environnant le terrier (58%) et dans une moindre mesure, la respiration des crabes eux-mêmes (Kristensen, 2008). De plus, ces animaux peuvent jouer un rôle fonctionnel important selon leur densité et leur diversité, notamment dans les flux de matière organique. Leur activité de bioturbation promeut un

mixage vertical des sédiments, certaines espèces creusent des terriers permettant ainsi un piégeage profond de matière préalablement située en surface, l'oxydation de couches anoxiques, la minéralisation de la matière organique ou encore le recyclage des nutriments.

De même, les pneumatophores agissent significativement sur le flux de CO₂, ainsi Kristensen et al., (2008b) indiquent un flux par pneumatophores de 0.65 à 0.68 mmol.jour⁻¹ et de 0.39 à 0.45 mmol.jour⁻¹ pour des structures de *Sonneratia alba* et *Avicennia marina*, respectivement.

Ce manque de quantification spatio-temporelle est d'autant plus important si on considère la complexité de fonctionnement de l'écosystème. En effet, les sédiments de mangrove vont pouvoir être plus ou moins inondés et ce, plus ou moins fréquemment, en fonction de leur position intertidale et de l'amplitude tidale du système considéré. De part ces aspects fonctionnels, les sédiments de mangrove sont soumis à des alternances de conditions aérobies et anaérobies plus ou moins longues et fréquentes. Ainsi, l'oxydation de la matière organique est réalisée par l'intermédiaire principalement de la respiration aérobie et de la sulfato-réduction qui représente le processus anaérobie majoritaire (Alongi et al., 1999; Alongi et al., 2001; Kristensen et al., 2000; Kristensen et al., 2008a; Kristensen et al., 2011). La dégradation oxydative de la matière organique se produit, en général, seulement à la surface du sédiment, où l'oxygène va être rapidement consommé (Kristensen et al., 1992). La colonne sédimentaire présente un caractère globalement anoxique en l'absence de structures permettant un enrichissement en O₂ du sédiment, notamment les terriers de crabes, ou encore les racines qui selon les espèces végétales considérées, peuvent créer une rhizosphère plus ou moins oxydative au sein d'un sédiment globalement anoxique (Gribsholt et Kristensen 2002; Gribsholt et al., 2003; Kristensen, 2008; Thibodeau et Nickerson, 1986)

Si la respiration oxydative et la sulfato-réduction restent généralement majoritaires, la proportion de chacun de ces processus dans l'oxydation totale de la matière organique est

hautement variable et dépend des conditions du milieu considéré. Ainsi, l'apport quantitatif et qualitatif de matière organique, l'activité de bioturbation, l'activité physiologique de l'espèce végétale colonisant le milieu, ainsi que l'impact des marées en termes de fréquence et de durée, sont autant de facteurs à considérer pour déterminer les voies d'oxydation de la matière organique. En l'absence d'O₂, les bactéries anaérobies utilisent d'autres accepteurs d'électron, à savoir selon la séquence diagénétique : les nitrates NO₃⁻, les oxydes de Manganèse Mn (IV), les oxydes de fer Fe (III), et les sulfates SO₄²⁻ (Figure III.4). En raison de la quantité généralement limitée des trois premiers, la dénitrification, la respiration du manganèse et du fer sont estimées négligeables, la sulfato-réduction étant le processus anaérobie dominant. Cependant, la dénitrification, notamment dans des sols de mangrove impactés par des rejets anthropiques riches en composés azotés (Alongi et al., 2005, Corredor et Morell, 1994), et la respiration du fer dans des sols riches en fer (Kristensen et al., 2011), peuvent être des voies quantitativement importantes d'oxydation de la matière organique. Lorsque les accepteurs d'électrons ont été consommés, le processus de méthanogénèse conduit à la formation de méthane (CH₄). Cependant, les émissions de CH₄ issus des sols de mangrove sont considérées comme faibles bien qu'hautelement variables. Chen et al., (2010) indiquent des émissions de 0.0119 à 5.1686 mmol.m⁻².d⁻¹ issues de sols de mangroves de Chine plus ou moins anthropisés. Kristensen et al., (2008b) estiment des flux compris entre 0.01 et 0.35 mmol.m⁻².d⁻¹, pour des mangroves de Tanzanie. Ces auteurs ont mis en évidence un pattern tidal des émissions de CH₄ qui augmentaient avec la mise à nu des faciès durant les marées basses, notamment liée à la présence de trou de crabes et de pneumatophores qui permettent des remontées rapides de CH₄, limitant son oxydation. De même, Livesley et Andrusiak (2012) ont mis en évidence une relation de la production de CH₄ avec le potentiel redox et le nombre de pneumatophores. Ainsi, les émissions de méthane des sols de mangrove sont généralement faibles, de 0 à 5 mmol.m⁻².d⁻¹ (Kristensen et al., 2008a), notamment en raison de l'oxydation

du CH₄ produit par les bactéries méthanotrophes (Canfield et al., 2005) ou encore, en raison de la compétition avec la sulfato-réduction (SSR) pour la ressource en substrat (donneurs d'électrons : hydrogène, acétate) ou de la potentielle toxicité de la production d'H₂S issue de la SSR pour les bactéries méthanogènes, notamment dans les environnements riches en sulfates. En revanche, si les substrats utilisés par les deux processus sont présents en grande quantité, ou si des substrats utilisés par les méthanogènes et non par les bactéries sulfato-réductrices sont présents de façon simultanée dans le milieu, la SSR et la méthanogénèse pourront se produire de façon synchrone au sein de la colonne sédimentaire (Lee et al., 2008).

Réactions primaires

	ΔG° (KJ/mol)
Oxydation de la Matière Organique (M.O.) par l'oxygène (1)	
$138\text{O}_2 + \text{M.O.} + 18\text{HCO}_3^- \rightarrow 124\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + 122\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	-479
Dénitrification (2)	
$94.4\text{NO}_3^- + \text{M.O.} \rightarrow 52.2\text{N}_2 + 13.6\text{CO}_2 + 84.8\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 92.4\text{HCO}_3^-$	-453
Oxydation par les oxydes de manganèse (3)	
$236\text{MnO}_2 + \text{M.O.} + 104\text{H}_2\text{O} + 364\text{CO}_2 \rightarrow 236\text{Mn}^{2+} + 470\text{HCO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 8\text{N}_2$	-349
Oxydation par les oxydes de fer (4)	
$424\text{FeO}_3 + \text{M.O.} + 104\text{H}_2\text{O} + 740\text{CO}_2 \rightarrow 424\text{Fe}^{2+} + 846\text{HCO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 16\text{NH}_3$	-114
Oxydation par les sulfates (5)	
$53\text{SO}_4^{2-} + \text{M.O.} \rightarrow 53\text{HS}^{2-} + 39\text{CO}_2 + 39\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 67\text{HCO}_3^- + 16\text{NH}_4^+$	-77
Production de méthane (6)	
$\text{M.O.} \rightarrow 53\text{CH}_4 + 53\text{CO}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + 16\text{NH}_4^+$	-30

Réactions secondaires

Nitrification	Oxydation de Fe²⁺
$\text{NH}_4^+ + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$
$\text{NO}_3^- + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	$5\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{H}^+ + 1/2\text{N}_2$
$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{MnOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+}$
Anammox	$2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+$
$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Oxydation des sulfures
Oxydation de Mn²⁺	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{CO}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{S} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$
$4\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MnOOH} + 8\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{CO}_2 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
$5\text{Mn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 8\text{H}^+$	Précipitation du fer et des sulfures
$10\text{Mn}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{MnOOH} + \text{N}_2 + 18\text{H}^+$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$
Oxydation du méthane	$2\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	

+ Processus d'adsorption/désorption, de dissolution/précipitation (CaCO₃, MnCO₃, FeS)

Figure III.4 - Réactions d'oxydations primaires et secondaires de la matière organique établie selon Froelich et al. (1979) dans les sédiments marins et valeur de l'énergie libre standard pour une mole de carbone organique (Deborde, 2007). Les équations sont établies suivant la stœchiométrie pour une mole de matière organique proposée par Redfield : C106/N16/P1 (Redfield, 1963). Réactions secondaires de réoxydation des espèces réduites produites lors de la dégradation de la matière organique (VanCappellen, 1996).

Si la production, puis le relargage de CO₂ des sédiments vers l'atmosphère sont partiellement issus de la dégradation aérobie et anaérobie de la matière organique, ces processus représentent seulement la composante hétérotrophique de la respiration du sol. Les faciès de mangrove, hors zone de tannes, présentent une composante autotrophe du fait de l'activité de la respiration racinaire, mais celle-ci est également sous étudiée (Lovelock et al., 2006). La respiration autotrophe racinaire, est considérée dans le calcul de la NPP ($NPP = GPP - \text{respiration autotrophe}$, avec la respiration autotrophe qui correspond à la respiration des différents organes de la plante, dont les racines). Elle ne devrait donc pas être prise en compte dans les estimations de la minéralisation au travers des mesures de flux. En revanche, le manque de connaissances sur la contribution individuelle de chacune de ces sources, ne permet pas en général, notamment *in situ*, de déterminer la part liée à chacune d'entre elles.

Les sédiments intertidaux de mangrove sont des systèmes hautement dynamiques, caractérisés par des conditions environnementales physico-chimiques et biologiques très variables, notamment des alternances fréquentes d'inondation et de dessiccation, une salinité variable pouvant atteindre des concentrations élevées, des rayonnements UV intenses, une exposition forte aux vents... Peu d'organismes sont capables de coloniser et de subsister dans un environnement aussi stressant. Cependant, les écosystèmes côtiers peu profonds sont des zones propices au développement d'un biofilm composé de bactéries et de microalgues formant des tapis denses à la surface des sédiments (Decho, 2000; Smith et Underwood, 2000, Stal, 2001, 2003). Ces organismes peuvent contribuer significativement à la productivité primaire de ces systèmes (MacIntyre et al., 1996; Underwood et Kromkamp, 1999); et fournissent la matière organique nécessaire au niveaux trophiques supérieurs (Miller et al., 1996) notamment aux bactéries sulfato-réductrices présentes dans le biofilm (Stal, 2001) et à la macrofaune notamment aux crabes violonistes du genre *Uca* (Bouillon et al., 2002; Kristensen et Alongi, 2006).

Auteurs	Site	Mangrove	Emmersion Flux de CO ₂ (μmol.m ⁻² .s ⁻¹)	Immersion	Mesure / Système
Alongi et al., 2001	Thaïlande	<i>Rhizophora apiculata</i> <i>Avicennia alba</i> / <i>Ceriops decandra</i>	0,192 à 0,610	0,058 à 0,846	Incubation en laboratoire
Alongi et al., 2004	Malaysie	<i>Rhizophora apiculata</i>	0,868 à 1,701	0,914	Incubation en laboratoire
Alongi et al., 2005	Chine	<i>Kandelia candel</i>	0,197 à 1,4	na	Incubation en laboratoire
Chen et al., 2010	China	<i>Kandelia obovata</i> / <i>Acanthis ilicifolius</i> <i>Bruigiera gymnorhiza</i>	0,155 à 5,711	na	in situ / chambre statique GC
Kristensen et Alongi, 2006	Australie	<i>Avicennia marina</i>	-0,197 à -0,011 ^a 0,370 à 0,393	-0,243 à 0,150 ^a 0,474 à 0,544	Incubation en laboratoire
Kristensen et al., 1992	Pakistan	<i>Avicennia marina</i>	0,544 à 0,579 -0,162 à -1,204 ^a	na	incubation en laboratoire
Kristensen et al., 1994	Thaïlande	<i>Tanne</i> <i>Rhizophora apiculata</i>	0,260 à 23,315	0,266 à 0,394	Incubation en laboratoire
Kristensen et al., 2000	Thaïlande	<i>Rhizophora</i> spp. <i>Ceriops tagal</i>	na	0,370 à 0,717	Incubation en laboratoire
Kristensen et al., 2008b	Tanzanie	<i>Sonneratia alba</i> / <i>Avicennia marina</i> <i>Rhizophora mucronata</i> / <i>Ceriops tagal</i>	0,440 à 1,018	0,324 à 1,331	Incubation en laboratoire + in situ / chambre dynamique Li6400
Kristensen et al., 2011	Tanzanie	Cf Kristensen et al., 2008b	0,139 à 2,407	0,324 à 1,019	Incubation en laboratoire + in situ / chambre dynamique Li6400
Livesley et Andrusiak, 2012	Australie	<i>Avicennia marina subsp. Australis</i>	0,85 à 1,36	na	in situ / chambre statique GC
Lovelock, 2008	Australie Caraïbes Nouvelle-Zélande	<i>Rhizophora</i> spp. <i>Avicennia</i> spp. <i>Ceriops tagal</i>	- 0,25 à 2,97	na	in situ/ chambre dynamique Li6400
Poungpan et al., 2009	Thaïlande	<i>Sonneratia caseolaris</i> <i>Avicennia alba</i> / <i>Rhizophora</i> spp.	0,456 à 0,876	na	in situ / chambre dynamique Li840

Tableau III.1- Gamme de flux de CO₂ mesurés *in situ* ou en laboratoire comme l'oxydation totale de la matière organique. Le site d'étude, la mangrove étudiée, le type d'incubation (laboratoire vs. *in situ*) ainsi que le type de système utilisé sont indiqués. Les valeurs de flux sont indiquées en fonction de l'état d'émersion du système étudié (émersion vs. immersion), et selon qu'ils aient été réalisés à la lumière ^(a) ou à l'obscurité. Ce tableau ne se veut pas exhaustif, il met simplement en évidence le caractère hétérotrophe net des sédiments de mangrove et ce, quelque soit le type de mangrove étudiée et la latitude considérée.

Ainsi, considérant le manque évident de quantification à la fois spatiale et temporelle des flux de CO₂ issus des sédiments de mangrove, et au regard de la zonation des mangroves calédoniennes selon un gradient intertidal, soit de la mer vers la terre: *Rhizophora* spp., *Avicennia marina*, tanne nu, ce chapitre de thèse a eu pour objectifs de répondre aux questions suivantes :

- (1) Quelle est la magnitude des flux de CO₂ issus des sols de tanne nu ? d'*Avicennia marina*? et de *Rhizophora* spp.?
- (2) Les flux de CO₂ issus du sol diffèrent-ils quantitativement entre ces faciès ?
- (3) Les flux de CO₂ issus du sol diffèrent-ils qualitativement au sein d'un même faciès selon le type de mesure considéré ?
- (4) Quelle est la variabilité temporelle des flux de CO₂ issus du sol de ces faciès ?
- (5) Le pattern de variabilité temporelle des flux de CO₂ issus du sol, est-il identique pour chacun de ces faciès ?
- (6) Quelle est la variabilité temporelle des flux de CO₂ issus de ces sols au regard du type de mesure considéré?
- (7) Quelles sont les paramètres environnementaux impliqués dans le pattern de variabilité spatiale des flux de CO₂ issus de ces sols?
- (8) Quelles sont les paramètres environnementaux impliqués dans le pattern de variabilité temporel des flux de CO₂ issus de ces sols?

II. Influence of mangrove stands on CO₂ fluxes at sediment-air interface (New-Caledonia)

Leopold, A^{1,2}., Marchand, C²., Deborde, J³., Chaduteau C⁴., Allenbach, M¹.

¹University of New Caledonia, PPME, EA 3325, BP R4, 98851 Noumea, New Caledonia (NC)

²Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UMR 7590, UR 206 BP A5, 98848 Noumea, NC

³Université Bordeaux 1, CNRS, UMR 5805 Environnements et Paléoenvironnements Océaniques (EPOC), Avenue des Facultés, 33405 Talence, France

⁴Paris Institute of Earth Physics, UMR 7154 CNRS, F-75238 Paris Sorbonne, France

Submitted to *Geoderma*

Abstract

Mangroves are specific ecosystems of tropical and subtropical coastlines. They are considered as a sink for atmospheric CO₂ because, on the one hand, they are characterized by high net primary production, and on the other hand, by low rates of organic matter decomposition. However, a recent reassessment of global mangrove budget suggested that organic carbon sinks are underestimated, notably CO₂ efflux from sediments and creek waters, and tidal export of DIC. Our objective was to understand the influence of mangrove stands on CO₂ fluxes at soil-air interface, analyzing mean values calculated from a one year survey. Dynamic closed chamber systems, transparent and opaque, coupled with an IRGA were used to measure CO₂ fluxes. In addition, the physico-chemical properties of porewaters (salinity, Redox) were determined, as well as the carbon content of the soil and the quality of surface soils (Chl-a and $\delta^{13}\text{C}$). Depending on measurement type and mangrove stand, CO₂ fluxes ranged between -27.4 ± 25.5 to $306.4 \pm 43.2 \text{ mmolCO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. We suggest that these variations mainly result both from the organic content and the redox conditions of the soil, which can be driven, on the one hand, by the physiological activities of root system, and on the other hand, by the position and the elevation of the stand in the intertidal zone. In addition, it seems that the quality and the abundance of the biofilm, which also vary with mangrove stand, could be a crucial player for the mangrove soil carbon cycle

1. Introduction

The recent increase of CO₂ pressure in the atmosphere, which is continuous and rapid (280 ppm in 1750, 367 ppm in 1999, 379 ppm in 2005, IPCC 2007), has attracted the attention, on the one hand, on the quantification of CO₂ emissions in the atmosphere, and on the other hand, on ecosystems that are able to fix and store carbon. Whether the biotic pool, which represents 600 PgC (Lal, 2004), is considered as a sink for atmospheric CO₂, litter decomposition leads to the production of CO₂. Thus, to fully understand the ability of an ecosystem to act as a CO₂ sink, one has to make the balance between the production of organic matter, and its decomposition in the ecosystem substrate. However, the latter remains less studied, especially in wetlands.

Among wetlands, mangroves are forested ecosystems specific to the intertidal zone of tropical and subtropical coastlines. They extend over 1.7 to 1.8 x 10⁵ km², and over a latitudinal range of 30°N to 38°S (Duke et al. 1998; Spalding et al., 1997). Its net primary production (NPP) has been estimated to 218 ± 72 TgC.y⁻¹ (Bouillon et al., 2008a). In addition, mangroves are characterized by high deposition rates from both autochthonous and allochthonous sources, and by a low rate of OM oxidation resulting from the dominance of anaerobic processes (Kristensen et al., 2008a). The belowground storage in their soils accounts for 71 to 98% and 49 to 90% of total carbon storage in estuarine and oceanic sites, respectively (Donato et al., 2011). As a consequence, mangrove soils represent a very important carbon sink (Alongi, 2009; Bouillon et al., 2008a; Chmura et al., 2003; Donato et al., 2011; Kauffman et al., 2011; Ray et al., 2011). Despite their inherent properties, mangroves are poorly studied, and considerable uncertainties about its carbon budget remain. Known and quantified organic carbon sinks represent less than 50% of the NPP of mangrove (Bouillon et al., 2008a); indicating an underestimation of known sinks, and/or the existence of others sinks. CO₂ efflux from soils and creek waters and tidal export of DIC were suggested

to be the major underestimated sinks. Consequently, we have decided to conduct spatial and temporal quantitative studies on CO₂ fluxes at various interfaces of the ecosystem, soil-atmosphere and water-atmosphere. Since mangrove is an ecosystem that presents a zonation of the vegetation, the main objective of the present study was to understand the influence of mangrove stands on the surface CO₂ flux magnitude. The west coast of New Caledonia presents a typical zonation of mangrove developing in semi-arid conditions with *Rhizophora* spp. developing on the seaside, *Avicennia* sp. behind it at higher elevation, while the upper intertidal zone is a saltflat. This distribution is directly linked to soil salinity and to the length of immersion by tides of each stand (Marchand et al., 2011a, 2011b; 2012). To reach our goal, CO₂ fluxes at soil-air interface, were determined on the field, using incubation chambers linked to an infra-red gas analyzer (IRGA) dedicated to CO₂. Flux measurements were done every ~two months in each stand, using both opaque and transparent chambers. Here, mean values, from a one year survey, are presented. Some parameters of pore waters (redox potential and salinity) were also measured, and the soil total carbon content of each stand was determined, as well as the quality of organic matter at soil surface ($\delta^{13}\text{C}$, Chl-a).

2. Material and Methods

2.1 Study Area

New Caledonia (NC) is an archipelago in the southwestern part of the Pacific Ocean, and is characterized by the world's second largest lagoon surrounding the main island. 24 mangrove species colonized ~35 000 ha; 88% of mangroves are located on the west coast due to coastal morphology, but the biodiversity is higher on the east coast because of different climatic conditions. The west coast is close to a semi-arid area while the east coast is more tropical, with greater rainfalls. Mangroves are dominated by *Rhizophora* spp. (55%), and *Avicennia marina* (14%), while saltflats represent 26% of mangrove total area (Virly, 2006). Saltflats were included into mangrove areas because they can develop in the center of

mangroves at higher elevation. Climate of the main island is strongly influenced by the inter-tropical convergence zone (ITCZ) with a mean annual rainfall close to 1100 mm and average monthly air temperatures fluctuating between 20°C and 27°C (Meteo France data).

The study site is located at the mouth of the La Foa River (21°42'41''S; 165°49'06''E), and presents, on more than 1000 ha, the typical zonation of mangroves in NC (Marchand et al., 2011a, b; 2012) (Figure III.5). The catchment of the river represents 406 km², without any major anthropogenic impacts (3 300 inhabitants in the village of La Foa). This mangrove is included in the lagoon's parts that are registered on the *UNESCO* world *heritage* list since 2008. La Foa climate is a tropical to semi-arid and is characterized by a mean annual temperature of 23.1 °C and mean annual rainfall of 928.5 mm (May 2009 to May 2012).

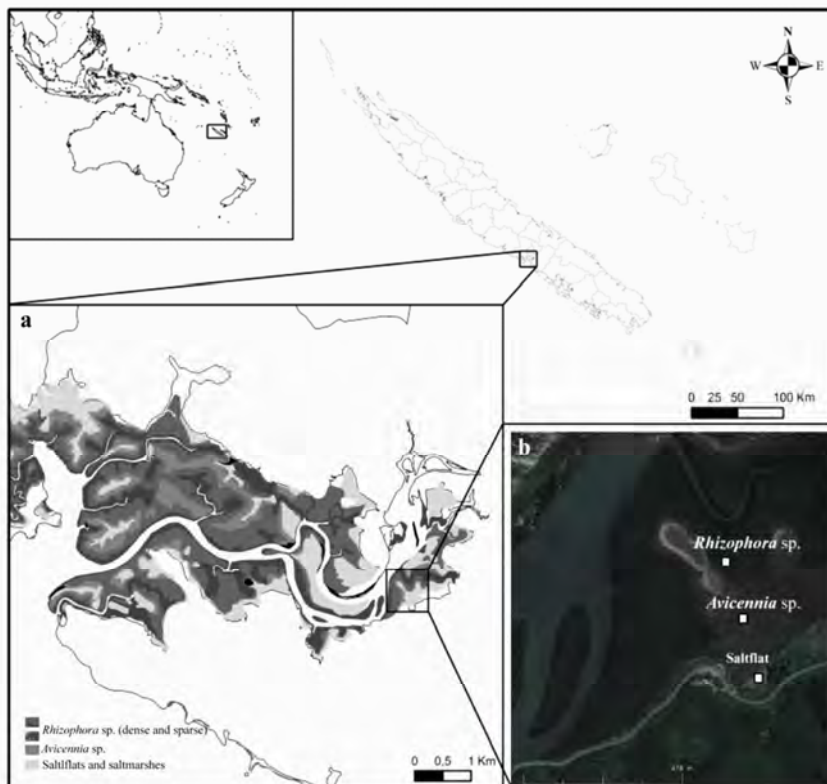


Figure III.5 - Location of the study area, (a) the surface of floor space for each studied stands (Saltflat, *Avicennia* sp, *Rhizophora* sp) in La Foa Mangrove; (b) a satellite view (Google Earth[®]) of the study site

2.2 Soil characteristics

Triplicate cores were collected to a depth of 50 cm in each stand at two contrasted seasons (hot *vs.* cold, *i.e.* January 2011 and March 2012 *vs.* July 2010 and August 2011) to determine the physico-chemical properties of soils. Redox potential and Total Carbon (TC) content were determined at different depths along the core (0-2.5 cm, 2.5-5 cm, 5-7.5 cm, 7.5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm, 20-25 cm, 25-30 cm, 30-40 cm, 40-50 cm). The salinity of pore waters was determined using an Atago refractometer after extracting a drop of porewater from each layer. Redox potentials were measured using a combined Pt and Ag/AgCl (reference) electrode connected to a pH/mV/T meter. Probes were directly inserted into the core until stable values were reached. Redox data are reported relative to a standard hydrogen electrode by adding +207 mV to the original values obtained with the Ag/AgCl reference electrode (at 25°C) (Marchand et al., 2004, 2011a).

The soil total carbon content (TC) was determined using a Shimadzu solid sample module (SSM-5000A) combined with a TOC analyzer. Only TC contents were determined on these soil samples, but for all the samples of New Caledonia analyzed in previous studies, the total organic carbon content (TOC) represented ~95% of the TC content.

Chlorophyll-a (chl-a) analysis is used as an index to quantify microphytobenthic biomass (MacIntyre et al., 1996). Samples of surface soils, containing the biofilm, were collected at each period of CO₂ fluxes measurements; samples were kept at -80°C and at dark. Lyophilized samples were analyzed in triplicates to determine the content of pigments, *i.e.* chl-a and phaeopigments. Pigments were extracted in the dark during 30 min in 8 mL of 93% MeOH at ambient temperature, and sample fluorescence was analyzed with a Turner TD-700 fluorimeter (Yentsch and Menzel, 1963). Values of chl-a contents are expressed in $\mu\text{g}_{\text{chl-a}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{soil}}$

dry weight.

Triplicates cores from each CO₂ fluxes measurements points, were also collected in the *Avicennia* and *Rhizophora* stands to determine the belowground biomass. The core volume was determined and cores were washed and sieved to conserve the biomass. Because of methodological difficulties to distinguish living roots and dead roots, the root density was considered as the total belowground biomass. This biomass was oven dried (55°C), weighted and expressed in g.cm⁻³.

The δ¹³C signatures were determined for different autochthonous sources, i.e. leaves and wood from both *Avicennia* and *Rhizophora* trees; and for surface soil samples in each stand. δ¹³C analysis were performed for a TOC quantity of ~6 μmol. Prior δ¹³C analyses, samples were decarbonated to HCl vapors (soils) or washed (leaves, wood), then oven-dried and homogenized by grinding. The analyses were performed on a Flash EA1112 elemental analyzer coupled to a Thermo Finnigan DELTA plus XP isotope ratio mass spectrometer *via* a ConFlo III interface.

2.3 CO₂ fluxes measurements

CO₂ fluxes were measured in each stand every ~2 months from mid-2010 to mid-2011. CO₂ fluxes, presented here, are mean values from measurements done in September 2010, October 2010, January 2011, April 2011, August 2011, and September 2011. During each field campaign, fluxes were determined from four points randomly chosen in each mangrove stand. Measurements were realized from the low tide and during the first steps of flood between 11 am and 1 pm, to limit the differences between campaigns and stands due to a putative daily variability. We strongly believe that the tidal level has a strong influence on these fluxes. As our objective is to understand the influence of mangrove stands, all our measurements in every stands were done at the same tidal level, occurring in the same moment of the dial cycle.

To measure CO₂ fluxes at soil-air interface, a closed dynamic chamber custom-built system (5050 cm³; 455 cm²) coupled with a non-dispersive Infra Red Gaz Analyzer (Li-820) was used. Li-820 was calibrated before each campaign with pure nitrogen (0 ppm of CO₂) and a CO₂ span of 503 ppm. A pump was used to allow the circulation (1 L.min⁻¹) of the air trapped under the chamber through the system. Air was dried prior analysis to avoid dilution of CO₂ concentrations by water vapor, which may increase due to the evapotranspiration of soils. The chamber was installed to penetrate only 0.5 cm into the soil to avoid damaging surface roots and not to deeply destructure the soil, which may induce gas exchanges. This system measure the pCO₂ variation (ppm) of the air trapped with time. pCO₂ was measured every seconds during 2.5 min, 30 seconds after the installation of the chamber, in order to have an equilibration inside it, as it shown on the figure III.6. This short time incubation was chosen to avoid excessive environmental microclimatic changes (as water content, soil temperature and CO₂ concentration gradients), which may affect the gas diffusivity (Jensen et al., 1996; Kabwe et al., 2002; Rochette et al., 1992).

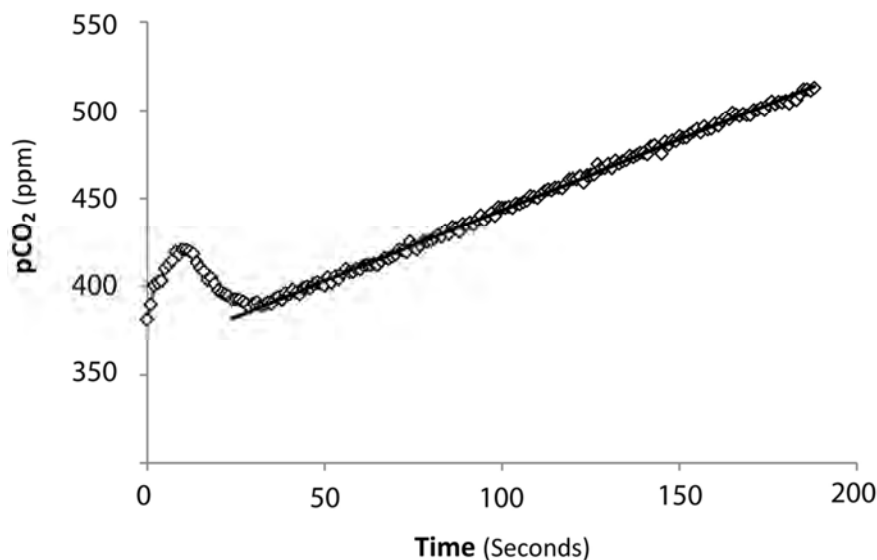


Figure III.6 – pCO₂ (ppm) measured by the IRGA vs. time (seconds). This figure evidences the time of sampling, and indicates that the first 30 seconds are generally equilibrium time which are no taking into account to determine the slope of linear regression allowing the flux computation. Increase of CO₂ as a function of time is linear only for relatively short incubation time. Here, the total incubation time was approximately 3 minutes to have a pre-incubation time and efficiently incubation to measure CO₂ variation rate limiting the environmental condition changes.

Soils CO₂ fluxes (F) were calculated according to the equation (1):

$$F = (\delta pCO_2 / \delta t) * V/R.T.S \quad \text{Equation (1)}$$

Where F is the CO₂ flux from soils ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$); $\delta pCO_2 / \delta t$ is the variation of pCO_2 as a function of measurement time (ppm.s^{-1}); V is the total volume of system (m^3); R is the ideal gas constant of $8,20528.10^{-05}$ ($\text{atm.m}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T is the absolute air temperature (K); and S is the ground surface of the incubation chamber (m^2).

Two chambers were used: one transparent equipped with a photosynthetically active radiation sensor (PAR), and one opaque. With the two chambers, measured fluxes are the net CO₂ fluxes resulting from heterotroph processes (CO₂ release) and autotroph processes (CO₂ uptake). But, with the first one, the sunlight radiation reaches the soil surface and benthic photosynthesis occurs (mangrove soils are conducive to the formation of a microbial mat or biofilm which can contain photoautotroph organisms). Three types of measurements were realized: in the dark with the opaque chamber on intact soils, at light with the transparent chamber, and in the dark after having carefully removed the first millimeters of surface soil (~2 mm), which contain the microbial mat. For each type of measurements, at each of four point sampling, three replicates were performed to assess the adequacy of CO₂ fluxes measurements. Even in the hypothetical absence of microbial mat, this sampling strategy was applied for all field trips, to ensure that differences observed are linked with the presence of biofilm and not with a bias induced by the method.

3 Results

3.1 Soils characteristics

3.1.1 Redox and pore waters salinity

Eh values varied between stand and with depth (Figure III.7). Mean Eh values varied from +215.6 to -78.2 mV, from +128.3 to -95.8 mV, and from +45.8 to -132 mV for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. Within each mangrove stand, Eh values decreased with depth. In the upper 20 cm of soil, Eh presented a negative gradient from the saltflat to the *Rhizophora* stand, with mean Eh values of 165.2 ± 52.9 mV, 38.4 ± 50.9 mV and -61 ± 65 mV for the saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively.

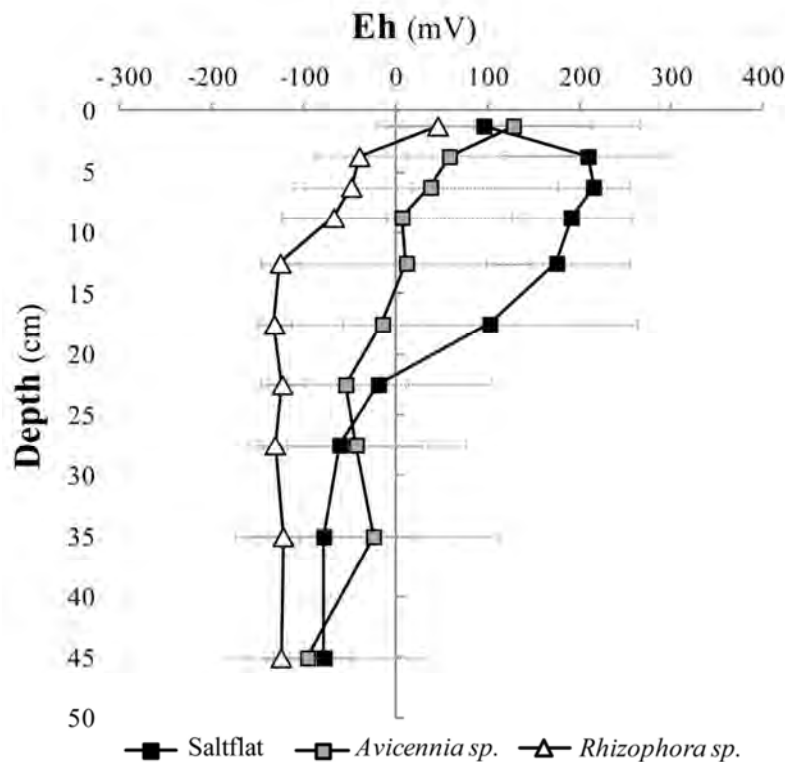


Figure III.7 - Mean sediment redox potential (mV) vs depth (cm) trends for the saltflat (black squares), *Avicennia* sp. (grey squares) and *Rhizophora* sp. (white triangle) stands. Dotted grey horizontal bars represent the standard deviation (SD).

The porewater salinity varied from 34.3 to 70.3 ‰, 35.5 to 59.8 ‰ and 25.2 to 48.3 ‰ for the saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively (Figure III.8). Opposite to Eh

values, the salinity of pore waters increased with depth. Mean salinity values of porewaters, calculated on the whole depth of cores (50 cm) of *Rhizophora* stand was lower (39.3 ± 8.1 ‰) than those of saltflat (55.4 ± 12.6 ‰) and *Avicennia* stand (53.4 ± 7.8 ‰). Saltflat and *Avicennia* stands had a mean surface pore waters salinity of the same order from surface to 20 cm of depth. Below 20 cm, mean pore waters salinity of saltflat stand was higher (67.7 ± 3.2 ‰) than measured values of *Avicennia* stand (59 ± 0.5 ‰).

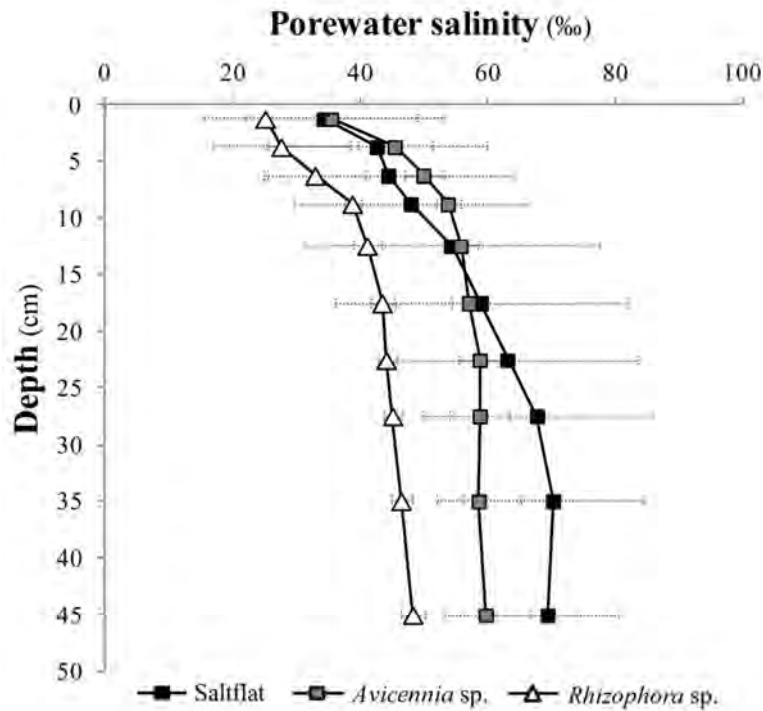


Figure III.8 - Mean porewater salinity vs depth (cm) trends for the saltflat (black squares), *Avicennia* sp. (grey squares) and *Rhizophora* sp. (white triangle) stands. Dotted grey horizontal bars represent the standard deviation (SD).

3.1.2 Total Carbon content of soils and total belowground biomass

The mean total Carbon content was $1.7 \pm 0.8\%$, $8.5 \pm 3.9\%$ and $8.3 \pm 2.6\%$ for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively (Table III.2). No differences were evidenced on mean values between the vegetated areas. However, there are great differences between the saltflat and the trees stands, *i.e.* *Avicennia* and *Rhizophora* (*t*-test, $p < 0.001$, for all).

Depth (cm)	Sediments Total Carbon content (%)					
	Saltflat		<i>Avicennia</i> sp.		<i>Rhizophora</i> sp.	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
0-5 cm	2,27	0,54	8,00	1,25	7,87	1,31
5-10 cm	1,79	0,13	5,98	2,53	5,07	0,99
10-15 cm	2,70	0,24	6,24	1,73	5,68	0,49
15-20 cm	1,69	0,75	6,85	2,76	7,01	2,00
20-25 cm	1,90	0,53	5,04	2,16	9,42	4,92
25-30 cm	2,14	0,72	5,56	2,82	8,83	0,58
30-35 cm	1,75	0,92	8,11	3,22	8,55	1,43
35-40 cm	0,70	0,23	11,70	2,24	9,26	1,40
40-45 cm	0,67	0,03	13,09	3,75	10,10	1,68
45-50 cm	1,46	0,59	14,25	2,90	11,41	2,97

Table III.2 - Mean value of sediment total carbon content (%) - depth trends for the different areas studied, obtained from a Shimadzu SSM-5000A analyzer. SD is the standard deviation.

The total belowground biomass (dead and live roots) was estimated to 15.7 ± 5.6 mg.cm⁻³ and 42.2 ± 10.5 mg.cm⁻³ for *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively (Figure III.9). Results showed a significant larger total belowground biomass in *Rhizophora* than *Avicennia* stands (*t*-test, $p < 0.001$).

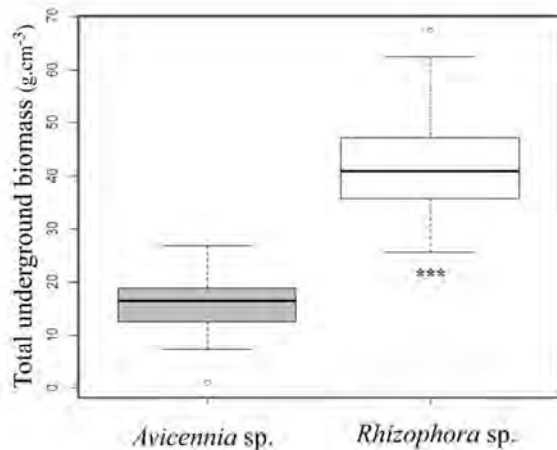


Figure III.9 - Total underground biomass (g.cm⁻³) for *Avicennia* sp (grey box) and *Rhizophora* sp. (white box) areas are presented in the form of a boxplot. The solid black lines represent the median of the population sampled; the white circles are the outliers. The number of stars indicates the statistical significance (*t*-test, p -value < 0.001 (***)).

3.1.3 $\delta^{13}\text{C}$ signature and chlorophyll-a contents of surface soils

The $\delta^{13}\text{C}$ values of samples collected at the soil surface were different depending on the mangrove stand, and were of -23.9‰, -25.9‰ and -27.2±‰ for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively (Table III.3). Leaves and wood $\delta^{13}\text{C}$ signatures were -27.2 ‰ (leaves), -26.6 ‰ (wood), -29.8 ‰ (leaves), -30.3 ‰ (wood) for *Avicennia* and *Rhizophora* species, respectively.

$\delta^{13}\text{C}$ signature (SD) ‰			
	Leaves	Wood	Surface Sediments
Saltflat	na	na	-23,9 (0,83)
<i>Avicennia</i> sp.	-27,2 (0,43)	-26,6 (0,42)	-25,9 (0,29)
<i>Rhizophora</i> spp.	-29,8 (0,14)	-30,3 (0,25)	-27,2 (0,19)

Table III.3 - $\delta^{13}\text{C}$ signature mean value obtained for the autochthonous sources (leaves and wood both *Avicennia* sp. and *Rhizophora* sp.) and for the surface sediments from the Saltflat, *Avicennia* sp. and *Rhizophora* sp.stands. SD, presented between brackets, is the standard deviation.

Chlorophyll-a contents of surface soils varied with mangrove stand (Figure III.10). The highest mean chlorophyll-a content value was measured beneath *Avicennia* stand ($83.4 \pm 49.6 \mu\text{g.g}^{-1}$), and the lowest at the surface of the saltflat ($15.0 \pm 14.3 \mu\text{g.g}^{-1}$). The mean chlorophyll-a content value measured beneath *Rhizophora* stand was $68.5 \pm 30 \mu\text{g.g}^{-1}$.

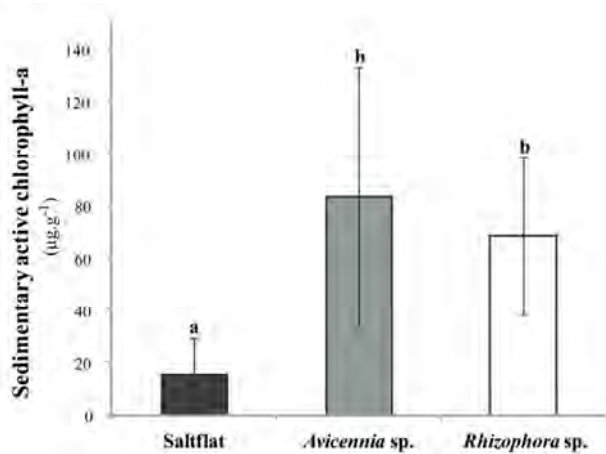


Figure III.10 - Mean active chlorophyll-a contents are presented for saltflat (black bar), *Avicennia* sp. (grey bar) and *Rhizophora* spp. (white bar). Vertical grey solid lines represent the standard deviation (SD). The different letters indicate the significance statistical difference (for a p -value < 0.05).

3.2 CO₂ fluxes at the soil-air interface

Mean CO₂ fluxes, measured at soil-air interface, varied with mangrove stands and with the type of measurement (Figure III.11).

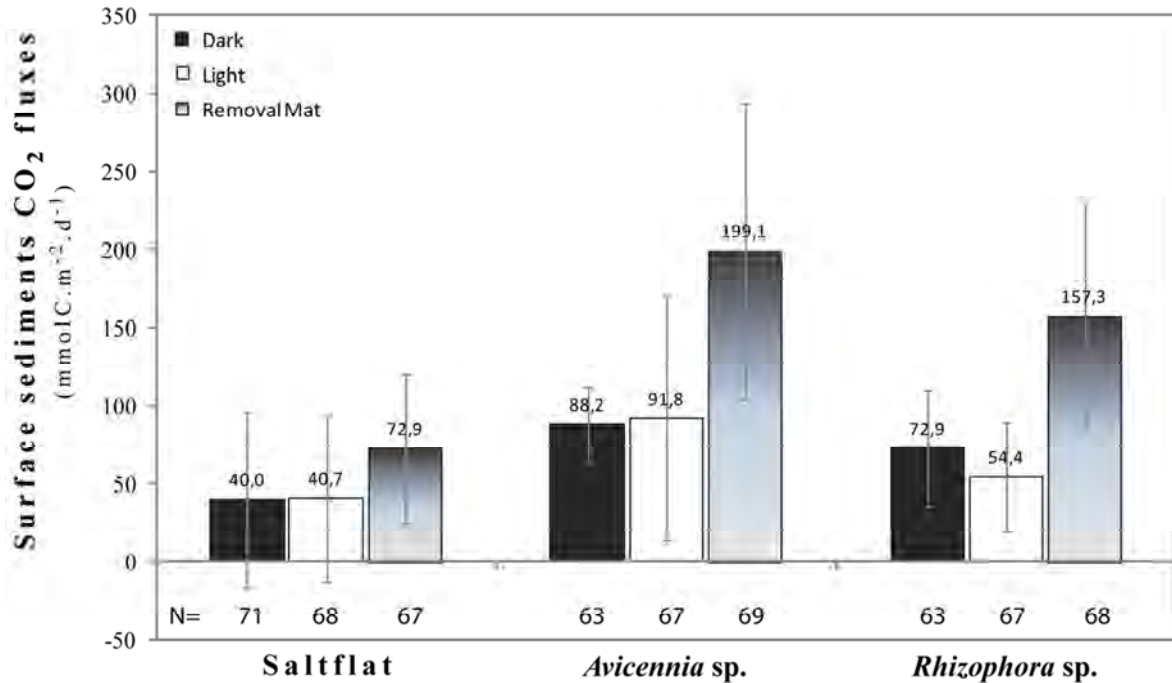


Figure III.11 - Mean CO₂ fluxes (mmolC.m⁻².d⁻¹) from surface sediments for the saltflat, *Avicennia* sp and *Rhizophora* sp. stands. The numbers noted above bars represent the mean value of different measurements realized between September 2010 and September 2011. The black and white bars present the CO₂ fluxes measured with the opaque and transparent chambers, respectively. Grey bars present the CO₂ fluxes measured after the removal of the first mm of sediments considered as the biofilm. Solid vertical grey lines represent the standard deviation (SD). N is the number of measurements realized from which, we calculated both the mean value and the standard deviation of CO₂ fluxes for each mangrove stand and type of measurements.

Mean dark CO₂ fluxes values were 40.0±56.2, 88.2±23.7 and 72.9±37.0 mmol.m⁻².d⁻¹ for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. For the light measurements, mean CO₂ fluxes were of the same order of magnitude that those measured in the dark, *i.e.* 40.7±53.1, 91.8±78.2 and 54.9±34.9 mmol.m⁻².d⁻¹, for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. No significant differences were evidenced between dark and light measurements for the *Avicennia* stand and the saltflat; however, beneath the *Rhizophora* stand, CO₂ fluxes made at light (54.4±35 mmol.m⁻².d⁻¹) were lower than those measured with

the opaque chamber ($72.9 \pm 37 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$). The range of CO₂ fluxes for each mangrove stand and type of measurement are displayed in the Table III.4.

Surface sediments CO ₂ fluxes (mmol.m ⁻² .d ⁻¹)							
	Dark		Light		Removal Mat		
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	
Saltflat							
Min.	-27,1	11,0	-27,4	25,5	8,3	5,0	
Max.	120,6	32,5	88,7	20,8	152,4	22,6	
<i>Avicennia</i> sp.							
Min.	53,6	24,2	-7,9	53,9	97,1	23,4	
Max.	125,1	25,8	226,8	51	306,4	43,2	
<i>Rhizophora</i> sp.							
Min.	26,0	12,2	14,5	18,2	82,8	30,3	
Max.	119,5	26,0	105,8	31,3	262,8	56,4	

Table III.4 - Range of CO₂ fluxes at sediment-air interface for the Saltflat, *Avicennia* sp. and *Rhizophora* sp. stands under different conditions (dark, light, removal mat). Min and max indicate the minimum and maximum mean flux obtained for the study period (September 2010 to September 2011). SD is the standard deviation.

After the removal of the upper 2 mm of soils, mean CO₂ fluxes were 72.9 ± 47.7 , 199.1 ± 95.1 and $157.3 \pm 72.2 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. These values were significantly different (W-test, $p < 0.001$), both beneath *Avicennia* and *Rhizophora* stands, than those realized on intact soils. Mean dark fluxes measured on intact soils were multiplied by 1.8, 2.3 and 2.2 for saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively, after the removal of the first 2 mm of soil surface.

4. Discussion

4.1. Biogeochemical characteristics of mangrove stands

Mean Eh values ranged from -132 mV, at depth beneath *Rhizophora* trees, to +215.6 mV, in the upper soils of the saltflat, evidencing anoxic to suboxic conditions. In fact, there was a gradient of redox conditions from the seaside of the mangrove to the landside, as already observed in New Caledonia by Marchand et al. (2011a, b, 2012). Redox conditions beneath *Rhizophora* trees were always anoxic, whereas beneath *Avicennia*, Eh values evolved

from suboxic conditions at the top of the core to anoxic conditions below 10 cm depth (Figure III.7). *Rhizophora* trees develop mainly in zones daily swept by tides, while *Avicennia* trees develop, at higher elevations, at the borders of the saltflat, which occupies the higher area in the intertidal zone (Marchand et al., 2011a). This topographic zonation induces differences in the length of immersion by tides, which is translated by different salinity values of pore waters: the lowest the length of immersion, the highest the evaporation processes, and thus the salinity values (Figure III.8). In addition, the difference of redox conditions between *Rhizophora* stands and *Avicennia* stands may partly result from the physiological differences of their root system. Since Scholander et al. (1955), it is known that pneumatophores constitute a pathway for the exchange of oxygen from the atmosphere to the soil. In addition, this cable root system has the efficient capacity to diffuse oxygen into the soil, creating oxidized rhizosphere (Thibodeau and Nickerson, 1986), while beneath *Rhizophora*, soils are known to be highly anoxic (Hesse, 1961), which is consistent with our redox measurements. Concerning the negative depth trend in each core and the suboxic conditions that prevailed in the upper layers of the cores, it may be explained by biological and/or physical factors. First, crab burrows may induce such conditions, by allowing the renewal of electron acceptors during high tide (Kristensen, 2008). Bioturbation may also be created by the root system of mangrove trees. In addition, the physiological activities of the *Avicennia* root system can lead to increased O₂ concentrations in soils. In fact, this specific root system develops in subsurface, which was confirmed by our measurements of the total belowground root biomass determined beneath these trees (Figure III.9). There was also a great difference of total belowground root biomass between the *Avicennia* stand and the *Rhizophora* stand, the latter being much richer. Within the present transect, from the *Rhizophora* stand to the saltflat, there were not only a gradient of redox conditions, but also a gradient of organic matter content, as observed in Marchand et al. (2012). TC values ranged between 5.1 and 11.4% in the

Rhizophora stand, 5 and 14.2% in the *Avicennia* stand, and between 0.7 and 2.7% in the saltflat (Table III.2). The high values measured at depth beneath the *Avicennia* trees correspond to a high proportion of red tissues observed in the field, which are characteristics of *Rhizophora* wood. We also made this observation in other mangroves developing on the west coast of New Caledonia (Marchand et al., 2011a), implying that the *Avicennia* forests develop on soils that were previously colonized by *Rhizophora*. If we do not consider this layer, mean TC values in the upper 30 cm still not differed significantly between the two stands, i.e. 6.3% and 7.3% beneath *Avicennia* and *Rhizophora*, respectively. However, with this zonation, typical of semi-arid conditions, the net primary productivity of *Rhizophora* is usually higher than the one of *Avicennia* (Alongi et al., 1998). In our study site, the NPP was not measured, however the *Rhizophora stylosa* biomass was greater than the *Avicennia marina* biomass, i.e. $91.9 \pm 5.0 \text{ Mg.h}^{-1}$ vs. $36.7 \pm 16.8 \text{ Mg.h}^{-1}$, respectively (unpublished data). Concerning the saltflat, the organic enrichment was very low, with mean TC values close to 1.5%, mainly because no vegetation can develop on this very saline environment, not even *Sarcocornia* sp, which was observed in other saltflats of New Caledonia. However, the soil surface was covered by microbial mats.

4.2 Influence of mangrove stand on CO₂ fluxes at soil-air interface

Considering the set of measurements, surface soil CO₂ fluxes ranged between 40 ± 56 and $199.1 \pm 95 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (Figure III.11). The *Avicennia* stand soil exhibited the highest values, and the saltflat showed the lowest, whatever the type of measurements considered. Our range values are consistent with previous studies, even if, the different methods used do not allow direct comparisons. In the review on carbon cycling in mangroves of Kristensen et al. (2008a), values of CO₂ fluxes ranged from 2 to $373 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, with a mean value close to $75 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, and in the one of Alongi (2009), the mean value was $68,9 \pm 8.3 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Chen et al., (2010) measured dark fluxes ranging from 13.44 to $493.44 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ in a

Chinese mangrove with *Kandelia Obovata* as dominant species. Lovelock (2008) measured dark CO₂ fluxes at eleven mangrove sites, which ranged from -21.6 to 256.6 mmol.m⁻².d⁻¹.

In the current study, CO₂ fluxes were lower in the saltflat than both in the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands. At constant temperature and soil water content, the heterotrophic respiration, and thus CO₂ production, is mainly driven by the quality and quantity of sedimentary organic content and the efficiency of diagenetic decay processes. The flux differences between the saltflat and the vegetated stands can be linked to the organic content of their soil; lower than 2% for the saltflat and close to 8% for the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands. These significant differences in fluxes and organic matter contents between the unvegetated and the vegetated stands reflect the difference of productivity and input of OM, which depend on stand location along the intertidal zone. At the global scale, net primary productivity of mangrove forests was estimated at 149 mol C m⁻² y⁻¹ (Kristensen et al., 2008a), with a median TOC content in mangrove soils around 2.2% in mangrove soils (Kristensen et al., 2008a). Because of its high salinity and dryness (mean values of water content of 25.3±14.2%, unpublished data), the saltflat is characterized by an absence of autochthonous production, and receives only allochthonous inputs. However, since it is very rarely reached by tides; the organic matter inputs are quantitatively low compared to stands developing on the seaside of the mangrove. These characteristics may explain the lower CO₂ fluxes measured in the saltflat, which is a root free soil with low TOC and water contents, compared to the vegetated area.

Among vegetated areas, mean dark CO₂ fluxes from *Rhizophora* stands were similar to or lower than those measured in *Avicennia* stands. As explained earlier, along the whole length of the cores (50 cm), the sedimentary carbon content did not differ beneath *Avicennia* and *Rhizophora* trees (Table III.2). As a consequence, we believe that the pathway of organic

matter decomposition is the main factor leading to fluxes (mean values during a one year survey) differences between the *Rhizophora* and the *Avicennia* stands. *Rhizophora* trees are characterized by a significantly higher total belowground root biomass than *Avicennia* trees (Figure III.9). On the one hand, this difference of root density may induce a greater living root respiration (*i.e.* autotrophic respiration) beneath *Rhizophora* than beneath *Avicennia*. The autotrophic respiration may represent on average 48.6% of total soil respiration in forest (Hanson et al., 2000), but it is very difficult to confirm it because the root respiration of mangrove trees are unknown.

On the other hand, *Rhizophora* soils are known to be anoxic (Alongi et al., 1998), as also observed with our redox data, and the main mineralization process is sulfate-reduction (Alongi et al., 2000; Kristensen et al., 1992). Whereas beneath *Avicennia* trees, conditions may be oxic to suboxic with a preponderant aerobic respiration, and in a lesser extent iron reduction (Alongi et al., 2000; Marchand et al., 2004; Otero et al., 2006). In fact, *Avicennia* trees are known to create oxic layers because of their ability to allocate O₂ to roots, and the permeability of this root-system (Alongi et al., 2000; Thibodeau and Nickerson, 1986). Processes of organic carbon decomposition under different redox conditions may lead to different CO₂ production, and thus different CO₂ fluxes at the interface soil-air. However, it was demonstrated in some places that decomposition rates of soil organic matter did not differ significantly between *Rhizophora* and *Avicennia* stands (Alongi et al., 1998).

Another factor has to be taken into account, the position in the tidal zone. Since *Rhizophora* stand develops at lower elevation than the *Avicennia* stands, the length of immersion by tides differs as well as the limit between the saturated and the unsaturated zone, being higher beneath *Rhizophora*. The soil CO₂ diffusivity changes with air-filled porosity, which in turn is affected by soil bulk density and soil water content (Jassal et al., 2005). When

the soil water content strongly increases, the diffusivity of CO₂ decreases and the soil CO₂ concentrations increases but not the CO₂ fluxes measured at the soil surface (Maier et al., 2011). In addition, Alongi et al. (2012) showed that a part of the carbon mineralized in subsurface deposits could be seep out of the forest *via* groundwater. Some authors evidenced that adjacent mangrove creeks were enriched in total alkalinity and dissolved inorganic carbon during low tide suggesting a major impact of porewater drainage (Biswas et al., 2004; Borges et al., 2003; Bouillon et al., 2007c; Koné and Borges, 2008; Kristensen et al., 2008b). Indeed, Ovalle et al. (1990) indicated a strong influx of porewater toward the creek water during the ebb and at low tide. This phenomenon decreases during the flow until it stops at high tide. We realized measurements from the ebb tide, *i.e.* during the flow, and always for emerged soils. Thus, as suggested by Ovalle et al. (1990), the impact of groundwater seepage would be expected less important during the time of our measurements, suggesting that our values most likely reflected the surface soil respiration of about 10 cm, rather than deeper metabolism, as suggested by Kristensen et al., 2011. Finally, the CO₂ fluxes measurements in the *Avicennia* stand had been realized randomly, and the incubation chamber sometimes contained pneumatophores, which may allowed the ascent of deeper CO₂ (Kristensen et al., 2008a, 2008b).

Combining the CO₂ fluxes at the air-interface with the soils characteristics of each mangrove stand studied, it appears that the surface soils of *Avicennia* stands are a greater CO₂ source for the atmosphere than the one of *Rhizophora* stands, likely linked to, on the one hand, the physiologic properties of *Avicennia* species suitable to oxidizing OM under efficient conditions, and on the other hand, to edaphic and chemical properties of *Rhizophora* stand, suitable to low OM oxidizing rate because of major anaerobic processes

If CO₂ fluxes measured according to different type of measurements, showed the same trend between the stand, the type of measurements induced different CO₂ flux magnitudes within a same mangrove stand. Consequently, we were interested on the surface soils, which may contain a biofilm that can modify gas exchanges.

4.3 Influence of microphytobenthos on CO₂ fluxes at soil-air interface

Whatever the mangrove stand, CO₂ fluxes obtained before and after the removal of the upper mm of soils were strongly different. In fact, after the removal, and in comparison with the dark measurements, CO₂ fluxes were multiplied by 1.8, 2.3, and 2.2 for the saltflat, and the *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. To understand why there was such an increase after the removal of the upper mm of soils, we focused in its composition by studying its $\delta^{13}\text{C}$ signatures, as well as the $\delta^{13}\text{C}$ signatures of the possible sources of OM.

Concerning $\delta^{13}\text{C}$ values of leaves and wood of *Avicennia* and *Rhizophora* trees (Table III.3), our results are consistent with others $\delta^{13}\text{C}$ signatures found in the literature, ranging from -31.2 to -26.8 ‰ (Bouillon et al., 2004a), with an average value of -28.7 ‰ (Bouillon et al., 2004a; Giarrizzo et al., 2011; Kristensen et al., 2010). In our study, $\delta^{13}\text{C}$ values of surface soils showed a ^{13}C enrichment from the seaside to the landside of the mangrove, *i.e.* -27.2, -25.9 and -23.9 ‰ for the *Rhizophora*, the *Avicennia* and the saltflat stands, respectively. Mangrove litter and benthic microalgae are usually the most important autochthonous carbon sources to mangrove soils (Kristensen et al., 2008a); and $\delta^{13}\text{C}$ mean values for the microphytobenthos ranged from -20.1 ± 3 ‰ to -21.5 ± 0.8 ‰ (Giarrizzo et al. 2011; Kristensen et al., 2010). Microphytobenthos is composed of primary producers, and can contribute significantly to the total primary production of estuarine and shallow water ecosystems (Joye and Lee, 2004; MacIntyre et al 1996, Tang and Kristensen, 2007). The biofilm can affect benthic processes, notably because of their photosynthesis metabolism, but

also because of the production by diatoms of extracellular polymeric substance (EPS) (Klaassen and Spilmont, 2012). Our $\delta^{13}\text{C}$ values of surface soils confirmed the mixing between higher plants and microphytobenthos; and evidenced that the proportion of microalgae in OM at soil surface increased from the *Rhizophora* stand, which is the most productive, to the landside of the mangrove. In fact, surface soils of the saltflat receive very few organic inputs from mangrove trees due to its high elevation in the intertidal zone, and its $\delta^{13}\text{C}$ signature is close to $\delta^{13}\text{C}$ signature of microphytobenthos. Consequently, $\delta^{13}\text{C}$ signatures of surface soils confirm the presence of microphytobenthos within the microbial mat, in the whole mangrove. To assess the microphytobenthos biomass, the chlorophyll-a content of surface soils was used as a proxy. The chlorophyll-a contents of the upper mm of soils were relatively high in the whole mangrove, and differed between stands (Figure III.10).

The species composition, the growth and the activity of microphytobenthos are known to depend on environmental parameters such as soil composition, solar irradiance, tidal rhythm, soil water content, salinity, grazing or nutrient availability (*e.g.* Coelho et al., 2009; De Winder et al., 1999; Du et al., 2009; Lamote et al., 2012; Tang and Kristensen, 2007). At the soil surface of saltflat, chlorophyll-a contents were the lowest of all our samples. This could be explained by the low soil water content ($25.3 \pm 14.2\%$, unpublished data) at an annual scale due to scarce flooding by tides combining with a high evaporation rate linked with a high exposure to wind and solar radiation. Moreover, the low nutrient inputs by tides may limit the growth of microphytobenthos. Concerning mangrove forests, and due to semi arid tropical conditions of the west coast of new Caledonia, *Avicennia marina* trees are dwarf (79 ± 55 cm of height, unpublished data) compared to *Rhizophora stylosa* trees (263 ± 42 cm of height, unpublished data). As a consequence, the canopy cover is higher and denser in the *Rhizophora* stand, resulting in lower solar radiation reaching surface soils and may explain the lower chlorophyll-a content measured at surface soils beneath *Rhizophora* than beneath

Avicennia, light intensity being a major factor controlling the development of microphytobenthos. If the light intensity seems to control the growth of microphytobenthos at surface soils beneath *Rhizophora*, the surface soil water content seems partly control the microphytobenthos growth at surface soils beneath *Avicennia* when the light intensity does not seem to be a limiting factor. Thus, a significant linear relationship was found between chl-*a* content and surface soil water content for the *Avicennia* stand (*lm*, $p < 0.001$, unpublished data), whereas no relationship was found for the *Rhizophora* stand likely because of the relative steady-state of surface soil water content for *Rhizophora* stand (*lm*, $p > 0.05$, unpublished data).

Microphytobenthos organisms are primary producers and can affect benthic gas fluxes, especially by the release of O₂ and the uptake of CO₂. Beneath *Rhizophora* trees, light fluxes were lower than dark fluxes, which may indicate an annual mean uptake of CO₂ by microphytobenthos not negligible. However, no significant differences were evidenced between light and dark measurements for the saltflat and the *Avicennia* stands. This could be linked with the environmental conditions during the measurement. Indeed, fluxes measurements were performed at low tide, occurring between 11 am and 1 pm. At these times, both high solar radiation and air temperature occur, and may lead to high evaporation rate and dessication of microphytobenthos. This may be even more important during high wind exposure, especially for the unvegetated area, like the saltflat. Since, it was shown that the dessication of surface soils can induce important short term effects on the photosynthetic activity of the microphytobenthos (Coelho et al., 2009). Consequently, soil dessication and photodamage may have led to a decrease of the photosynthetic ability of microphytobenthos during our measurements. This could partly explain the absence of difference between the dark and the light measurements found for the saltflat and the *Avicennia* stand. Because of *Rhizophora* stand properties, especially a lower solar irradiance linked of a denser canopy,

and a relatively steady-state of the surface soil humidity linked with the flood, the metabolic activity of microphytobenthos may be less affected than for saltflat and *Avicennia* stands. Moreover, the microbial mat could contain others organisms that autotroph organisms. Thus, chemoautotroph organisms are able to synthetize organics compounds from the CO₂ without solar radiation, obtaining their energy by the oxidation of reduced compounds (Stal et al., 2001). Such metabolism can lead to CO₂ consumption as long as energy is available. With our data sets, we cannot conclude on the process responsible of the similarity between dark and light measurements; but it is likely that they co-occured.

Both dark and light fluxes were significantly lower than fluxes measured after the removal of the surface soil layer containing the microphytobenthos. This result suggests an important impact of the presence of the microphytobenthos on *in situ* CO₂ fluxes at soil-air interface. Microorganisms living within the biofilm are firmly attached to surface soils by means of extracellular polymeric substances (EPS). Recent engineering technologies studied and used the ability of biofilm to create barriers to flow and mass transport, and notably to develop technology likely to improve CO₂ storage (Cunningham et al., 2003; Mitchell et al., 2009). Biofilm may be able to form a protective barrier clogging the pore space, and as a consequence, decreasing the permeability of surface soils. As a consequence, when environmental factors are favorable to biofilm growth, the EPS matrix at soil surface could form an effective barrier to CO₂ efflux produced by organic matter mineralization and total respiration metabolisms within the soil, and as a consequence, could allow to a temporary storage of the CO₂ produced, limiting its transfer to the atmosphere. Thus, removing the biofilm would lead to a rapid increase of the CO₂ gradient between soil and air, and as a consequence to a higher CO₂ efflux. So, we suggested that further studies should interest to the composition of mangrove microbial mat to assess and quantify its *in situ* role into the benthic metabolism.

5. Conclusions

In situ surface soil CO₂ fluxes at soil-air interface were measured during one year in different mangrove stands (saltflat, *Avicennia*, *Rhizophora*). The analysis of mean values calculated from this one year survey, highlights that mangrove stands, mainly as a result of their location in intertidal zone, act on the magnitude of surface CO₂ fluxes. In fact CO₂ fluxes are mainly driven by the organic content of the soil and the processes of decomposition. On the one hand, significant differences in fluxes between the unvegetated (saltflat) and the vegetated stands (*Avicennia* and *Rhizophora*) derived from their different concentrations of organic carbon in their soils. These concentrations partly depend on the position of the stand in the intertidal range. Moreover, for same organic matter content, the intertidal position induces various length of immersion, and thus various water contents. In addition, the physiological activity of the root system of *Avicennia* trees is known to efficiently translocate O₂ from the atmosphere to the soil. Consequently, we suggest that the different redox processes evidenced, and thus the different pathways of organic content decomposition, between these stands may be responsible for the slightly higher CO₂ fluxes measured at soil-air interface in the *Avicennia* stand. We, thus, suggest that the soils of *Avicennia* stands, developing in semi-arid conditions with this specific zonation, are a greater CO₂ source for the atmosphere than the *Rhizophora* stands.

Our results also evidenced a possible important role of the microphytobenthos on surface soil CO₂ fluxes. The development of the biofilm is also linked to mangrove zonation. The surface of mangrove soils may provide a more or less favorable substrate to the microbial mat growth, depending on the canopy characteristics and the tidal action. The density of the first controls the light availability for the benthic metabolism; the second partly controls the water content of soil and likely the nutrients inputs. We suggest that the microbial mat may influence CO₂ fluxes in two ways. On the one hand, because of it is composed by

photoautotroph organisms forming the microphytobenthos, and likely by others organisms as chemoautotroph, these two types of organisms can affect the benthic fluxes. On the other hand, we suggest that the microbial mat could act as a protective barrier ensuring the sequestration of the CO₂ produced by decreasing the permeability of soils surface maybe thanks to its secretion of EPS matrix, , although we did not have this parameter.

We strongly believe that the organic content and the decomposition pathways are the main drivers of CO₂ fluxes differences between stands, nevertheless in mangrove ecosystem, a large number of parameters controlled these drivers; in addition another parameters, like the root respiration, have to be taken into account notably thanks to partitioning methods. It is, thus, necessary to complete these measurements in mesocosm studies to understand the role of each of these parameters on magnitude and direction of CO₂ fluxes at soil-air interface. In the same way, temporal studies should be carrying on to understand the behavior of each mangrove stand with different seasons, temperature and rainfall variations. Finally, the microphytobenthos could be a crucial ecological player of CO₂ cycle within mangrove soils, and more attention should be paid on its role.

In the goal to improve carbon budget of mangrove ecosystems, it is necessary to quantify both spatially and temporally each component of carbon cycle. Thus, even considering that a part of CO₂ produced is exported of sedimentary column by tidal pumping during ebb, the magnitude and the variation of CO₂ efflux at the soil-interface still must be improved.

III. Seasonal variations of CO₂ fluxes from mangrove soils (New Caledonia)

Leopold, A^{1,2}., Marchand, C²., Deborde, J¹., Allenbach, M¹.

Submitted to *Soil Biology and Biochemistry*

Abstract

Soil carbon dioxide fluxes represent the second largest exchanges between the biosphere and the atmosphere, and constitute a major component of global carbon cycle. Soil CO₂ fluxes can vary seasonally because of the sensitivity of both autotrophic and heterotrophic respirations to environmental factors, notably soil water content and temperature. Mangroves are subtropical and tropical intertidal forested ecosystems, which are characterized by high primary production, anaerobic conditions of their soils, and high accretion rates. As a consequence, they may act as an interesting ecosystem to fix and store CO₂, but remain poorly study. Mangrove carbon budget presents numerous uncertainties, and CO₂ fluxes from mangrove soils are considered strongly underestimated. Few data about their spatio-temporal variability are available in the literature. The present study aims at evidencing and understanding the seasonal variability of CO₂ fluxes from different mangrove soils. Dynamic closed chamber systems, transparent and opaque, coupled with an IRGA were used to measure CO₂ fluxes. In addition, the air temperature, the soil water content and the chlorophyll a of soil surface were determined. For all mangrove stands studied (*Rhizophora*, *Avicennia*, saltflat), soil CO₂ fluxes measured in the dark, were relatively low and ranged from $0.21 \pm 0.18 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and $1.45 \pm 0.30 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, confirming that mangroves are interesting ecosystem to store carbon. Air temperatures and soil water contents appeared to be the main factors controlling soil CO₂ fluxes. However, their effects, on soil CO₂ fluxes, strongly depend on the presence of biofilm at the soil surface, whose growth depends on environmental factors.

1. Introduction

CO₂ is a greenhouse gas whose the radiative effect has attracted the attention of scientists, on the one hand, on the quantification of its emissions in the atmosphere, and on the other hand, on ecosystems that are able to fix and store carbon. Understanding the factors influencing the fluxes of CO₂ between the various reservoirs of its cycle has become a research priority at the global level (IPCC, 2007). At human scale, the fluxes are essentially between the atmosphere and the upper oceans, and between the atmosphere, the biosphere and the surface layers of soils.

Forests are particularly important in carbon cycling because they represent a pool of 1240 PgC within their biomass and their soil (belowground biomass and soil organic carbon (SOC), and contain up to, respectively, 80% and 40% of the total aboveground and belowground global carbon stocks (Dixon et al., 1994). In addition, CO₂ fluxes from soil are considered as the second largest carbon fluxes, *i.e.* 68 PgC.y⁻¹ (Raich and Schlesinger, 1992), after the gross primary production (123 ± 8 PgC.y⁻¹) (Beer et al., 2010). However, CO₂ fluxes from soils can vary seasonally, mainly as a result of different soil temperatures and water contents, which influence the efficiency of organic matter decomposition processes, *i.e.* the metabolic activity of heterotrophic organisms, and the autotrophic activity of roots (*e.g.* Balogh et al., 2011; Boone et al., 1998; Davidson et al., 2000; Metcalfe et al., 2007; Raich and Schlesinger, 1992; Subke et al., 2003; Vincent et al., 2006; Xu and Qi, 2001;).

Among terrestrial ecosystems, mangroves are one of the most productive, with a very high ability of carbon storage (Donato et al., 2011; Kauffman et al., 2011). They are specific to the intertidal zone of tropical and subtropical coastlines, extending over 1.7 to 1.8 x 10⁵ km², and over a latitudinal range of 30°N to 38°S (Duke et al. 1998; Spalding et al., 1997). Mangroves are characterized by high deposition rates from both autochthonous and allochthonous sources, and by a low rate of OM oxidation resulting from the dominance of

anaerobic decay processes; mangroves represent, thus, a very important carbon sink (Bouillon et al., 2008a; Chmura et al., 2003; Donato et al., 2011; Kauffman et al., 2011; Kristensen et al., 2008; Ray et al., 2011). In addition, Alongi et al. (2001) showed that on average 60% of total organic carbon input was preserved in the mangrove soils. If the mangrove carbon storage in aboveground biomass, and to a lesser extent in belowground biomass, is relatively well known and studied, notably the net primary production (NPP) that is estimated close to $218 \pm 72 \text{ TgC.y}^{-1}$ (Bouillon et al., 2008a), it remains lots of uncertainties about the fate of the produced organic carbon. More than half of the NPP ($112 \pm 85 \text{ TgC.y}^{-1}$) is unaccounted for in current budget (Bouillon et al., 2008a). This incomplete budget mainly results from the lack of data. Some studies concerning the export of carbon from mangroves to coastal waters were developed, with contradictory results (Dittmar et al., 2006; Lee, 1995; Odum and Heald, 1972). However, very few data are available concerning CO₂ fluxes to the atmosphere, resulting from organic matter decomposition in mangrove soils. In a previous study (Leopold et al., submitted), we focused on the influence of mangrove stands on the magnitude of these fluxes. We suggested that the differences of fluxes intensity between stands mainly resulted from different organic contents and the redox conditions of their soils, which are driven, on the one side, by the physiological activities of root systems, and on the other side, by the position and the elevation of the stand in the intertidal zone.

Since, it was demonstrated that seasons can strongly influence CO₂ fluxes (Raich and Schlesinger, 1992); the main objective of this study is to understand the temporal variability of CO₂ fluxes at the soil-air interface in different mangrove stands. During one year, we measured these fluxes in the dark, at light, and after the removal of the biofilm, in three stands that are representative of the mangroves developing on the west coast of New Caledonia (South Pacific). This coastline presents a typical zonation of mangrove developing in semi-arid conditions with *Rhizophora* spp. on the seaside, *Avicennia* sp. behind it at higher

elevation, while the upper intertidal zone is a saltflat without vegetation except *Sarcocornia* sp. patches. This distribution is directly linked to soil salinity and to the length of immersion by tides of each stand (Marchand et al., 2011a). CO₂ fluxes were regularly determined on the field, using incubation chambers, linked to an infra-red gas analyzer, dedicated to CO₂. Here, CO₂ fluxes mean values obtained from different mangrove soils, are presented for different type of measurements and different periods. To understand their temporal variation, air temperature, soil water content, and chlorophyll-a of surface soils, were measured.

2. Material and Methods

2.1 Study Area

New Caledonia (NC) is an archipelago in the Southwestern part of the Pacific Ocean, and is characterized by the world's largest lagoon surrounding the main island. 24 mangrove species colonized 35 000 ha; 88% of mangroves are located on the West coast due to coastal morphology, but the biodiversity is higher on the East coast because of different climatic conditions. Mangroves are dominated by *Rhizophora* spp. (55%), and *Avicennia marina* (14%), while saltmarshes and saltflats represent 26% of mangrove total area. Saltflats were included into mangrove areas because they can develop in the center of mangroves at higher elevation, and can be rapidly colonized by *Avicennia* trees (Virly, 2006).

Climate of the main island is strongly influenced by the ITCZ zone with a mean annual rainfall close to 1,100 mm and average monthly air temperatures fluctuating between 20°C and 27°C (data from Meteo France). However, the climate of the West coast is close to a semi-arid one while the East coast is more tropical, with greater rainfalls.

The study site is located at the mouth of the La Foa River (21°42'41''S; 165°49'06''E) on the West coast, and presents, on more than 1,000 ha, the typical zonation of mangroves in NC, *i.e.* from the lowest to the highest elevation: *Rhizophora* spp., *Avicennia* sp., and saltflat (Figure III.5). The vegetation characteristics for each site studied, are

displayed in Table III.5. The catchment of the river represents 406 km², without any major anthropogenic impacts (3,300 inhabitants in the village). This mangrove is included in the lagoon's parts that are registered on the *UNESCO* world *heritage* list since 2008. La Foa climate is a tropical moderate to semi-arid and is characterized by a mean annual temperature of 23.1 °C and mean annual rainfall of 928.5 mm (from May 2009 to May 2012, data from Meteo France).

	Saltflat	<i>Avicennia</i> sp.		<i>Rhizophora</i> spp.	
Biomass (Mg.ha ⁻¹)	-	54	(12,9)	92	(5)
Basal stem density (N.ha ⁻¹)	-	7168	(814)	3733	(37)
N		215		112	
Tree height (cm)	-				
Mean (SD)	-	79	(55)	263	(42)
Range (Min-Max)	-	15 - 350		165 - 420	
N		215		112	
Root density (g.cm ⁻³)	-				
Mean (SD)		15,7	(5,6)	42,2	(10,5)
N		26		39	
δ¹³C (‰)					
Leaves	-	-27,2	(0,43)	-29,8	(0,14)
Wood	-	-26,6	(0,42)	-30,3	(0,25)
N		12		12	

Table III.5 -Vegetation characteristics of the studied mangrove stands: biomass per area (Mg.ha⁻¹), tree density (stem.ha⁻¹), tree height (cm), ¹³C isotopic value (‰) of leaves and wood from *Avicennia* and *Rhizophora* trees. Values in brackets are the standard deviation.

2.2 Environmental conditions and soil properties

Before each CO₂ fluxes measurements, the air temperature was measured with a handle thermometer. Because of material failures, we have soil temperature values only for the last surveys; so, we decided to study here, the relationship between soil respiration and air temperature. Surface soil temperature, is partly controlled by the air temperature (Zheng et al., 1993), and such relationships are already known (Lloyd and Taylor, 1994).

Soil water contents (SWC) and chlorophyll-a (chl-a) contents of surface soils were determined in triplicate at each point of CO₂ fluxes measurements. SWC were estimated from

gravimetric method, *i.e.* soil samples were weighted before and after lyophilization, soil water contents correspond to the water weight loss. Chl-a contents were measured using the fluorescence method (Yentsch and Menzel, 1963). Chl-a is used as an index to quantify microphytobenthic biomass (MacIntyre et al., 1996) as described in our previous study (Leopold et al. submitted).

Others physico-chemical properties of mangrove stands, *i.e* the redox potential, the soil carbon content, the porewater salinity and the $\delta^{13}\text{C}$ signatures of surface soils, are available in Table III.6, the methods are detailed in a previous study (Leopold et al., submitted).

	Saltflat		<i>Avicennia</i> sp.		<i>Rhizophora</i> spp.	
Bulk Density (g.cm⁻³)						
Mean (SD)	1,17	(0,11)	0,56	(0,10)	0,53	(0,06)
N	30		30		30	
Total Carbon (%)						
Mean (SD)	1,71	(0,77)	8,48	(3,88)	8,32	(2,61)
Range (min-max)	0,49 - 2,95		2,54 - 17,53		4,02 - 15,06	
N	30		30		30	
Porewater salinity (‰)						
Mean (SD)	55,37	(12,60)	53,4	(7,77)	39,35	(8,08)
Range (min-max)	7 - 100		21 - 67		13 - 51	
N	60		60		60	
Redox (mV)						
Mean (SD)	75,65	(150,42)	1,39	(126,6)	-86,88	(65,59)
Range (min-max)	- 163 + 57		-136 + 343		- 163 + 112	
N	60		60		60	
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)						
Mean (SD)	-23,90	(0,83)	-25,9	(0,29)	-27,2	(0,19)
N	16		16		16	

Table III.6 - Sediment characteristics of the studied mangrove stands. The bulk density (g.cm⁻³), the total carbon content (%), the porewater salinity (‰) and the redox potential (mV) are given as a mean value realized from different samples analyzed according to a core of 50 cm depth. The $\delta^{13}\text{C}$ values are the isotopic signatures for the surface soils (‰).

2.3 CO₂ fluxes measurements

CO₂ fluxes were regularly determined on the field at the soil-air interface of the saltflat and *Avicennia* and *Rhizophora* stands, using incubation chambers between September 2010 and November 2011. We decided to present the data obtained for October 2010, January 2011, April 2011, August 2011 and November 2011 because the flux measurements for the three zones are available.

During each field campaign, four points were randomly chosen in each mangrove stand. Measurements were always realized at low tide, between 11am and 1pm, to limit the differences between campaigns and stands due to a putative daily variability. To measure CO₂ fluxes from soils, we used a closed dynamic chamber custom-built system (5,050 cm³; 455 cm²) coupled with a non-dispersive Infra Red Gaz Analyzer (Li-820®). Li-820® was calibrated before each campaign using a standard of 0 ppm (Nitrogen) and a CO₂ span of 503 ppm. A pump was used to allow the circulation (1 L.min⁻¹) of the air trapped under the chamber through the system. Air was dried prior analysis to avoid dilution of CO₂ concentrations by water vapor, which may increase due to the evapotranspiration of soils. The chamber was installed to penetrate only 0.5 cm into the soil to avoid damaging surface roots and not to deeply destructure the soil, which may induce gas exchange. This system measures the pCO₂ variation of the air trapped (ppm) with time (seconds). pCO₂ was measured, at 1 Hz, only during 2.5 to 3 minutes to avoid excessive environmental microclimatic changes (as water content, soil temperature and CO₂ concentration gradients), which may affect the gas diffusivity. This method is considered suitable to realize *in situ* CO₂ fluxes measurements with minimal disturbance of the soil (Jensen et al., 1996; Kabwe et al., 2002; Rochette et al., 1992). However, this dynamic method needs an intensive fieldwork to assess both spatial and temporal variability of CO₂ fluxes. Because of the inherent field conditions, notably tidal cycling, we do not have a large data set as it is possible to have with automatic system.

Nevertheless, this work provides the first qualitative information on soil CO₂ fluxes temporal variability in different mangrove stands.

CO₂ fluxes (F) were calculated according to the equation (1):

$$F = (\delta pCO_2 / \delta t) * V / R.T.S \quad \text{Equation (1)}$$

With F , soil CO₂ fluxes ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$); $\delta pCO_2 / \delta t$, pCO₂ variation as a function of measurement time (ppm.s^{-1}); V , Total Volume of System (m^3); R , ideal gas constant $8,20528.10^{-05}$ ($\text{atm.m}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T , Absolute air temperature (K); S , ground surface of chamber (cm^2).

Two chambers were used: one transparent equipped with a photosynthetically active radiation sensor, and one opaque. With the first one, the sunlight radiation reaches the soil surface and benthic photosynthesis occurs (coastal intertidal sediments as mangrove soils are conducive to the formation of a microbial mat or biofilm, Stal, 2001). Measured fluxes are the net CO₂ fluxes as a result of respiration (CO₂ release) and photosynthesis process (CO₂ uptake). With the second one, photosynthesis process cannot occur due to the absence of radiation. Measured fluxes are the sum of autotrophic, heterotrophic and microbial mat respirations or the sum of metabolisms conducting to a CO₂ release.

In addition, we also measured CO₂ fluxes in the dark after having carefully removed the first millimeters of soil, which may contain the microbial mat. For each type of measurements, three replicates were performed to assess the adequacy of CO₂ fluxes measurements.

2.4 Data Analysis

For a same type of measurements, and to assess the temporal variability statistical significance, CO₂ flux values were compared with a one-way ANOVA. Additionally, a Tukey post-hoc was realized if ANOVA results were significant. For each stands and months, CO₂

fluxes values obtained from the different type of measurements were compared with a one-way repeated measures ANOVA followed by a pairwise *t*-test if ANOVA results were significant. The test results are considered significant for a $p\text{-value} < 0.05$. Applications conditions were verified before ANOVA, especially the homoscedasticity of variances was checked. Linear and exponential regressions were used to test the effect of each independent variable (surface soil water content, air temperature and surface chl-a contents) on the soil respiration variation. In order to exclude possible photosynthesis at soil surface, we used the CO₂ fluxes values obtained from the measurements realized in the dark on intact soils and those obtained after the removal of the biofilm. Exponential models were evaluated thanks to the expression: $\log(y) = \log(a) + bx$. Normality of model residuals were verified and the Bayesian Information Criterion (BIC) was used to help select the best model explaining the variation of soil respiration with a given variable. The sensitivity of soil respiration to air temperature was expressed as a Q₁₀ ratio, calculated from the best regression obtained for each stands.

3. Results

3.1 Microclimatic environmental conditions

Instantaneous air temperatures varied from 24.5 °C in October to 34°C in January, and followed the same trend that the air temperature curves of this region with the warmest temperature in January and the coldest in August, reflecting the climate of the west coast of NC (Figure III.12). The smallest thermal amplitude with the highest temperatures *i.e.* the summer, occurred from December to February; and the largest thermal amplitude with the lowest temperatures *i.e.* the winter, occurred from July to September.

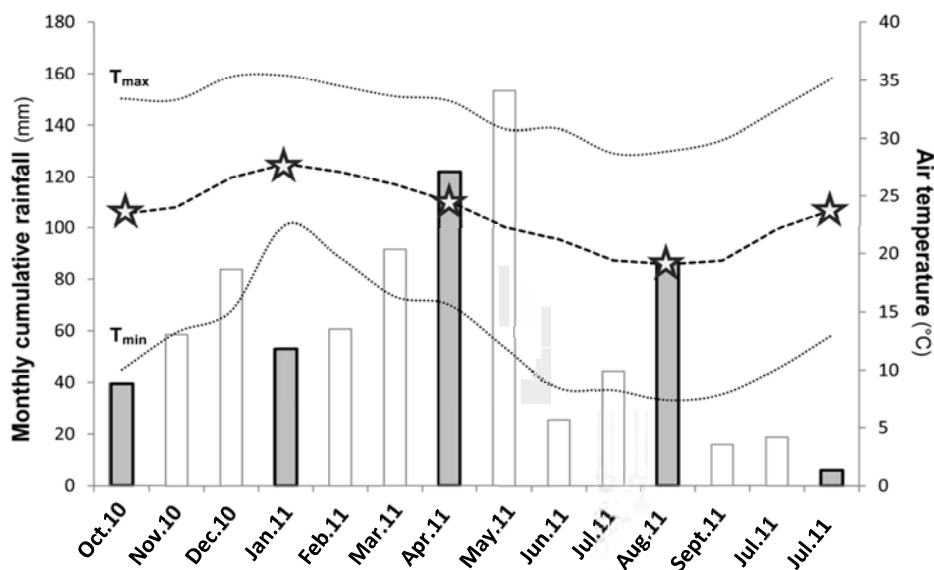


Figure III.12 - Monthly air temperature (°C) represented by lines (mean, min, max) and cumulative rainfall represented by bars (mm) of the studied area from October 2010 to November 2011. The studied periods described in the present work are marked with stars and grey bars, *i.e.* October 2010, January 2011, April 2011, August 2011 and November 2011.

3.2 Seasonal variations of soil water contents and chl-a contents

The SWC varied both with the considered mangrove and with time (Table III.7). The values varied from $2.5 \pm 0.6\%$ to $33.5 \pm 2.7\%$, from $58.2 \pm 5.2\%$ to $75 \pm 3\%$ and from 70.9 ± 1.5 to $77.2 \pm 0.3\%$ for the saltflat, the *Avicennia*, and the *Rhizophora* stands, respectively. The lowest water contents occurred during April both for the saltflat and the *Avicennia* stand, and during August for the *Rhizophora* stand. The SWC of surface soils of the saltflat and the *Avicennia* stand had the same seasonal variability with minimum values in April and maximum values in January. The *Rhizophora* stand exhibited a relatively steady state for water content of its surface soils, with values always higher than 70%.

	Soil chl-a ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		Active chl-a (% of total pigments)		Soil water content (%)	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Saltflat						
oct-10	6,21	1,45	77,47	3,26	33,48	2,69
janv-11	11,31	3,85	87,45	2,7	29,73	1,98
Apr-11	6,38	5,88	68,96	4,3	2,52	0,63
Aug-11	17,03	9,77	88,47	1,59	16,63	2,96
nov-11	na	na	na	na	18,37	1,68
<i>Avicennia</i> sp.						
oct-10	58,47	9,74	88,4	2,36	61,33	1,6
janv-11	172,32	22,14	89,3	1,72	75,02	2,99
Apr-11	17,48	1,94	58,29	5,19	58,2	5,24
Aug-11	77,41	22,55	81,56	3,41	59,07	1,78
nov-11	54	9,15	79,2	4,35	68,83	0,38
<i>Rhizophora</i> spp.						
oct-10	54,6	12,42	91,36	2,65	72,22	0,76
janv-11	55,6	21,27	88,17	3,19	76,7	0,59
Apr-11	33,38	3,35	74,85	3,94	77,18	0,27
Aug-11	96,08	28,17	80,21	4,88	70,9	1,51
nov-11	65,24	11,67	76,32	2,38	74,27	0,77

Table III.7 - Mean values of chlorophyll-a content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), of active-chlorophyll-a proportion (%) and of water content (%) from surface soils. Values are displayed for the different mangrove stands and period of measurements. The chl-a content of the saltflat in November 2011 is not available. SD is the standard deviation (N = 12).

Chlorophyll-a contents of surface soils varied both with the considered mangrove and with time (Table III.7). For the saltflat, the minimum chl-a content was $8.03 \pm 1.97 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in October 2010 and the maximum was $19.25 \pm 11.04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in November 2011. For the *Avicennia* stand, the chl-a contents varied between from 17.5 ± 1.9 to $172.3 \pm 22.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in April and January 2011, respectively. For the *Rhizophora* stand, the chl-a contents varied between 33.4 ± 3.3 to $96.1 \pm 28.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in April and August 2011. Regarding the % of active chlorophyll-a within the total quantity of pigments (chlorophyll-a and phaeopigments), the lowest values were measured during April 2011 for all the mangrove stands, *i.e.* $68.9 \pm 4.3\%$, $58.3 \pm 5.2\%$ and $74.8 \pm 3.9\%$, for the saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively (Table III.7).

3.3 CO₂ flux measurements

At soil-air interface in the saltflat, CO₂ fluxes ranged from -0.21 (± 0.18) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in January to 1.40 (± 0.34) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in October, from -0.32 (± 0.45) in January to 1.03 (± 0.35) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in April, and from 0.59 (± 0.08) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in August to 1.76 (± 0.26) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in October, for dark, light and removal mat measurements, respectively (Figure III.13A). CO₂ fluxes from the *Avicennia* stand ranged from 0.62 (± 0.28) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in January to 1.45 (± 0.30) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in October, from -0.07 (± 0.62) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in January to 1.32 (± 0.34) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in October, and from 1.14 (± 0.29) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in April to 3.26 (± 0.63) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in October, for dark, light and removal mat measurements, respectively (Figure III.13B). For the *Rhizophora* stand, CO₂ fluxes ranged from 0.30 (± 0.16) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in October to 1.22 (± 0.37) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in January, from 0.17 (± 0.24) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in August to 0.87 (± 0.38) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in January, and from 0.96 (± 0.43) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in April to 3.04 (± 0.75) $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in January, for dark, light and removal mat measurements, respectively (Figure III.13 C).

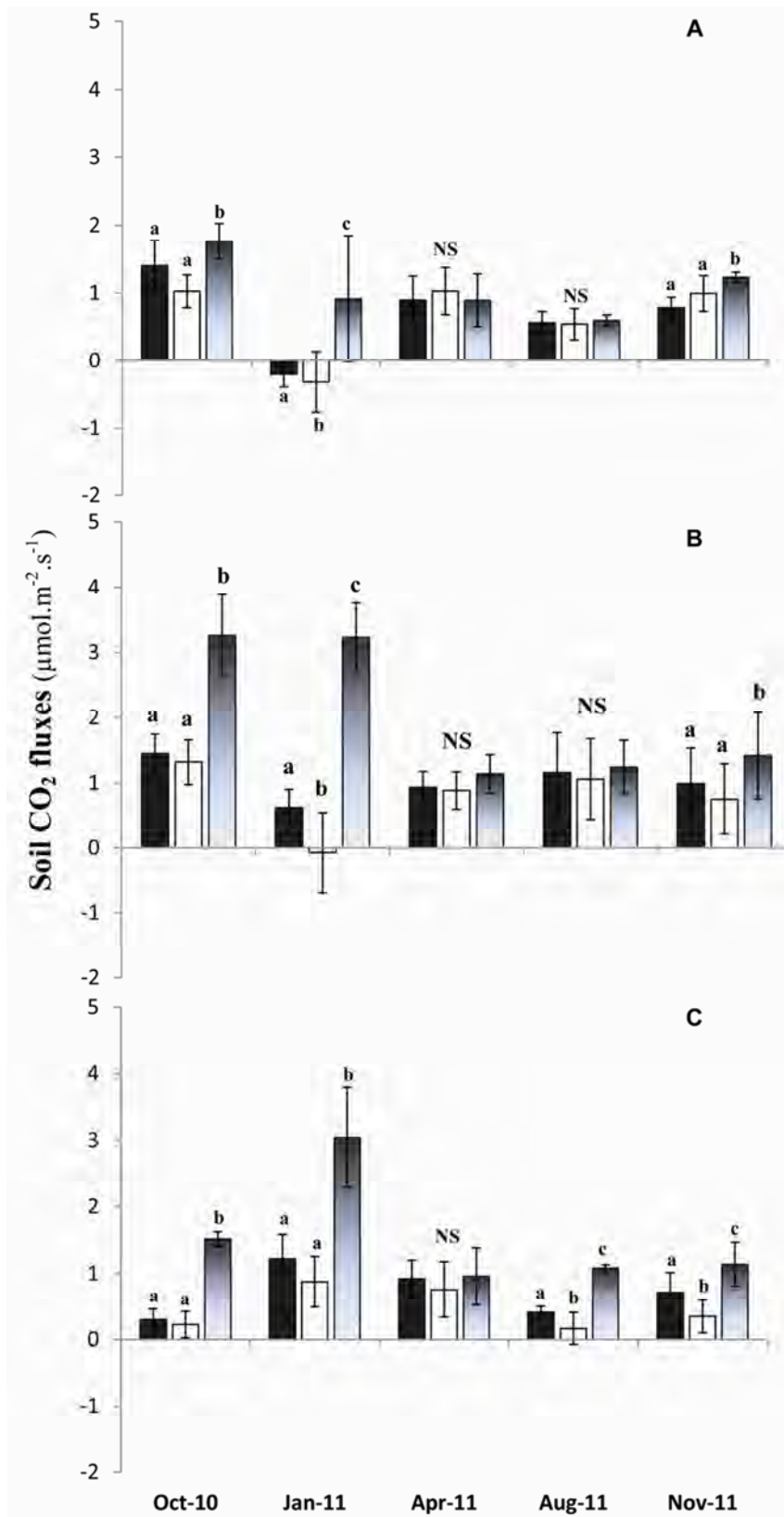


Figure III.13 - Mean CO₂ flux values from the soil surface to the atmosphere of the saltflat (A), *Avicennia* (B) and *Rhizophora* (C) stands (μmol.m⁻².s⁻¹) for the different period of measurements. The color of bars indicates the type of measurements: in the dark (black bar), at light (white bar), in the dark without the biofilm (shades of grey). The vertical black bars represent the standard deviation. The letters above bars indicate the significance statistical difference between the types of measurements for a same month (for a p-value<0.05, one-way repeated measures ANOVA). NS indicate the absence of significant difference (p-value>0.05).

Considering each type of measurements separately, soil CO₂ fluxes exhibited significant temporal variations (One-way ANOVA, $p < 0.001$, for all). However, considering a same mangrove stand, the differences between the types of measurements varied with the time period considered (one-way ANOVA, Figure III.13). We observed the same trend over time and between the types of measurements for the CO₂ fluxes measured at soil-air interface of *Avicennia* stand and saltflat; however, CO₂ fluxes from the *Rhizophora* stand did not show the same trend than the two others. The relationships, and the statistical significance, between the CO₂ fluxes and the environmental factors (air temperature, SWC and chl-a) for the different mangrove stands and type of measurements, are displayed in Table III.8.

Stand	Measurement	Regression	F	d.f	R ² a	p
Air temperature (°C)						
Satlflat	Dark	linear	1,89	1,55	0,01564	0,1748
	Removal Mat	linear	1,858	1,53	0,01565	0,1786
<i>Avicennia</i> sp.	Dark	linear	5,468	1,49	0,08204	<0,05
	Removal Mat	exponential	10,18	1,54	0,143	<0,01
<i>Rhizophora</i> spp.	Dark	linear	22,21	1,51	0,2897	< 0,001
	Removal Mat	exponential	30,77	1,55	0,3471	< 0,001
Soil water content (%)						
Satlflat	Dark	linear	6,366	1,55	0,087	<0,05
	Removal Mat	linear	4,452	1,53	0,0601	<0,05
<i>Avicennia</i> sp.	Dark	linear	10,54	1,49	0,1603	<0,01
	Removal Mat	exponential	6,617	1,54	0,093	<0,05
<i>Rhizophora</i> spp.	Dark	linear	38,26	1,51	0,4174	< 0,001
	Removal Mat	exponential	3,995	1,55	0,05076	0,05059
Soil chl-a (µg.g⁻¹)						
Satlflat	Dark	linear	5,34	1,43	0,0897	<0,05
	Light	linear	4,188	1,43	0,06756	<0,05
<i>Avicennia</i> sp.	Dark	linear	3,853	1,49	0,054	0,05534
	Light	linear	22,92	1,52	0,2926	< 0,001
<i>Rhizophora</i> spp.	Dark	linear	8,363	1,51	0,124	<0,01
	Light	linear	29,35	1,52	0,3485	< 0,001

Table III.8 - Statistical results of univariate models realized between CO₂ fluxes from each mangrove stand and type of measurements and explicative variables, *i.e.* the air temperature, the water content and the chl-a from surface soils. Best model was chosen from the BIC criterion. Only the p -value > 0.05 are displayed into the table, the other significant results are displayed according to the test significance, *i.e.* * < 0.05, ** < 0.01, *** < 0.001.

4. Discussion

4.1 Temporal variability of mangrove soil respiration

In this section, we will only discuss measurements realized in the dark. The measurements implying a putative role of biofilm, i.e. the measurements at light and those realized after the removal of the biofilm, will be discussed in the next section.

For all the studied mangrove stands, CO₂ fluxes at soil-air interface ranged between $-0.21 \pm 0.18 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and $1.45 \pm 0.30 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Figure III.13). These values are relatively low compared with others forested ecosystems both tropical and temperate. For example in a tropical forest, soil respiration ranged between 2 and 12 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, with an annual rate of 4.5 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Davidson et al., 2000). Metcalfe et al. (2007) found an annual rate varying between 2.94 and 3.85 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ also in some Amazonian forests. Concerning temperate ecosystems, soil respiration ranged from 1 to 10.5 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in deciduous forests (Vincent et al. 2006), from 0.43 to 5.15 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in spruce forests (Subke et al., 2003), and from 0.5 to 4 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in beech forests (Epron et al., 1999a). However, our values are consistent with others studies carried on CO₂ fluxes from mangrove soils (Alongi et al., 2001; Chen et al, 2010; Kristensen et al., 2008b, 2011; Livesley and Andrusiak, 2012; Lovelock et al., 2008; Pongparn et al., 2009). For instance, Kristensen et al. (2008b, 2011) measured dark soil CO₂ fluxes from 0.139 to 2.41 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ in a Tanzanian mangrove. Lovelock (2008), in a set of mangroves, indicated *in situ* dark soil CO₂ fluxes ranging from -0.25 to 2.97 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Our results and those of the literature confirm that even if mangroves are characterized by a high NPP, mangrove soils act as a low source of CO₂ for the atmosphere compared to other forests soils. Thus, mangrove forests represent an important player in global carbon cycle, notably they are an interesting ecosystem to fix and store carbon along tropical coastlines.

Nevertheless, even if the soil respiration values measured in the saltflat, and in the *Avicennia* and *Rhizophora* stands were low, they exhibited a temporal variability along the year, with minimal values during the warmer month, *i.e* January, for the saltflat and the *Avicennia* stand, and during the coldest month, *i.e* August, for the *Rhizophora* stand (Figure III.13). Soil respiration in mangrove ecosystem can be characterized by the absence of a seasonal pattern notably because of a low temperature dissimilarity between the wet and dry seasons (Alongi et al. 2001; Pongpurn et al., 2009), which was not the case in our study. During our survey, air temperatures ranged between 23.5°C in August and 37°C in January (Figure III.12). Moreover, the soil temperature amplitude could be very important, especially for unvegetated stands as the saltflat, because of the direct warming of soil surface by the solar radiation, and for the *Avicennia* stand whose trees are dwarf as a result of the semi-arid climate of the New-Caledonia West coast.

Seasonal variation of mangrove soil respiration was already observed by Livesley and Andrusiak (2012), who showed a significant effect of soil temperature on soil CO₂ fluxes. In fact, the seasonal variations of both air temperature and precipitation, by modifying soil temperature and water content, can affect soil respiration because both autotrophic and heterotrophic biological activities are stimulated under warmer and ideal moisture conditions (Janssens and Pilegaard, 2003; Jassal et al., 2004; Lloyd and Taylor, 1994; Raich and Schlesinger, 1992). Moreover, the CO₂ diffusivity is known to vary with the air pore-filled, which is affected by the SWC and by the temperature (Jassal et al., 2005; Maier et al., 2011).

4.2 Influence of seasonal parameters on mangrove soil respiration

4.2.1 Seasonal variability of soil respiration with the air temperature

Seasonal variations of air temperature can partly explain the variation of soil respiration for the vegetated stands: *Rhizophora* and *Avicennia* (Figure III.14A2, III.14A3, Table III.8). However, no clear effect of air temperature on soil respiration was evidenced for the saltflat (Figure III.14A1, Table III.7). Within the *Rhizophora* stand, CO₂ fluxes maximal values occurred in January during maximal air temperatures, *i.e.* CO₂ fluxes values of $1.22 \pm 0.37 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Figure III.13C) for an instantaneous air temperature value of 34°C. In contrast, CO₂ fluxes from mangrove soils in the *Avicennia* stand were the lowest in January, $0.61 \pm 0.28 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Figure III.13B). During the coldest month, *i.e.* August (24°C), CO₂ fluxes were among the greatest for the *Avicennia* stand ($1.16 \pm 0.61 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) and among the lowest for the *Rhizophora* stand ($0.41 \pm 0.9 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Positive relationships between soil respiration and soil temperature at dial and seasonal scales, were described in different forested ecosystems under different climate (Davidson et al., 2000; Janssens and Pilegaard, 2003; Rayment and Jarvis, 2000; Saiz et al., 2006). The metabolic activity of autotrophs and heterotrophs tends to increase with the temperature. However, in our study, a decrease of CO₂ fluxes was observed for the *Avicennia* stand when the temperatures increased (Figure III.14A2, Table III.8). In the dark, the CO₂ fluxes measured represent the sum of autotrophic and heterotrophic activity, *i.e.* the activity of roots and associated micro-organisms, the total oxidation of organic matter, and the respiration activity of biofilm organisms, which can affect the total benthic metabolism (Joye and Lee, 2004). *The role of the biofilm will be discussed in the next section.* To describe the sensitivity of a reaction to temperature, a common ratio is used: the Q₁₀ ratio (Fang and Moncrieff, 2001; Janssens and Pilegaard, 2003; Xu and Qi, 2001). This ratio represents the increase rate of a chemical reaction, here the soil respiration, when the temperature, here the air temperature, increases by 10°C (Van't Hoff,

1898). It is not always the best descriptive relationship notably because it underestimates the soil respiration at low temperatures, and overestimates it at high temperature (Lloyd and Taylor, 1994). However, it is a ratio used in global soil respiration models, allowing an easy comparison among different ecosystems or seasons (see *e.g.* Davidson and Janssens, 2006).

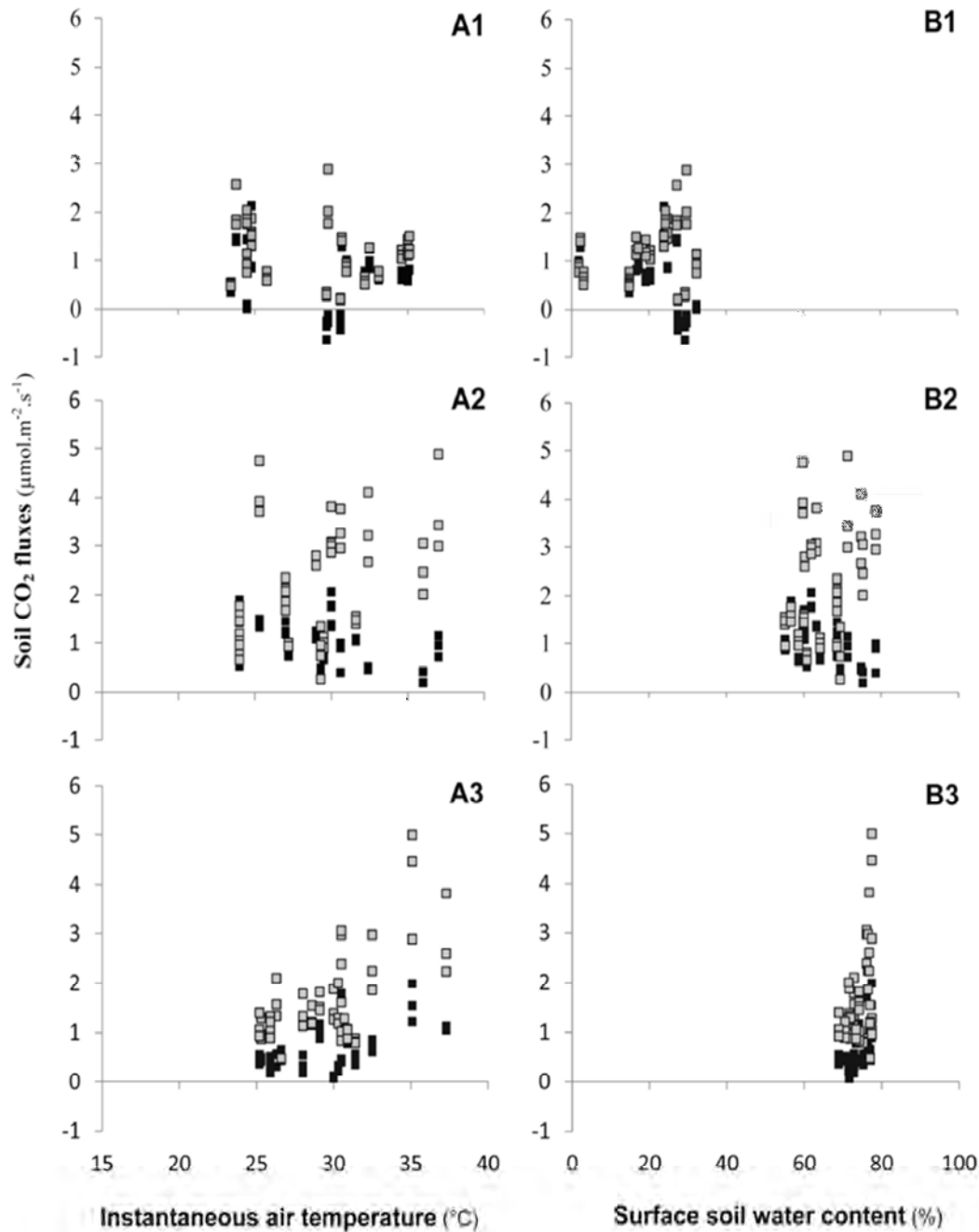


Figure III.14 - CO₂ fluxes measured ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) in the dark with (black square) and without biofilm (grey square), from the soil surface of the saltflat, *Avicennia* and *Rhizophora* stands, depending on the air temperature (A1, A2, A3) and the soil water content (B1, B2, B3).

For dark measurements, Q_{10} ratios (from 25°C to 35°C) were calculated from the coefficients obtained with the best regression of univariate model for each stands, *i.e.* $y = -0.041x + 2.228$ and $y = 0.071x - 1.39$, and were of 0.66 and of 2.84 for *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. A Q_{10} lower than 1 reflects a negative relationship between the soil respiration and the air temperature. Considering, on the one hand, a Q_{10} ratio lower than 1 for the *Avicennia* stand, and on the other hand, the fact that only a little part of soil respiration variance is explained by the air temperature, *i.e.* 29% and 8% for *Rhizophora* and *Avicennia* stands, respectively, we suggest that other parameters have to be taken into account. The non-explained variance may result from spatial heterogeneity within a same stand; notably the canopy structure and the underground biomass (Katayama et al., 2009; Metcalfe et al., 2007; Sørensen and Buchmann, 2005). In our study, the presence of biogenic structure as pneumatophores in *Avicennia* stand or crab burrows in all mangrove stands, may also have locally increased the CO₂ fluxes (Kristensen, 2008; Kristensen et al., 2008b). However considering the number of survey realized, and the number of measurements done, we strongly believe the non-explained variance also result from others biotic or abiotic parameters, such as the soil water content, which varied temporally.

4.2.2 Soil respiration seasonal variability with the soil water content

No covariation between the monthly cumulative rainfall and the surface soil water content (SWC) was measured. This results from the fact that mangrove forests are characterized by tidal flooding. The length of immersion of each mangrove stand depends on the intertidal location of the stand, and obviously on tide amplitude. In addition, monthly cumulative rainfalls (Météo France data) were not always representative of the instantaneous SWC. For instance, very low SWC values were measured in April ($2.52 \pm 0.6\%$ for the salt flat), whereas the cumulative rainfall was the greatest (122 mm), but mainly as a result of two major rainfall events.

SWC had a significant effect on the soil respiration for all the mangrove stands, but with different patterns according to the stand and the type of measurements considered (Table III.8); indicating that it is another explicative variable of the soil respiration temporal variability (Figure III.14B). There is a negative covariation between the SWC and the soil respiration for the *Avicennia* stand and a positive one for the *Rhizophora* stand (Figure III.14B2, III.14B3, Table III.8). Trends are similar to what was observed for the temperature (Figure III.14A2, III.14A3). If no effect of temperature was found on the soil respiration for the saltflat (Figure III.14A1), significant negative relationship was measured between the SWC and the soil respiration of this stand (Figure III.14B1). For other ecosystems, the SWC often affects the relationship between soil respiration and soil temperature (Epron et al., 1999b; Moyano et al., 2012; Vincent et al., 2006; Wen et al., 2006), notably according to a quadratic relationship. Indeed too low or high SWC (or water table level) can result in a limitation of CO₂ production and efflux. On the one hand, low SWC can induce limited metabolic activities; on the other hand, high SWC can limit O₂ and CO₂ diffusivity (Bridgham and Richardson, 1992; Davidson et al., 2000., Vincent et al., 2006). No such relationships were evidenced in our study. Actually, no heavy drought occurred in the *Avicennia* and *Rhizophora* stands during the period of measurements, *i.e.*, the lowest SWC were of 58.2% and 70.9% for *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively (Table III.7). These SWC mainly result from the daily tidal flooding. *Avicennia* and *Rhizophora* stands are located on middle and low intertidal position and they receive more water than the saltflat, which is located at the highest location in the tidal zone. Thus, the *Rhizophora* stand presented SWC ranged between 70% and close to 80% (Table III.7), but even for these range of high SWC, we did not observe a decrease of CO₂ fluxes and soil CO₂ fluxes increased with the SWC (Figure III.14B3). Inversely and surprisingly, for very low SWC in the saltflat (Table III.8), soil CO₂ fluxes were among the greatest (Figure III.14B1), may be related to the biofilm

activity. Relationships between the SWC and the soil respiration were observed. However, the SWC is not necessarily representative of the water table level, which was shown to have a great influence on the magnitude of CO₂ fluxes (Chimner, 2004). In fact, a low level of water table can promote high biological activities through the shift from anaerobic to aerobic conditions (Bridgham and Richardson, 1992; Chimner and Cooper, 2003). Further researches will be necessary to evaluate the impact of water table variation on mangrove soil respiration. Given the significant negative relationships found between soil respiration variation and air temperature, or SWC, in the *Avicennia* stand, we believe that another parameter may have an influence on temporal variation of soil CO₂ fluxes. Thereby, we decided to test whether the decrease of soil respiration with the temperature and the SWC in the dark could be explained by the presence of biofilm at the soil surface.

4.3 Influence of the seasonal evolution of the biofilm on CO₂ fluxes from mangrove soils

The photoautotroph biomass of biofilm or microphytobenthos is composed by primary producers, which can contribute significantly to the total primary production of estuarine and shallow water ecosystems (Joye and Lee, 2004; MacIntyre et al., 1996; Tang and Kristensen, 2007; Underwood and Kromkamp, 1999). $\delta^{13}\text{C}$ signatures of leaves and wood of mangrove trees ranged from -26.6 to -30.3 ‰ (Table III.6), and the one of surface soils from -23.9 to -27.2 ‰ with a ^{13}C enrichment from the *Rhizophora* stand to the saltflat (Table III.7). These results showed that the $\delta^{13}\text{C}$ of surface soils were less negative than those of mangrove trees, suggesting thus a mix between higher plants and microphytobenthos; $\delta^{13}\text{C}$ mean values for the microphytobenthos range from -20.1 ± 3 ‰ to -21.5 ± 0.8 ‰ (Giarizzo et al. 2011; Kristensen et al., 2010).

To assess the biomass of microphytobenthos, the chlorophyll-a contents of surface soils were determined. For all mangrove stands, the chl-a contents and the proportion of active

chl-a varied seasonally but with specific pattern for each mangrove stands (Table III.8). The chl-a contents of *Avicennia* and *Rhizophora* surface soils were greater than the one of the saltflat. Environmental parameters as tidal rhythm, energy wave, solar irradiance, nutrient availability, salinity or soil water content are known to affect both quality and quantity of microphytobenthos and also its activity (Coelho et al., 2009; MacIntyre et al., 1996; Underwood and Kromkamp 1999;). Our results suggest, on the one hand, a positive effect of SWC on the quantity of microphytobenthos in the *Avicennia* stand (lm, $p < 0.001$, $R^2_a = 0.5023$) (Figure III.15), and on the other hand, that too high SWC results in a decrease of the quantity of microphytobenthos in the *Rhizophora* stand (lm, $p < 0.001$, $R^2_a = 0.1731$) (Figure III.15). No clear trend was found for the saltflat (lm, $p = 0.3196$) (Table III.7, Figure III.15). For all the mangrove stands, the lowest quantities of chl-a contents were measured in April, *i.e.* for the lowest SWC in the saltflat and the *Avicennia* stand, and the greatest in the *Rhizophora* stand.

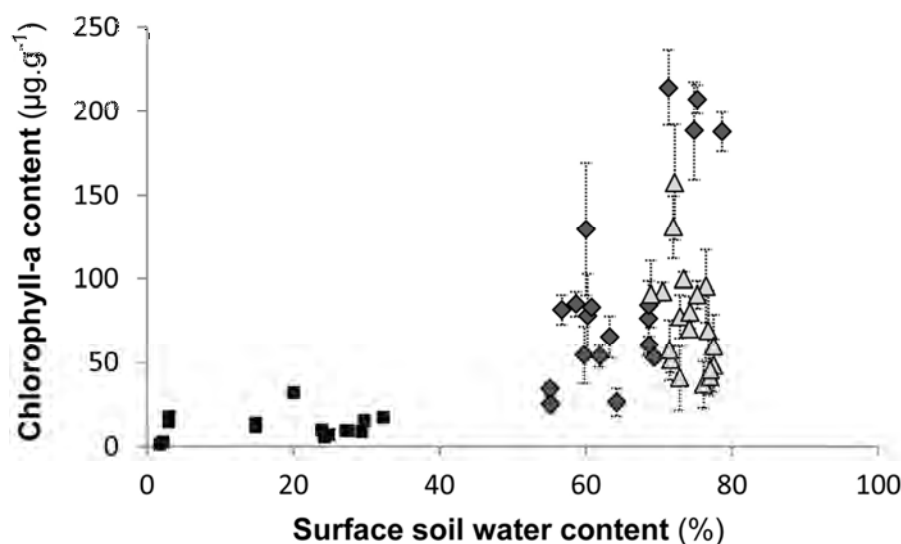


Figure III.15 - Surface soil chlorophyll-a contents ($\mu\text{g.g}^{-1}$) vs. surface soil water content (%) for the saltflat (black square), the *Avicennia* stand (dark gray diamond), and the *Rhizophora* stand (light gray triangle). The vertical dashed bars represent the standard deviation.

Whatever the mangrove considered, the soil CO₂ fluxes measured at light, decreased significantly with the chl-a content. This latter explains 7%, 29% and 35% of soil CO₂ fluxes variance for the saltflat, the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands, respectively (Figure III.16). This can be explained by an increase of photosynthesis process by the microphytobenthos organisms and as a consequence an increase of CO₂ fixation by the whole ecosystem. Thus, considering the photosynthesis ability of microphytobenthos, the significant differences observed between CO₂ fluxes in the dark and at light may be explained by the activity of photoautotroph producers (Figure III.13).

Nevertheless for all mangrove stands, significant negative relationships, between the CO₂ fluxes measured in the dark (without any photosynthesis process) and the chl-a were also observed (Figure III.16). Chl-a content is used as an index of microphytobenthic biomass, whose cyanobacteria are major components (Joye and Lee, 2004), and reveals the quantity of autotroph microorganism biomass. However, it is known that the autotrophic photosynthesis process is not the only metabolic process allowing the synthesis of organic compounds (Stal, 2001). Indeed, the chemoautotrophy allows the reduction of CO₂ without any solar irradiance; the energy is obtained by the oxidation of reduced compounds. We suggest that the relationship between chl-a and soil respiration is linked to a confounding effect. We measured the chl-a content, which is used as a proxy of the microphytobenthic biomass but which does not take into account the non-photosynthetic biomass. However, when environmental conditions are favorable to the microphytobenthos growth, it is likely that they induce also the growth of others organisms, notably chemoautotrophs. However, the chemoautotrophic organisms are able to consume CO₂ in the dark and their activity may partly explain the negative relationship observed between the dark CO₂ fluxes and the chl-a contents. Thus, the negative relationship observed between the dark CO₂ fluxes and the chl-a contents could be

linked with an increase of chemoautotrophic organism biomass, which could co-occur with the increase of photoautotrophic biomass reflected by the increase of chl-a content.

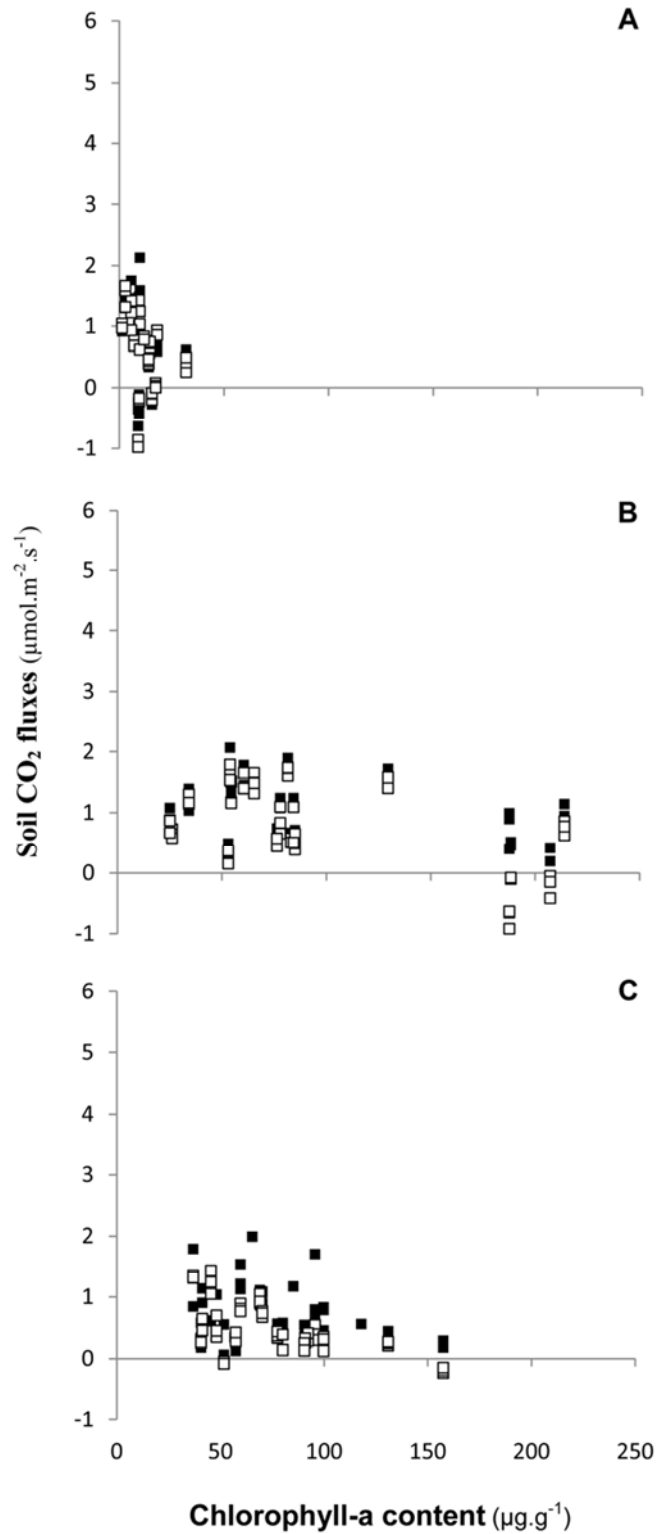


Figure III.16 - Soil CO₂ fluxes (μmol.m⁻².s⁻¹) measured in the dark (black square) and at light (white square), vs. the chlorophyll-a content of soil surface, for the saltflat (A), the *Avicennia* (B) and the *Rhizophora* (C) stands.

Moreover, it is likely that the negative relationships (Table III.8, Figure III.14), between soil respiration and both air temperature and soil water content measured in the dark, may result from the development and the activity of the biofilm. Lovelock (2008) suggested that the decline of the soil respiration for high soil temperatures resulted from the stimulated growth of biofilm, especially for dwarf forests, because the solar radiation can reach the soil, which is the case on the west coast of New Caledonia. Its hypothesis was confirmed by the increase of the soil CO₂ fluxes after the removal of the biofilm, whatever the mangrove stand. As in the study of Lovelock, it is likely that the decline of soil CO₂ fluxes with high SWC and high air temperatures is linked with biofilm development. Moreover, such relationships are found for the saltflat and the *Avicennia* stand, the first has no vegetation, and the latter is a dwarf tree stand; the solar radiation could reach the soil surface of this two stands, and stimulate the biofilm growth notably for suitable soil humidity.

The best relationships established between the soil respiration obtained after the removal of this biofilm and the air temperature, were used to calculate a new Q₁₀ ratio, *i.e.* $\log(y) = 0.064.x - 1.249899$ and $\log(y) = 0.0946.x - 2.46695$, for *Avicennia* and *Rhizophora* stands, respectively. Thereby, for a range of air temperature comprised between 25 ° and 35 °C; Q₁₀ ratios were of 2.58 and 1.90 for the *Rhizophora* and *Avicennia* stands, respectively. Such Q₁₀ values are closed to the Q₁₀ estimated by Lovelock (2008) of 2.6 for a set of mangroves, as well as the median value of 2.4 measured over different types of terrestrial vegetation and sites (Raich and Schlesinger, 1992), indicating that the mangrove soils are potentially as sensitive to temperature as others ecosystems.

5. Conclusions

The temporal variations of CO₂ fluxes, from different mangrove soils, were studied. CO₂ fluxes were relatively low for the whole ecosystem but exhibited a temporal variation with seasons. Air temperature and soil water content appeared to be the main controlling factors, but their effects on soil CO₂ fluxes, strongly depend on the presence of biofilm at the soil surface.

The higher the chl-a content, the lower the soil CO₂ fluxes, both at light and in the dark. At light, this result suggests that the CO₂ fixation ability of the ecosystem increases with the quantity of chlorophyll-a at the soil surface, and thus with the development of the microphytobenthos, which acts as a sink for CO₂ through the photosynthesis process. In the dark, we suggest that the decrease of soil CO₂ fluxes with the increase of chl-a content, may result from chemoautotrophic metabolism. The latter point suggests that the quantity of chl-a content, which describes quantitatively the microphytobenthos biomass, could qualitatively reflect the growth of biofilm micro-organisms as the chemoautotrophs.

The temporal variations of CO₂ fluxes from soils, in the saltflat and in the *Avicennia* stand, followed the same trend: the lowest values were measured during summer and the highest during winter, both in the dark and at light. The trend was opposite at soil surface of the *Rhizophora* stand. We suggest that these results confirm the strong influence of the biofilm during the summer; its development is the highest within the *Avicennia* stand, and the lowest within the *Rhizophora*. Temperature and SWC, which vary with season but also with the position of the stand along the tidal zone, control both the CO₂ fluxes and the development of the biofilm, and thus partly explain the inverse trend observed between the *Avicennia* and the *Rhizophora* stands. Without biofilm, the increase of these two parameters affects positively the soil CO₂ fluxes. Favorable environmental conditions, *i.e.* ideal temperature and

soil moisture, for the heterotrophic mineralization of organic matter, seemed to be also favorable for the biofilm organism growth and as a consequence, could be favorable for an improvement of CO₂ sequestration within soil.

Our study confirms the really high capacity of mangrove ecosystems to be a sink for atmospheric CO₂, on the one hand because CO₂ fluxes from mangrove soils are very low whereas the soil carbon content is high, and on the other hand, because the seasonal development of biofilm at the soil surface, induces a decrease of fluxes to the atmosphere, through the metabolic activity of micro-organisms. We suggest that more study should be interested in the composition of the biofilm developing at the soil surface in mangroves, and also in its metabolisms.

Chapitre 4

Les flux de CO₂ à l'interface eau-atmosphère

Chapitre 4 - Les flux de CO₂ à l'interface eau - atmosphère

I. Introduction

L'océan représente un réservoir de carbone de 40 000 Gt de carbone (Chapitre I). Il contient ainsi 50 fois plus de carbone que le réservoir atmosphérique. Son rôle est d'autant plus important qu'il tamponne une partie des émissions anthropiques de CO₂. Si l'océan absorbe du CO₂ aux latitudes moyennes et hautes, il dégage du CO₂ aux latitudes tropicales et subtropicales. Les échanges CO₂ atmosphère-océan sont relativement bien étudiés sur un aspect global, notamment, par la mise en place de grands programmes de suivis sur différentes latitudes, longitudes et variations temporelles. Cependant, les océans côtiers restent sous étudiés. Bien qu'ils ne représentent que 7% des surfaces océaniques globales (Gattuso et al., 1998), ce sont des zones actives d'un point de vue biogéochimique, en raison des apports en nutriments et en carbone d'origine continentale naturelle et anthropique. Par ailleurs, les écosystèmes côtiers tropicaux peuvent être fortement productifs et source de matière organique, comme les mangroves. L'océan côtier joue donc un rôle non négligeable dans le cycle du carbone global, et ce d'autant plus, aux latitudes circumtropicales qui reçoivent 60% des entrées d'eau douce et une fraction équivalente de carbone organique riverain (Ludwig et al., 1996). 7 des 10 plus gros systèmes fluviaux au monde sont ainsi situés à ces latitudes, notamment l'Amazone et le Nil, qui représentent les deux plus gros systèmes fluviaux du monde par leur taille, le bassin versant drainé, et le débit du système.

A. La pression partielle en CO₂ dans l'eau de mer

Le caractère puits ou source de la colonne d'eau est en partie contrôlé par la pression partielle en CO₂ de la colonne d'eau. 90% du carbone des océans est de nature inorganique, moins d'1% de ce pool est présent sous forme de CO₂; les formes majoritaires étant les ions

bicarbonates HCO₃⁻ et carbonates CO₃²⁻. Ces espèces sont liées par des réactions d'équilibres réversibles. Le CO₂ dissous dans l'eau forme de l'acide carbonique H₂CO₃ selon la réaction (Eq. IV.1)¹⁸ :



La dissociation du diacide (H₂CO₃) forme successivement des ions bicarbonates puis carbonates selon (Eq. IV.2, IV.3):



Les constantes d'équilibre des équations et les constantes de dissociation des équations (IV.2) et (IV.3) dépendantes de la température et de la pression, sont données par les relations (IV.4 ; IV.5):

$$K_1 = [\text{H}^+].[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] \quad \text{Equation (IV.4)}$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}].[\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Equation (IV.5)}$$

Tandis que la loi de Henry relie la pression partielle en CO₂ à la concentration en CO₂ dissous ou acide carbonique, selon l'équation (IV.6):

$$p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / \alpha_{\text{CO}_2} \quad \text{Equation (IV.6)}$$

avec α_{CO_2} qui représente la solubilité du CO₂ dans l'eau pour une température et une salinité donnée (Weiss, 1974) et [H₂CO₃], représente en toute rigueur, la concentration en CO₂ dissous.

Ainsi, le terme de carbone inorganique totale est utilisé et représente la somme de toutes les espèces carbonées, selon l'équation (IV.7):

$$[\text{DIC}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Equation (IV.7)}$$

¹⁸ Depuis DOE, 1994

Le rapport d'une espèce carbonée sur le DIC est dépendant du pH (Figure IV.1).

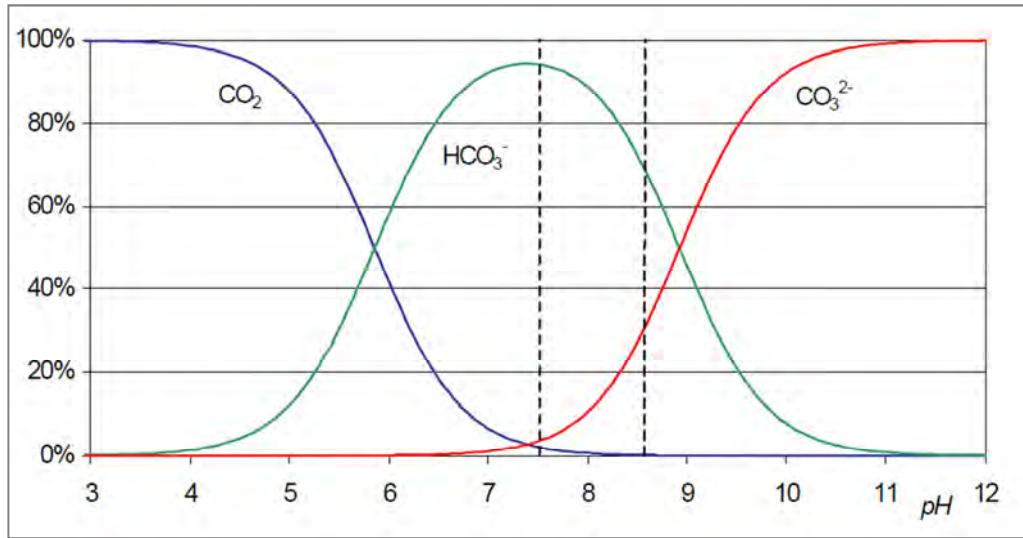


Figure IV.1 - Variations des espèces du système des carbonates en fonction du pH. Les traits noirs pointillés indiquent le domaine des pH marins (7.5 à 8.5) dans lequel les ions bicarbonates représentent la forme majoritaire de DIC.

L'alcalinité de l'eau (TA) est définie comme la concentration en charges négatives susceptibles de neutraliser H⁺, elle peut être calculée en faisant la somme algébrique des charges d'acide et de bases faibles pouvant neutraliser H⁺ (Eq. IV.8) :

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad \text{Equation (IV.8)}$$

L'état du système des carbonates peut être décrit lorsque deux paramètres mesurables parmi le pH, le DIC, la pCO₂ et la TA, sont connus. Pour estimer l'état du système à partir de la pCO₂ et de la TA ou du DIC et de la TA, l'approximation TA = CA est utilisée comme point de départ, l'alcalinité totale étant dominée majoritairement par l'alcalinité des carbonates (CA).

La photosynthèse, la minéralisation de la matière organique, la fabrication de test de CaCO₃ par certaines organismes ou encore la dissolution de ces mêmes tests sont des mécanismes modifiant la pCO₂ de l'océan en modifiant les concentrations en DIC et en TA.

B. La production de CO₂ dans le milieu aquatique

La matière organique présente dans la colonne d'eau possède différentes origines :

- Une origine allochtone : apports terrigènes des bassins versants, apports éoliens, apports depuis le lessivage des systèmes intertidaux comme dans le cas des mangroves qui exportent une partie de leur production primaire (Chap.II)
- Une origine autochtone issue de la production du système lui-même

Cette matière organique présente sous forme particulaire (POM) ou dissoute (DOM) est dégradée au sein de la colonne d'eau et dans les sédiments, produisant *in fine* du CO₂ dont une fraction pourra être émise vers l'atmosphère. La fraction non minéralisée pourra être enfouie et stockée au sein du compartiment benthique. Les processus de dégradation peuvent être abiotiques, tel le processus de photo-oxydation, ou biotiques, notamment l'oxydation de la matière organique *via* les organismes hétérotrophes en fonction des différents accepteurs d'électrons présents dans le milieu. La MO sera dégradée au cours de la sédimentation, et après dépôt au niveau du compartiment sédimentaire benthique.

Le CO₂ produit, issu de la dégradation de la MO, pourra être en partie consommée par le phytoplancton à travers le processus de photosynthèse, contrebalançant ainsi en partie l'accumulation de CO₂ dans la colonne d'eau. Selon la productivité du système à des échelles locales et régionales, l'intensité de la photosynthèse ne sera pas nécessairement synonyme de puits de CO₂ atmosphérique. Ainsi, la production primaire des chenaux de mangroves est généralement considérée comme faible en raison de la forte turbidité de la colonne d'eau, associée à un apport faible en lumière en raison de la présence de canopées denses (Borges et al., 2003). Ces faibles productions primaires associées à un apport soutenu en matière organique, confèrent un caractère globalement hétérotrophe à ces systèmes. Selon les données disponibles, les eaux de mangroves pourraient être une source nette de 0.046 Pg.a⁻¹, basée sur

une surface de mangrove de $0.146 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ (Koné et Borges, 2008), Borges et al (2003) ont estimé une valeur de 0.05 PgC.a^{-1} mais pour une surface relativement plus importante de mangrove ($0.2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$). Ces émissions pourraient ainsi correspondre à près de 7% des émissions de carbone vers l'atmosphère depuis les eaux océaniques des latitudes tropicales et subtropicales et à 24% des émissions des eaux côtières (Koné et Borges, 2008, d'après Takahashi et al., 2002).

C. Les échanges de CO₂ entre l'air et l'atmosphère

Le déséquilibre des concentrations en CO₂ de l'atmosphère et de la surface de l'océan, sont à l'origine des transferts de gaz. Les rivières et les estuaires possèdent fréquemment une sursaturation marquée de la pression partielle en CO₂ (Borges et Frankignoulle, 2003; Cai et Wang, 1998; Cole et Caraco, 2001; Frankignoulle et al., 1996, 1998; Guérin et al., 2007; Zhai et al., 2007...) et peuvent ainsi représenter une source nette de CO₂ pour l'atmosphère (Borges et Abril, 2012).

Si les flux de matière atmosphériques et océaniques sont dominés par les turbulences, il existe une fine couche (10 à 100 μm) à l'interface océan-atmosphère où l'écoulement est laminaire et où les échanges de gaz se font par diffusion moléculaire, c'est la notion du film stagnant. Pour des gaz faiblement solubles dans l'eau comme le CO₂, la résistance au transfert de gaz à l'interface air-mer se situe dans l'eau. Les échanges à l'interface entre l'océan et l'air sont déterminés par :

- Le gradient de concentration entre la surface de l'eau et l'atmosphère ($\Delta p\text{CO}_2$)
- Le coefficient d'échange à l'interface (K)

Ainsi, le sens et la magnitude du flux à l'interface eau-atmosphère (mmol.m⁻².j⁻¹) peuvent généralement être formulés comme le produit du coefficient de transfert de gaz (K) et du déséquilibre en CO₂ des phases aqueuses et atmosphérique selon l'équation (IV.9) :

$$F = \alpha.k.(fCO_{2(w)} - fCO_{2(a)}) \quad \text{Equation (IV.9)}$$

Avec F, le flux de CO₂ de l'océan vers l'atmosphère; *k*, la vitesse de transfert des gaz (vitesse de piston, ou piston velocity, cm.h⁻¹); α , le coefficient de solubilité du CO₂ dépendant de la température et de la salinité de l'eau (Weiss, 1974), $fCO_{2(w)}$ la fugacité du CO₂ dans l'eau, et $fCO_{2(a)}$, la fugacité du CO₂ dans l'air. Le CO₂ étant proche d'un gaz parfait, sa fugacité est proche de sa pression partielle, le flux à l'interface s'écrit alors fréquemment (Eq.IV.10) :

$$F = K.\Delta pCO_2 \quad \text{Equation (IV.10)}$$

Avec K, le coefficient de transfert de gaz, donné comme le produit de la solubilité du gaz considéré(α).et de la vitesse de transfert de gaz (*k*), et ΔpCO_2 , la différence entre la concentration en CO₂ de l'eau et celle de l'air.

Si l'eau et l'atmosphère sont en équilibre, c'est-à-dire si elles possèdent la même concentration en CO₂, ΔpCO_2 est égale à 0 et le flux est nul. En pratique, soit la pCO_2 de l'eau est supérieure à la pCO_2 atmosphérique, ΔpCO_2 est alors positif et la surface de l'eau représente une source de CO₂ pour l'atmosphère; soit la pCO_2 de l'eau est inférieure à la pCO_2 atmosphérique, le gradient est alors négatif, l'eau devient un puits de CO₂ atmosphérique. Cependant considérant une sur- ou une sous-saturation en CO₂ de l'eau, la magnitude d'émission du CO₂ vers l'atmosphère est dépendante du coefficient de transfert de gaz ($\alpha.k$).

La vitesse de transfert d'un gaz (*k*) peu soluble dans l'eau, tel le CO₂, est gouvernée par l'interaction entre le transport turbulent et la diffusion moléculaire dans la couche diffusive de surface. Ainsi la vitesse de transfert de gaz est fonction des turbulences à

l'interface, de la viscosité cinématique de l'eau (μ) et du coefficient de diffusion du gaz (D) en question. La dépendance de k à μ et D est exprimée sous la forme du nombre de Schmidt ($Sc = \mu / D$). La vitesse de transfert d'un gaz est proportionnelle à une puissance n du nombre de Schmidt, n dépend de l'état de la mer. Ce facteur, n , est proche de 0.5 pour une surface rugueuse ou pour des conditions de vent $> 3.7 \text{ m.s}^{-1}$ (Coantic, 1986; Ledwell, 1984) et de 2/3 pour une surface lisse (Deacon, 1977).

K est souvent exprimé à partir d'un k_{600} (parfois k_{660}), représentant la valeur de k pour un nombre de Schmidt de 600 (ou 660, respectivement) pour une eau douce (ou une eau de mer, respectivement) et pour une température de 20°C (Jähne et al., 1987; Wanninkhof, 1992), selon l'expression (Jähne et al., 1987) (Eq.IV.11)

$$k_{600} = k_{g, T, S} * (Sc_{600} / Sc_{CO_2, T, S}) \quad \text{Equation (IV.11)}$$

Avec k_{600} , la vitesse de transfert de gaz normalisée, $k_{g, T, S}$, la vitesse de transfert de gaz pour un gaz, une température et une salinité données, Sc_{600} , le nombre de Schmidt à 600 ou 660 pour une eau douce et une eau de mer, respectivement, et $Sc_{CO_2, T, S}$, le nombre de Schmidt pour le CO₂ à une température et salinité données, calculé à partir des équations polynomiales de Wanninkhof, 1992 (Eq.IV.12) :

$$Sc = A - BT + CT^2 - DT^3 \quad \text{Equation (IV.12)}$$

Avec T , la température considérée de l'eau (°C), A , B , T et D des constantes données pour une eau de mer ou une eau douce (cf. constantes de Wanninkhof, 1992).

Si plusieurs facteurs sont connus pour affecter l'épaisseur de la micro-couche de surface, notamment la pluie, les courants, les surfactants, les vagues ou encore les flux de chaleur, le vent est considéré comme le principal acteur de turbulences (Borges et al., 2004a, 2004b; Wanninkhof, 1992). Cependant, les courants de marée peuvent être un facteur important à considérer pour des systèmes estuariens (Borges et al., 2004a, 2004b). Dès lors, k

est paramétré selon la vitesse du vent, d'une part, car il représente le facteur potentiellement majoritaire de turbulences et d'autre part, en raison du manque de données disponibles sur les autres paramètres.

Si les techniques permettent aujourd'hui de penser que les estimations de $\Delta p\text{CO}_2$ sont précises, la paramétrisation de k reste le facteur principal à déterminer quant à l'estimation de flux de CO₂ précis, ceci dans une optique de détermination du métabolisme des océans, et de calcul de la capacité puits ou source de ces eaux à des échelles locales, régionales ou globales.

En zone côtière, le flux net de CO₂ issu de la colonne d'eau résulte d'un ensemble complexe d'interactions; si la photosynthèse et la minéralisation agissent sur quantité de CO₂ consommée et produite, d'autres processus biogéochimiques entre jeu pour déterminer le gradient de CO₂ entre les eaux de surface et l'atmosphère. Ainsi, la dissolution ou la production de CaCO₃, les mélange avec les eaux des systèmes hydrologiques adjacents, le temps de résidence de ces masses d'eau, ou encore la production et la dégradation de matière organique des écosystèmes adjacents (Borges, 2005; Borges et al., 2006), sont autant de paramètres à considérer pour déterminer la production nette d'un écosystème.

Ainsi, considérant, le rôle potentiel des océans côtiers dans le bilan carbone global de l'océan, notamment celui des écosystèmes à l'interface côtière telles les mangroves, ce chapitre de thèse a pour objectif de :

(1) Evaluer la dynamique biogéochimique de la colonne d'eau, selon des cycles de 24h (marées semi-diurnes) pour observer des variations tidales et circadiennes :

- selon une composante saisonnière
 - saison chaude et pluvieuse vs. fraîche et sèche
- selon une composante spatiale fonction du gradient de salinité :
 - station amont vs. aval

(2) Quantifier les flux de CO₂ issus du chenal principal d'un système de mangrove estuarien:

- selon une échelle temporelle saisonnière
- selon une échelle spatiale : le long du gradient de salinité de l'estuaire (5 stations + 1 station étudiée en termes physico-chimique en amont de l'estuaire intérieur)
- selon le cycle des marées :
 - pour les étales de marée haute et ceux de marées basses
 - pour des marées hautes se produisant le matin (marée basse dans l'après midi) et pour des marées hautes se produisant l'après midi (marée basse le matin)

(3) Etudier la dynamique biogéochimique de la colonne d'eau, d'un chenal secondaire de mangrove (nutriments, carbone, flux de CO₂ depuis la surface de l'eau).

- selon un transect amont-aval, soit selon un gradient croissant d'influence du chenal principal.

II. Carbon dynamics in a mangrove estuarine system in different hydrological conditions: along the main channel and in a tidal creek (New Caledonia).

1. Introduction

Mangroves are intertidal forested ecosystems extending over 1.7 to 1.8 x 10⁵ km along tropical and subtropical coastlines (Spalding et al., 1997). They are among the most productive ecosystems worldwide, with a net primary productivity estimated close to 218 ± 72 TgC.y⁻¹ (Bouillon et al., 2008a). The fate of this produced organic carbon is not fully understood and quantified; more than 50% of the carbon fixed by mangrove vegetation is unaccounted for in the current budget (Bouillon et al., 2008a). Organic carbon can be buried (Chmura et al., 2003; Twilley et al., 1992), mineralized (Alongi et al., 2001; Alongi et al., 2005; Kristensen et al., 2008a) or exported from the system by the tidal action occurring through the network of interconnected mangrove creeks toward the adjacent coastal waters (Jennerjahn and Ittekkot, 2002; Twilley et al., 1992). This latter point is subject to intense debate in the literature. Mangroves are considered as an important net exporter of organic matter and some authors suggested that they sustain a high productivity of neighboring ecosystems thanks to a supply of nutrients and organic matter for the foodwebs: it is the outwelling hypothesis (Odum, 1968; Odum and Heald, 1972). However, recent studies have demonstrated that there is few evidence about the enhancement of offshore secondary productivity linked with the detritus from mangroves (Lee, 1995) or that there is an absence of unambiguous evidence that mangrove carbon contributes substantially to faunal communities (Bouillon et al., 2008b). Jennerjahn and Ittekkot (2002) estimated that 50% of the litter fall was exported to the coastal zone, accounting for about 11% of the total input of terrestrial carbon into the ocean, and 18% of the total carbon accumulating in modern marine sediments. In addition, a substantial part of primary production would be exported as

dissolved organic matter whatever the location of mangrove ecosystem (Ayukai et al., 1998; Boto and Wellington, 1988, Dittmar et Lara, 2001; Lara and Dittmar, 1999). In 2006, Dittmar et al. suggested that mangroves could account for more than 10% of the terrestrially derived DOC transported to the ocean. Nevertheless, it was suggested that if there was a strong linkage between intertidal mangrove forests and adjacent aquatic systems (Nagelkerken et al., 2008), it does not necessarily imply large amounts of carbon exported from mangrove (Bouillon et al., 2003). Labile organic matter, both particulate and dissolved, can be involved in microbial processes within the column water, and as a consequence could be exported as CO₂ toward the atmosphere. And thus, only, the refractory compounds may be exported to the ocean (Alongi, 2009; Dittmar and Lara, 2006).

Mineralization within the mangrove creeks, and thus CO₂ efflux toward the atmosphere as well as the export of dissolved inorganic carbon to the adjacent water, are not well integrated in the current budget, although they could represent a major sink of the organic carbon produced by the ecosystem. This mainly results from the scarcity of data (Bouillon et al., 2003; 2008b). Mangrove creeks are known to be oversaturated in CO₂ (Borges et al., 2003; Bouillon et al., 2003, 2007a, 2007b; Koné and Borges, 2008; Ralison et al., 2008). This oversaturation results, on the one hand, from a limited primary production due to high turbidity and to the lack of solar radiation linked with the canopy shadow, and on the other hand, from the high input of mangrove derived organic matter, which can be rapidly mineralized, resulting in a CO₂ production within the water column (Borges et al., 2003; Gattuso et al., 1998). If punctual phytoplankton blooms can affect CO₂ water-air exchanges, decreasing water surface CO₂ concentrations (Mukhopadhyay et al., 2002), mangrove aquatic compartment are usually net heterotrophic. Nevertheless, CO₂ fluxes from waters surrounding mangroves remain poorly studied both in the time and in the space.

Within this context, our objective was to follow carbon dynamics in a mangrove estuarine system, both along the main channel and in a tidal creek, in order to evidence possible input from mangrove to coastal waters. To participate in this global reflection on the “outwelling” hypothesis, we have chosen one of the biggest mangroves of New Caledonia, which is associated with the world’s largest lagoon. To reach our goal, we did some 24-h range tidal cycles upstream and downstream the mangrove, at two contrasted seasons, and we also measured CO₂ fluxes from a tidal creek, and determined the quality of the water column within this creek from the inner mangrove to the main channel.

2. Materials and Methods

2.1. Study area

New Caledonia (NC) is an archipelago in the Southwestern part of the Pacific Ocean, and is characterized by the world’s largest lagoon surrounding the main island. 24 mangrove species colonized 35 000 ha, whose 88% are located on the West coast. The catchment area of La Foa is composed by four sub-catchment areas covering a total area of more than 400 km², before opening into the Teremba bay *via* the La Foa River. La Foa River is the largest river of this hydrological system with an upstream-downstream length of 40 km. An anti-salt dam was constructed in 1984 approximately 10 km from the river mouth to avoid the rise of salt waters in cultivated surrounding lands. La Foa mangrove, covering an area of 1,000 ha, occurs up to the dam, and is crossed by the main branch of river, on which are connected secondary creeks.

The climate in La Foa is tropical moderate to semi-arid with an annual cumulative rainfall mean of 928.5 mm (from May 2009 to May 2012, data from Meteo France) and a mean annual temperature of 23.1 °C. Wet and warmer season occurs from December to March with cumulative rainfall of 510 mm and thermal amplitude from 16.7 to 34.5 °C. During this season, extreme wheatear can occur as tropical storms, and the discharge of the

river increases because of high inputs of freshwater from catchment due to intense and frequent rainfalls (see figure IV.10 in the next chapter). The dry and cold season occurs from June to September with cumulative rainfall of 250 mm and a thermal amplitude larger than summer, *i.e.* from 8.4 to 30 °C. The tidal amplitude (semidiurnal cycle) ranges between 0.2 m and 1.70 m.

24 hours tidal cycles were performed upstream (station 1) and downstream (station 5) the river at two seasons. Upstream and downstream sites were chosen because they were, on the one hand, the start and end point of the mangrove occurrence along the river, and on the other hand, the two extreme values of the salinity gradient (Figure IV.2).

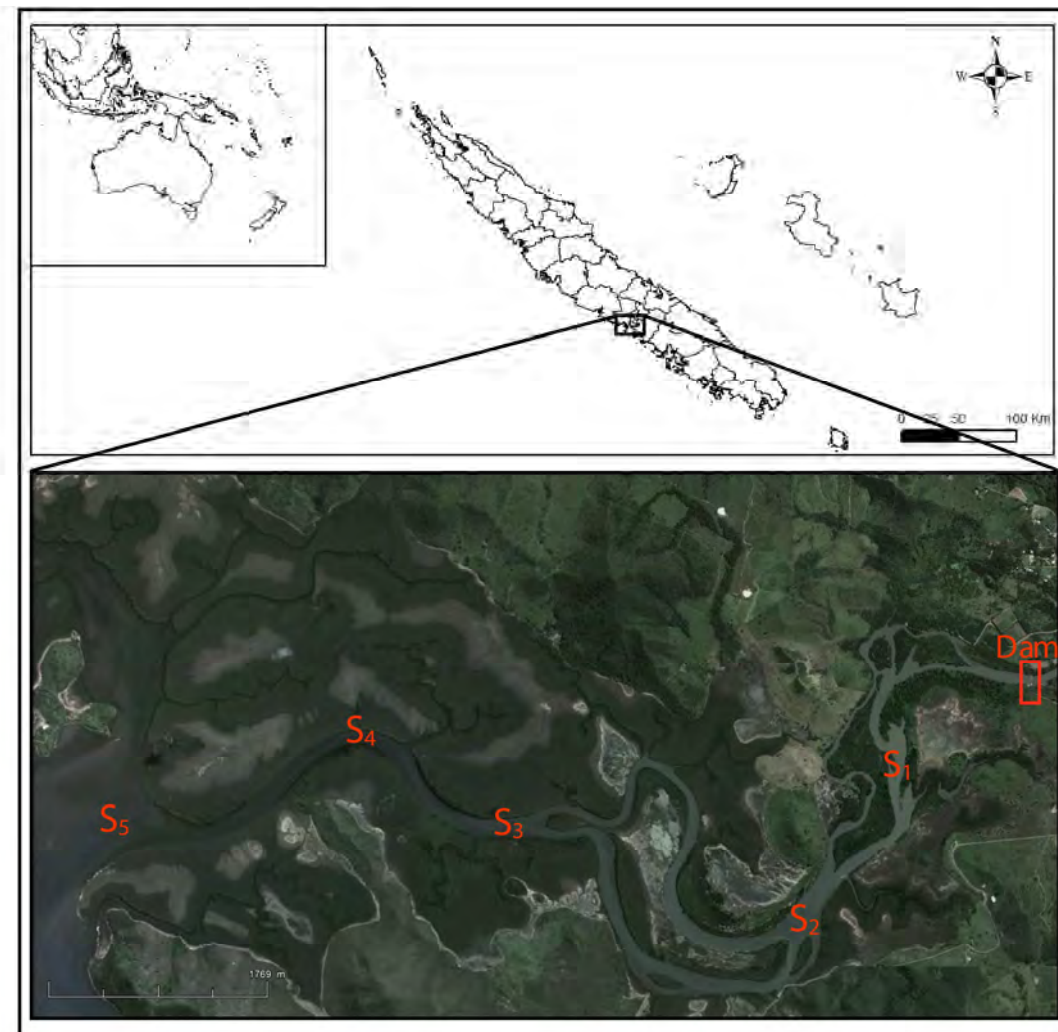


Figure IV.2 - Map of New Caledonia, showing the position of La Foia, and aerial view of the mangrove. 24 hours cycles were performed at stations 1 and 5.

Between August 2011 and September 2011 (dry season), a tidal creek was studied during three field trips to assess the variability of CO₂ fluxes from water-air interface. Measurements were done both at high tide and at low tide, and from an inner station to the main channel (Figure IV.3).



Figure IV.3 - Aerial view of the mangrove creek, indicating the position of the 3 stations.

2.2. Protocol design

2.2.1. Water-Air CO₂ fluxes

CO₂ fluxes measurements were performed thanks to a floating chamber (Frankignoulle, 1988). Our closed dynamic chamber custom-built system (0.028 m³; 0.149 m²) was connected to a non-dispersive Infra Red Gaz Analyzer (Li-820[®]). A pump was used to allow the circulation (1 L.min⁻¹) of the air trapped under the chamber through the system thanks to Tygon tubing. The air was dried and cleaned circulating through a silica gel water trap and a particle filter before arriving at the IRGA. For each station, tide and surveys 3 to 6 measurements of CO₂ fluxes were realized between 6 and 10 min, at 1 Hz. Chamber walls penetrate the water of about 10 cm (Photos 1a, b).

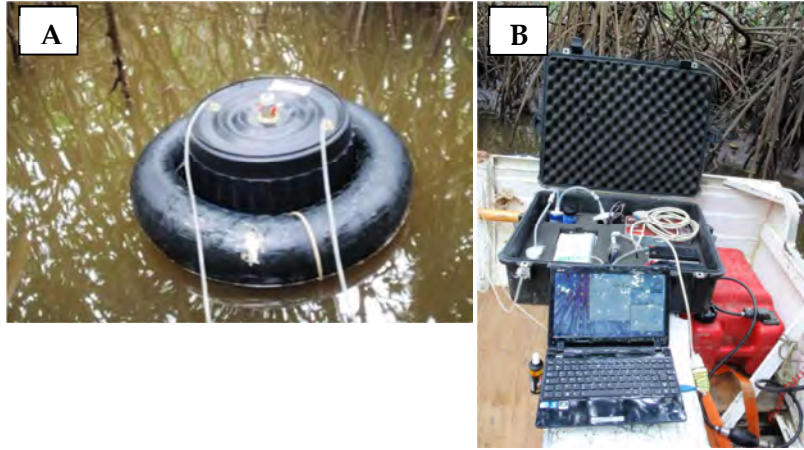


Photo 1a, b - Floating chambers connected to an acquisition system.

The water-Air CO₂ fluxes were calculated from the Equation (IV.13):

$$F = \frac{\delta pCO_2}{\delta t} \cdot \frac{V}{R.T.S} \quad \text{(Equation IV.13)}$$

Where F is the CO₂ flux from sediments ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) and converted in $\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$; $\delta pCO_2 / \delta t$ is the variation of pCO_2 as a function of measurement time (ppm.s^{-1}); V is the total volume of system (m^3); R is the ideal gas constant ($\text{atm.m}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); T is the absolute air temperature (K); and S is the sea surface of the incubation chamber (m^2).

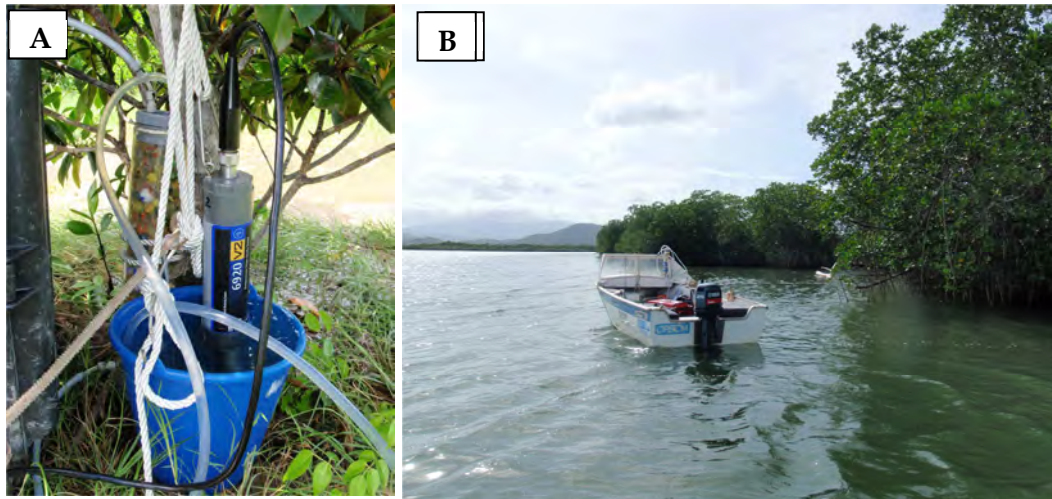
2.2.2 Water pCO_2

A water-air equilibrator system was used to study the water pCO_2 at upstream (S1) and downstream stations (S5) (see *e.g.* Abril et al., 2006; Frankignoulle et al., 2001). It consists of a 3.2 L Plexiglas cylinder (inner diameter: 9 cm, height: 50 cm) filled with glass marbles to maximize the exchange area between water and air (Photos 2a, b). The system comprises a water inlet connected to a submerged pump at 20 cm below the surface water. The water inlet can be control by a flow controller installed under the tygon tubing, which joins the water inlet with the pump. The air inlet, at the bottom, is linked with the gas analyzer system. A pump allows the air circulation from the air inlet to the air outlet at the top. Dried and cleaned air is analyzed by a non-dispersive infra-red gas analyzer (Li.840A[®]), calibrated before each

surveys with pure nitrogen (0 ppm CO₂), and two CO₂ spans (503±10 and 3037±61ppm). The water-Air CO₂ fluxes were calculated from the water pCO₂ according to the Equation (IV.14):

$$F = k \cdot \alpha \cdot \Delta p\text{CO}_2 \quad (\text{Equation IV.14})$$

where F, the water-air CO₂ fluxes (μmol.m⁻².s⁻¹) converted to mmol.m⁻².d⁻¹, α is the solubility coefficient of CO₂ for given temperature and salinity (Weiss, 1974) (mol.kg⁻¹.atm⁻¹), k, is the gas transfer velocity of CO₂ or piston velocity (cm.h⁻¹) and ΔpCO₂, is the difference of CO₂ partial pressure between water and air (ppm).



Photos 2a, b - Equilibrator connected to a pump immersed in the river, and to an IRGA

Since the methods are considered precise and accurate to measure pCO₂, the largest potential error, in the water-air CO₂ flux computation, remains the estimation of *k*. And neither methods nor relations are actually considered better than others. Many studies focused on the estimation of this parameter, with different techniques in the laboratory (Jähne et al., 1984; Liss and Merlivat, 1986), or in the field and for different type of ecosystems: estuaries (Borges et al., 2004a, 2004b), rivers (Clark et al., 1995; Marino and Howarth, 1993), coastal sites (Tokoro et al., 2007), reservoirs (Guérin et al., 2007, Vachon et al., 2010), oceans (Wanninkhof, 1992). The wind is considered as the greater turbulence generator, and *k* is

generally parameterized according to a wind speed function (k vs. U_{10}), although in estuarine systems, water currents can contribute significantly to generate turbulences notably in macrotidal estuaries (Borges et al., 2004a). We decided to use the k -wind parametrizations from Raymond and Cole (2001) developed from a data set of different estuaries and rivers, the one of Carini et al. (1996) developed from a temperate estuary, and the one of et al. (2004a) estimated from European estuaries. We used parameterizations from estuaries, because, as it was suggest by Borges et al. (2003), mangrove systems are relatively similar to the estuaries; indeed, aquatic mangrove compartments are generally shallow and relatively sheltered compared to the open oceanic waters. Since parametrizations are given according to a $k600$, *i.e.* for a Schmidt number normalized for a freshwater to 20°C, we used the functions from Wanninkhof (1992) and Jähne et al., (1987) to compute *in situ* k .

Since we measured wind speed on field at a height of 2 meters ($U_z = 2$) with a handle anemometer, we used the Amorocho and DeVries (1980) formulation to recalculate the wind speed at 10 m height (U_{10}) (Equation IV.15):

$$U_{10} = U_z \cdot \left[1 + \frac{(C_{10})^{1/2}}{\kappa} \cdot \ln \left(\frac{10}{z} \right) \right] \quad (\text{Equation IV.15})$$

where z is the measured wind speed height (m), C_{10} is the surface drag coefficient for wind at 10 m (0.0013; Stauffer, 1980), κ is the Von Karman constant (0.41), and z the height measurement of wind speed.

In the goal to compute CO₂ fluxes from surface waters from the two previous detailed methods, wind speed and air temperature were measured on the field with a handle thermometer/anemometer.

2.2.3 Sampling and analytical methods

YSI 6920 V2-1 compact probe were used to measure *in situ* physico-chemical parameters of waters (pH, salinity, water temperature) according to continuous (24h-range cycles) or discrete (tidal creek) samplings (logging to 1 Hz). Calibrations were realized into the laboratory, before each survey: dissolved oxygen was calibrated on saturated air, pH with two buffers (7, and 10 at 25°C, NBS scale) and salinity using one standard solution with a specific conductance of 10 mS.cm⁻¹.

Polyethylene bottles were used to sample surface waters. Creek waters were collected once for each site, tide and surveys; during the 24h-range cycles, discrete sampling at 1-hour interval was realized and for each site, tide and field trip.

Immediately after collection, and depending on site and season, between 300 and 1,500 ml of samples were filtered for the determination of each parameters. Samples for DOC were filtered through syringe filter of 0.45 µm and poisoning with HNO₃ to stop microbial activity. Samples for the determination of TAlk were obtained by filtering waters through 0.7 µm glass fiber filter filters (GF/F, Whatman). Samples for chl-a, total suspended matter (TSM) and particulate total carbon (TC) were obtained by filtering a known volume through pre-combusted and weighted GF/F. Chl-a filters were stored at -80°C until analysis. DOC analyses were performed with a Shimadzu TOC-L series analyzer. Sub-samples of 50 µL were automatically acidified with HCl and sparged during 10 minutes to remove inorganic carbon content, then they were oxidized with a combustion at 680°C, the CO₂ produced, is cooled and dehumidified before being detected by a non dispersive infra red gaz detector (NDIR) (Non Purgeable Organic Carbon Method). Total phaeopigments were extracted in 8 mL of 95% MeOH and analyzed with a Turner TD-700 Fluorimeter. Total carbon and inorganic carbon were determined using a Shimadzu solid sample module (SSM-5000A)

combined with a TOC analyzer. The weighted dry filter with TSM is combusted at high temperature (900°C) for TC analyzes and combusted after H₃PO₄ addition at 200°C for IC analyzes. Total organic carbon was determined by the difference between the two previous, but comparing these results with TC analysis performed after HCl fumes decarbonation, it appeared that TC = POC. Consequently, the POC samples were estimated from TC analysis directly. Glucose and sodium carbonate were used as TC and IC standards, respectively. The CO₂ generated by the sample oxidation, inside the catalytic combustion tube, is cooled and dehumidified before being detected by a Non Dispersive Infra Red gaz detector (NDIR). TSM was estimated from the same filter that the one used for TC analysis. Filters samples for the $\delta^{13}\text{POC}$ signatures were exposed to HCl fumes, the analyses were performed on a Flash EA1112 elemental analyzer coupled to a Thermo Finnigan DELTA plus XP isotope ratio mass spectrometer via a ConFlo III interface. 150 mL of samples filtered was kept in polyethylene bottles for the determination of total alkalinity (TAlk). It was measured on 20 mL sub-samples by automated Gran electrotitration (1952) with 100 μl increments of HCl 0.01N. DIC concentrations were computed from pH and TAlk, using the carbonate dissociation constants of Merbach et al., (1973) refitted by Dickson and Millero (1987). NH_4^+ concentrations were determined by the fluorimetric method of Holmes et al. (1999) using a TD700 fluorimeter. NO_x ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) concentrations were determined using an Autoanalyzer III (Bran+Luebbe) by the method of Bendschneider and Robinson (1952). Total dissolved nitrogen (TDN) concentrations were determined as NO_x following oxidation by the method of Raimbault (1990). Dissolved organic nitrogen (DON) concentrations were calculated by difference as the TDN pool minus the measured dissolved inorganic nitrogen (DIN) as the sum of the NH_4^+ and NO_x pools. Phosphate (PO_4^{3-}) concentrations were determined using an Autoanalyzer III (Bran+Luebbe) by the method of Murphy and Riley (1962). Total dissolved phosphorus (TDP) concentrations were determined as PO_4^{3-} following oxidation by the

method of Raimbault (1990) and dissolved organic phosphorus (DOP) concentrations as TDP minus PO₄³⁻.

At the time of the redaction of this manuscript, the set of analyses were not available for all sites and surveys. Thus, nutrients and DOC are not presented for the 24h-range cycle, and TAlk, DIC are not presented for the waters of tidal creek.

3. Results and Discussion

The main purpose of this study was to identify waters enriched with mangrove-derived products, and to follow their possible export of the system, either via CO₂ fluxes toward the atmosphere, or as DIC or DOC towards the coastal waters, and possibly supporting trophic chain. In the following discussion we will present two approaches: a) the study of the main channel of the river, b) the study of a tidal creek.

3.1. Physico-chemical quality of river waters upstream and downstream a semi-arid mangrove.

24h-range tidal cycles were performed upstream and downstream a semi-arid mangrove at the two seasons. The results obtained during these fieldtrips allowed a better assessment of the influence of tidal and circadian cycling, as well as the influence of seasons, on carbon biogeochemistry in this tropical estuarine system. Figures IV.3A to IV.4B show the variation of salinity, pH, TAlk, DIC, chl-a, %O₂, TSM, POC, δ¹³C_{POC} and pCO₂ according to tidal cycle over 24h-range for the two stations and contrasting seasons.

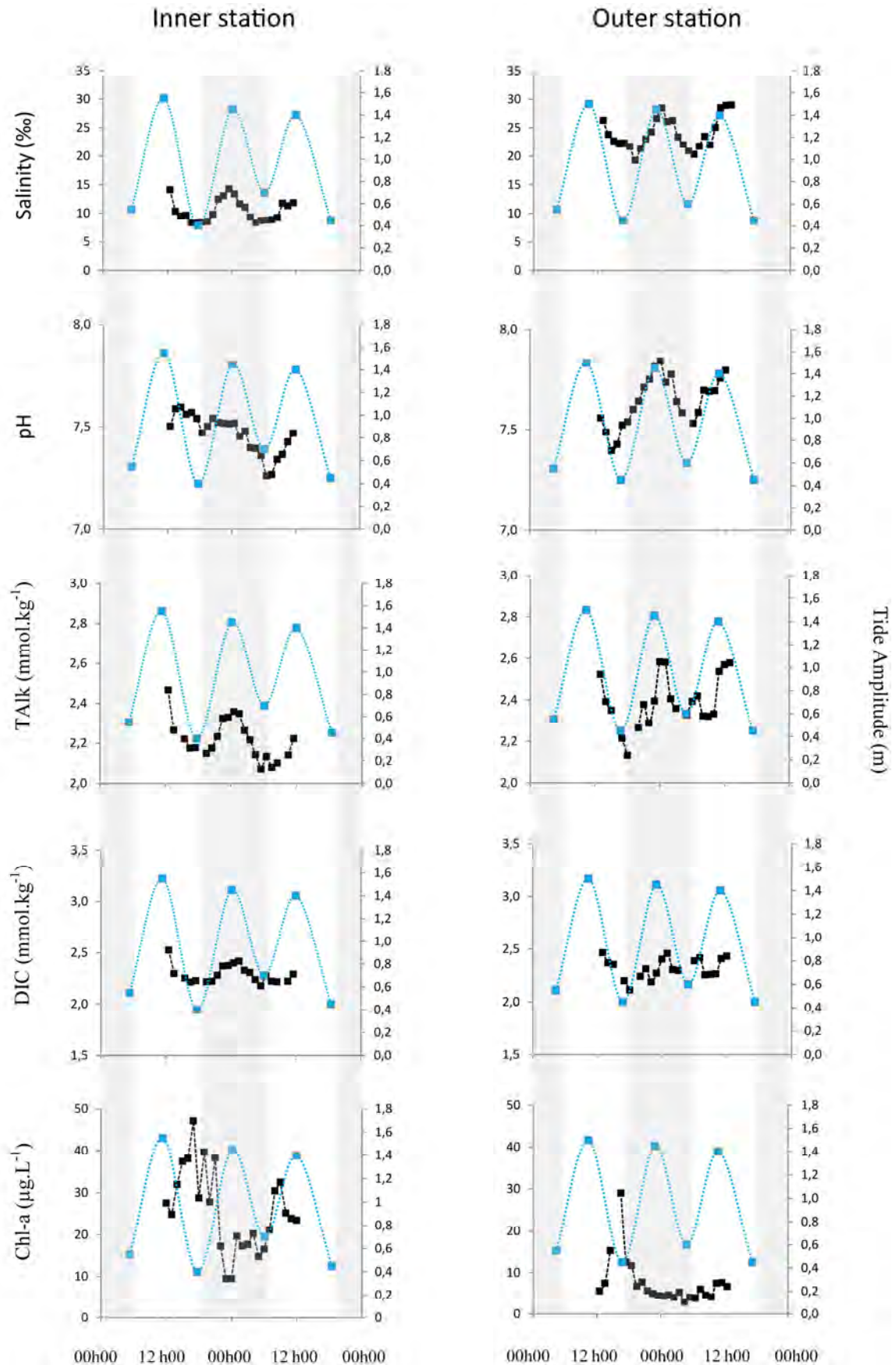


Figure IV.3A - Evolution of water parameters during summer. On the left are presented the results for the inner station, and on the right for the outer station. The grey bars indicate night time.

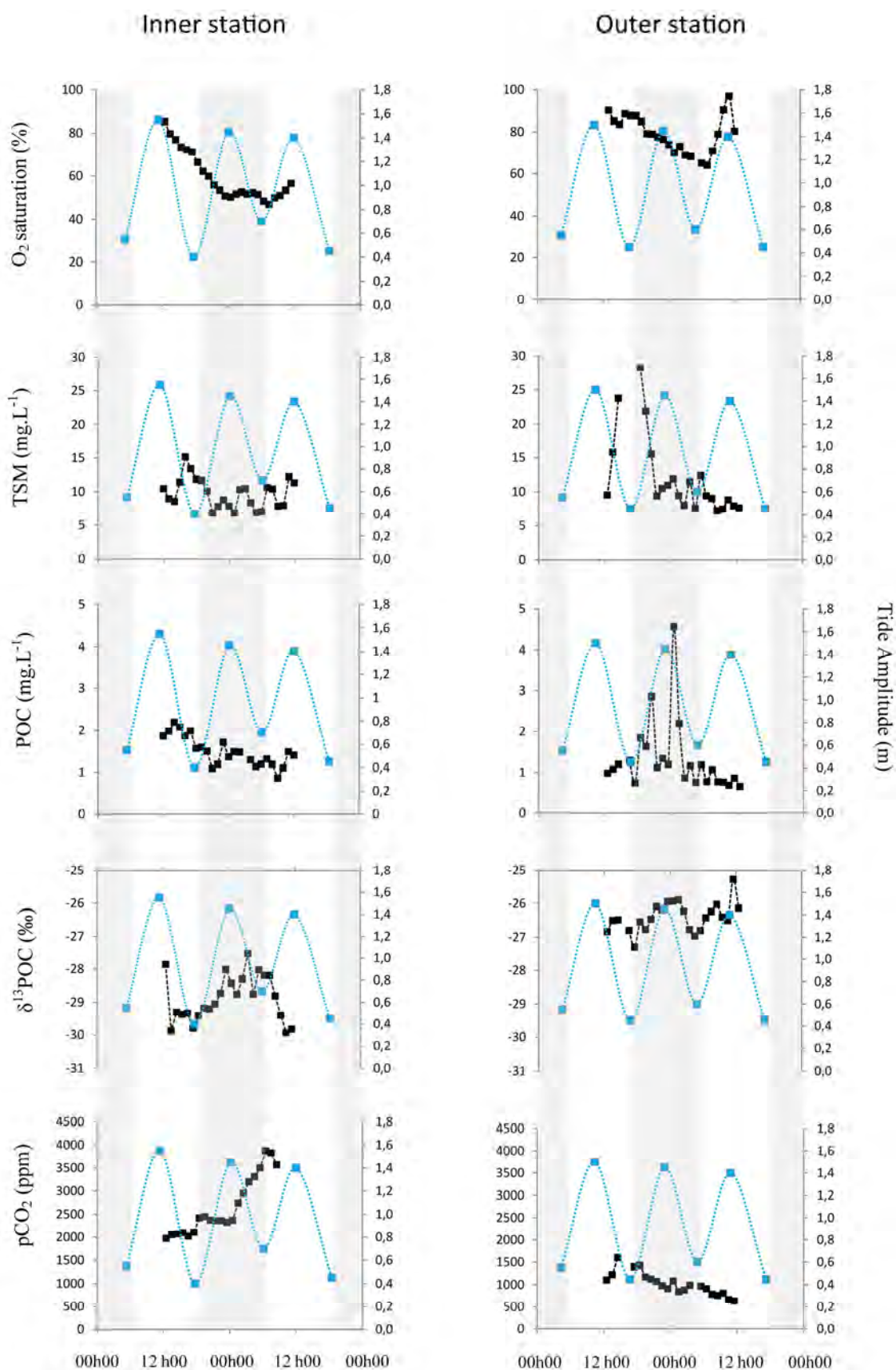


Figure IV. 3B - Evolution of water parameters during summer. On the left are presented the results for the inner station, and on the right for the outer station. The grey bars indicate night time.

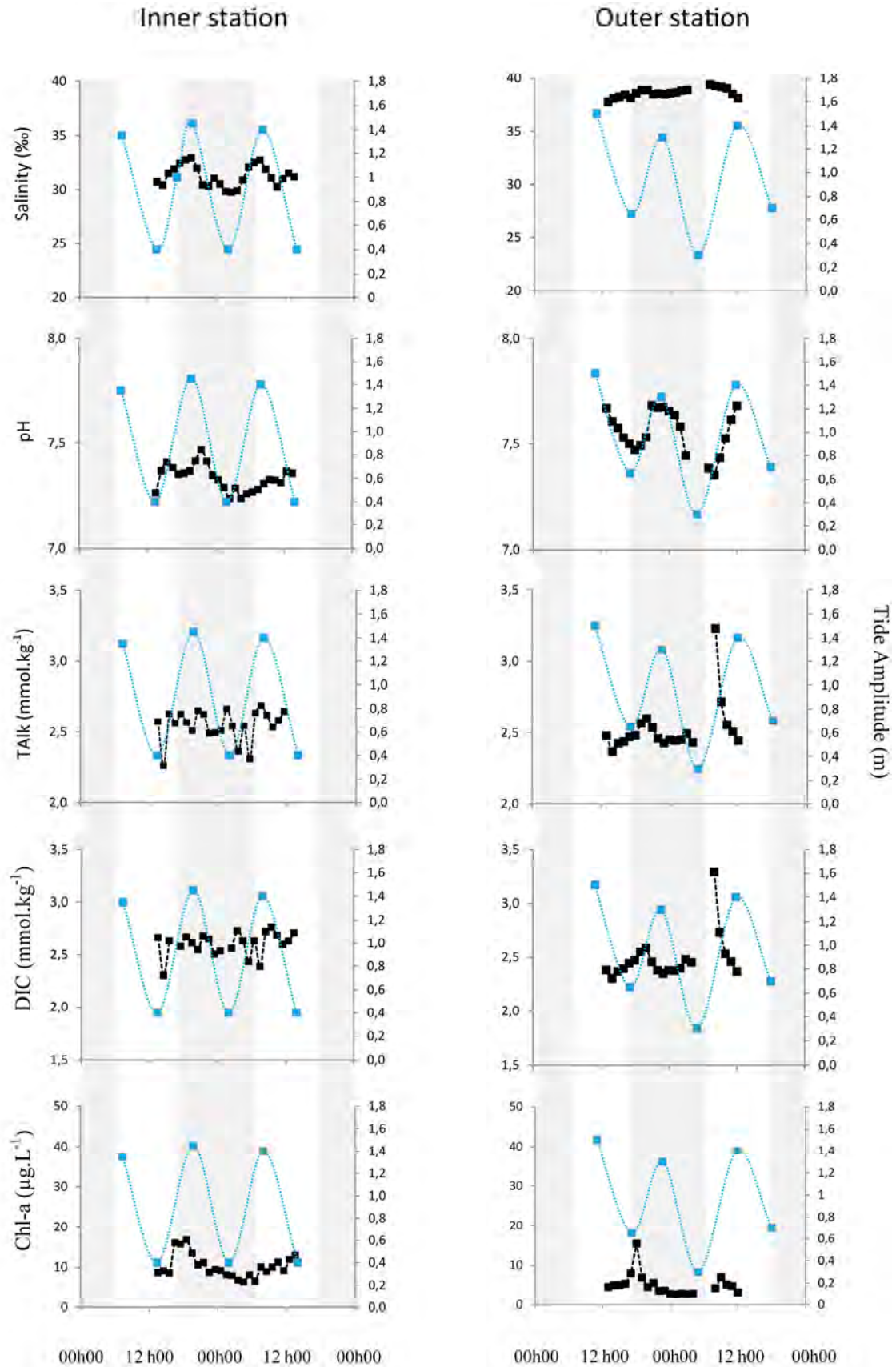


Figure IV.4A - Evolution of water parameters during winter. On the left are presented the results for the inner station, and on the right for the outer station. The grey bars indicate night time.

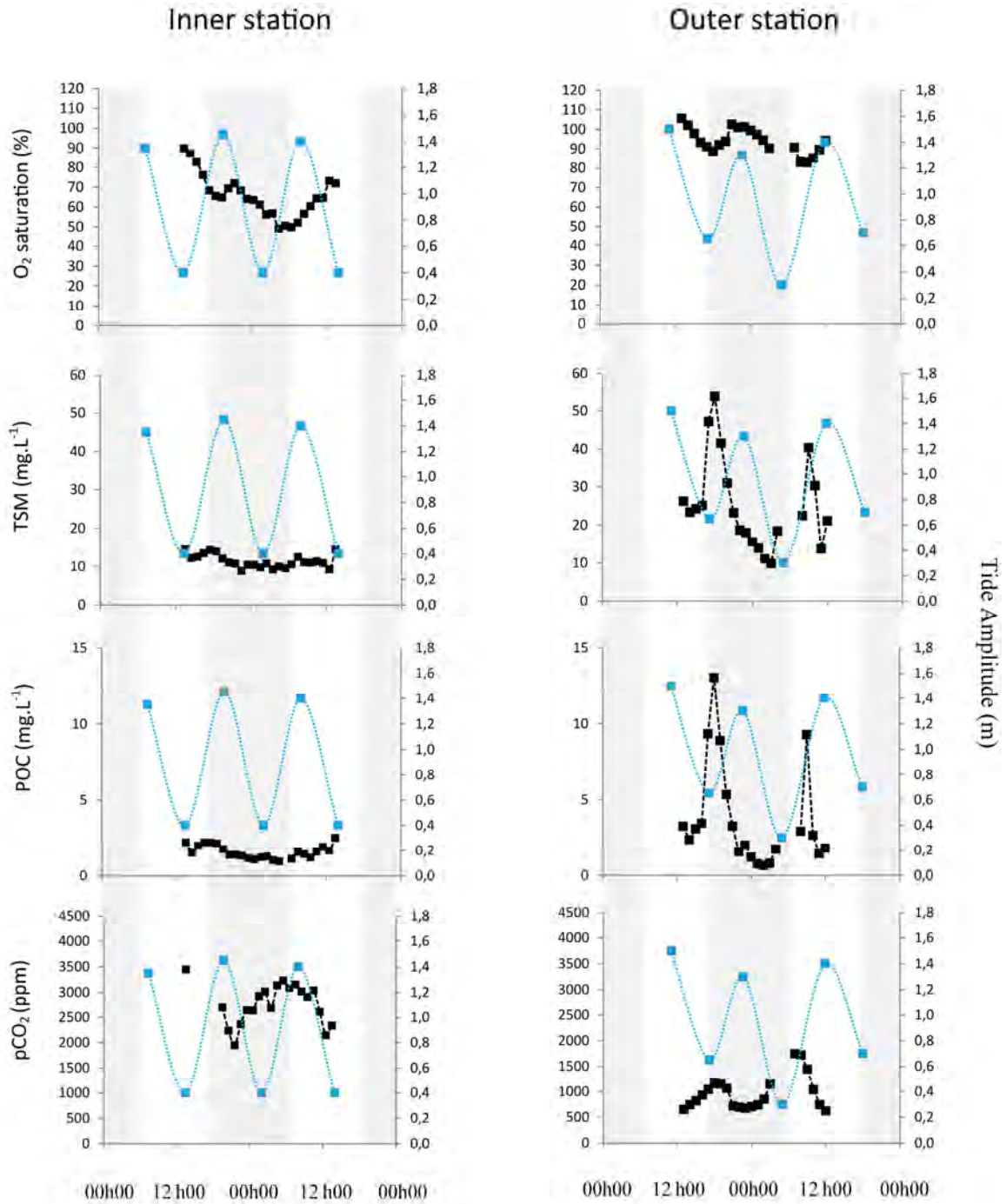


Figure IV. 4B - Evolution of water parameters during winter. On the left are presented the results for the inner station, and on the right for the outer station. The grey bars indicate night time.

3.1.1 Tidal influence

Tidal influence on carbon biogeochemistry within this estuarine mangrove system will be discussed with the data obtained during summer (Figure IV.3A, 3B). This choice was made because, during summer, salinity values reflect a mixing of freshwater and seawater even at the mouth, whereas in winter the low river flow did not seem to influence the outer station, with salinity values always higher than 36. The seasonal influence will be discussed in the next chapter.

During summer, salinity values follow the tidal cycling at both stations, being higher at high tide, evidencing a mixing of fresh and marine waters. Salinity ranged from 10 to 15 at the upstream station, and from 20 to 30 at the river mouth. Consequently, the range was higher for the outer station, as previously observed by de la Paz et al., (2007). This mixing of water with tide also influenced pH and TALK distributions. Both stations were characterized by an increase of TALK and pH with increasing tide, from 2.1 to 2.5 mmol.kg⁻¹ and from 7.4 to 7.8 respectively at the river mouth. Positive relationships between salinity and TALK have been reported in estuaries or tidal rivers (Cai and Wang, 1998; Koné et al., 2009; Zhai et al., 2007) and mangroves (Bouillon et al., 2007a, 2007b; Koné and Borges, 2008), but it is not always the case as a result of carbonate inputs from watershed (Bouillon et al., 2003; Frankignoulle et al., 1996; de la Paz et al., 2007). However in New Caledonia, mangroves are associated with one of the biggest coral reef lagoon, characterized by oligotrophic waters (Fichez et al., 2010), with relatively high TALK values, around 2.4 mol.l⁻¹ (Garrigue et al., 1992). Whereas, river inputs are rich in organic matter, and relatively acid, as a consequence of the decomposition of this organic load. With tides, the mixing of these two waters induced the measured evolution of pH and TALK in this estuarine mangrove system. Tides also influenced the activity of the phytoplankton, as evidenced by the evolution of the Chl-a concentrations. These concentrations ranged between 4.9±2.8 and 10.2±2.9 µg.L⁻¹, and were

close to those of Bouillon et al. (2003), who gave a mean value of 6.4 µg.L⁻¹ in the mangrove of the Godavari River (India). Regarding the tidal cycle, Chl-a concentrations were higher at low tide, probably as a result of nutrients inputs from, on the one hand, the freshwater flow, and on the other hand, the sediment by diffusion processes. %O₂ did not evolve the same way than Chl-a with tide. Tidal influence on %O₂ was only observed at the downstream station, with %O₂ decreasing with the ebb and increasing with the flood. This results suggest that %O₂ is rather controlled by the mixing of water than by the phytoplankton activity. Tidal influence on POC and TSM was not clear. TSM value was close to 15 mg.L⁻¹, which is again in the same range than the main channel of Godavari mangrove (Bouillon et al., 2003). However, these values were lower than the one of mangrove creeks from India or Vietnam (Bouillon et al., 2003; Koné et Borges, 2008). Moreover, these values were low compared to temperate estuarine system, which can receive significant anthropogenic inputs (Abril et al., 2000; Abril et al., 2002). As for TSM, there was no clear evolution of POC with tide; the mean value was of 2±1.1 mg.L⁻¹.

δ¹³C_{POC} values also varied with tidal cycling; increasing with the flood (up to -25‰) and decreasing with the ebb (down to -30‰). These results may evidence a mixing between higher-plant-derived organic matter and marine organic matter, with an increased proportion of the latter with the flood. However, Bouillon et al. (2008b) suggested that this approach is an oversimplification, since it assumes that phytoplankton within estuaries or mangrove creeks has a δ¹³C signature similar to that of marine phytoplankton, which may be unlikely. Aware of this possible bias, we still consider that the δ¹³C_{POC} evolution both at the inner and outer stations is mainly driven by the tidal cycling. At the inner station and outer station of this mangrove estuarine system, pCO₂ values were high and always indicated an oversaturation, ranging from 972.5±332 to 2761±402 ppm, for outer and inner stations, respectively (Table IV.1). These values are in the same range than the compiled data from

Borges et al. (2003). However in polluted estuaries, pCO₂ can be as high as 9000 μ atm, which is about 25 times the value of atmospheric equilibrium (Frankignoulle, 2001). In the studied tropical estuarine system, tidal cycling also exerted a strong influence on pCO₂, with the lowest values at high tide and the highest values at low tide, as also observed in mangrove creeks in Papua New Guinea (Borges et al., 2003). To explain the water enrichment measured at low tide, Ovalle et al. (1990) suggested a strong impact of porewater. During the ebb, influx of rich porewaters towards the creeks can occur, and could induce an increase of CO₂ fluxes from the water column to the atmosphere, since waters can be enriched on CO₂. Although not yet quantified, porewater effects on mangrove creeks were evidenced into different mangrove systems both through DIC, DOC and nutrients concentrations (Alongi et al., 2012; Borges et al., 2003; Bouillon et al., 2007b; 2008b; Koné and Borges, 2008; Kristensen et al., 2008a; Lara and Dittmar, 1999). This point will also be discussed in the paragraphs dealing with the mangrove creek.

	pCO ₂ ppm	T _{water} °C	Salinity ppt	DO %	TAlk mmol.kg ⁻¹	DIC mmol.kg ⁻¹	Chl-a µg.L ⁻¹	TSM mg.L ⁻¹	POC mg.L ⁻¹	POC/TSM %	POC/chl-a
Inner Station											
Summer											
Mean	2664	29,2	10,5	59,3	2,22	2,291	25,6	9,7	1,5	16,2	66,8
SD	629	0,8	1,9	11,2	0,101	0,085	9,7	2,2	0,4	4	33,8
Winter											
Mean	2761	27,9	31,2	65,5	2,604	2,603	10,2	11,4	1,6	13,5	154,7
SD	402	1,2	1	11	0,108	0,113	2,9	1,7	0,4	2,5	34,9
Outer Station											
Summer											
Mean	1014	27,1	24	79,2	2,361	2,321	7,4	11,9	1,3	11,4	178,6
SD	252	1,2	2,8	9	0,211	0,097	5,5	5,7	0,9	7	158,3
Winter											
Mean	972,5	23,85	38,6	94,1	2,518	2,482	4,9	24,9	3,65	12,5	653,8
SD	332	0,9	0,4	6,5	0,176	0,209	2,8	11,7	3,4	5,5	322,7

Table IV.1 - Mean values of the different parameters for both stations at the two seasons.

3.1.2 Seasonal influence

During winter, the downstream station was clearly under the lagoon influence, with salinity values ranging from 37.7 to 39.4 (Figure IV.4A), whereas during summer, salinity dropped down to 19.3 and 29 (Figure IV.3A), evidencing a dilution by freshwater. In fact, the

flow of the river strongly varied with seasons, being higher in summer as a result of strong rainfalls (Figure IV.10, see next chapter). Greater evaporation processes may also be involved, explaining higher values than 36 in winter (Koné and Borges, 2008). The greater influence of freshwater input during summer was also translated by the evolution of total alkalinity and pH. As explained in the previous paragraphs, marine waters are relatively rich in TAlk as a result of the coral reef system of New Caledonia, whereas river inputs are rich in organic matter, and relatively acid as a consequence of the decomposition of this organic matter. Consequently, during summer, the high river flow induced lower TAlk values, down to 2.07 mmol.kg⁻¹. The high summer rainfall led to high fresh water input, and thus lowered salinity, TAlk, and pH up to the river mouth. However rainfall may not be the only seasonal factor that may influence carbon biogeochemistry in this estuarine system. Temperature also has to be taken into account, and especially on the phytoplankton activity. Chl-a concentrations were higher in summer than in winter, both at the upstream and downstream stations, with values reaching up to $25.6 \pm 9.7 \mu\text{g.L}^{-1}$, while they were never higher than $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ in winter. Higher chl-a concentrations in summer result both from a temperature increase, as observed in the lagoon (Torreton et al., 2010), but also greater terrigenous inputs with increasing rainfalls (Fernandez et al., 2010; Lara and Dittmar, 1999). Concerning the carbon pool, unfortunately we were not able to perform ¹³C analyses in winter, however, during summer, we may hypothesized that the estuarine system may be enriched in land derived organic carbon, with lower ¹³C, as a result of the high freshwater flow. Regarding pCO₂ values, we were not able to evidence differences between seasons with our data set (Table IV.1). Nevertheless, the tidal cycle of pCO₂ evolved the same way that the tidal cycle in winter (Figure IV.4B): the lowest values were measured at high tide, and the highest at low tide, with an inverse trend for %O₂, evidencing heterotrophic processes, as observed by Borges et al. (2003) in Papua New Guinea (Figure IV.5). During summer, we did not observe

this correlation, probably as a result of the higher fresh water input, modifying the flow and as a consequence the inputs of the different types of organic matter and degradation products.

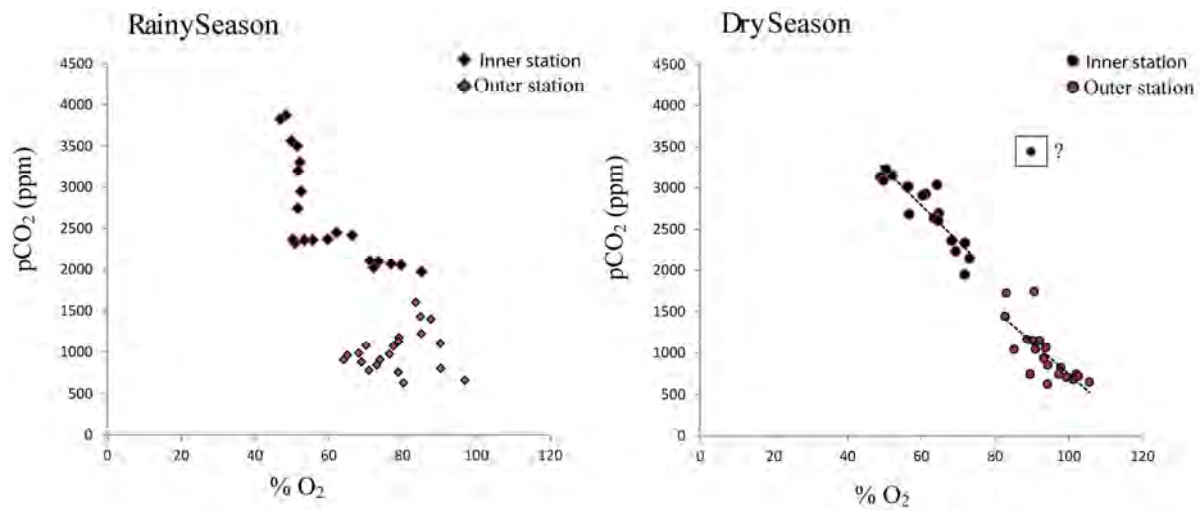


Figure IV.5 - pCO₂ vs. %O₂ during summer (rainy season) and during winter (dry season) upstream and downstream the mangrove.

3.1.3 Circadian influence

At the inner station, both during winter and summer, %O₂ in the water column decreased from midday to night, where it stayed stable until dawn and the first rays of sun, when it started to increase again. We may have the same interpretation for the evolution of Chl-a concentrations during summer, but not in winter since we showed in the previous paragraphs that during winter the low fresh water input and the low temperature led to very low Chl-a concentrations. The other parameters did not show any significant variations between night and day.

3.1.4 Mangrove influence

By comparing the different parameters upstream and downstream the mangrove, we thought to be able to evidence a potential role of mangrove production in carbon biogeochemistry in the river, and thus to highlight a potential export of carbon from land to

lagoon. In the previous paragraphs, we were able to explain most of the evolution of the different parameters with the tidal evolution, the freshwater inputs during summer, and the day-night alternation. In the following lines, we will focus on the quality of organic matter, and on the pCO₂, as well as their differences upstream and downstream the mangrove.

δ¹³C signatures of POC, (available for the two stations during summer) showed different composition between the inner and the outer station. Mean δ¹³C_{POC} value of the inner station was -28.9±0.7‰, whereas the mean value of the outer station was more enriched, -26.4±0.4‰. δ¹³C signatures of *Rhizophora* spp., which represents the dominant species occurring in monogenus stands along the river, were -29.8±0.14 ‰, which is consistent with the median value of -28.1 ‰ indicated by Bouillon et al. (2008b). The low δ¹³C_{POC} values measured at in the inner station may be linked to a high contribution of mangrove litter to the organic pool or to the contribution of organic matter from upstream land. With our data set, we are not able to decipher, only a coupling of our data with molecular or other isotopic tools may help to solve this problem. However, when comparing the δ¹³C_{POC} of the upstream mangrove station to the one of the river (upstream the dam, -26.28±0.18 ‰), we can remark that the river is enriched, and thus that mangrove-derived organic matter may play a role in the organic pool in the water column downstream the dam. The relatively lower POC/chl-a ratios found at the inner stations for the two seasons (Table IV.1) may suggest a great contribution of phytoplankton into the carbon organic pool of the water column. Moreover, in our study, we may hypothesize that the primary production was likely not limited by the light availability, since the higher chl-a concentrations (and lower POC/chl-a) coincided with higher TSM values. Primary production may probably be more limited by low nutrient inputs, notably during winter because of the scarcity of rainfall, implying a decrease of inland inputs and a decrease of groundwater discharge enriched in mineralization products (Lara and Dittmar, 1999). In Kenya, the organic pool (both dissolved and particulate) of a mangrove

estuarine system was dominated by input from upstream land rather than from mangrove (Bouillon et al., 2007), which seems to be coherent with our results.

Estuaries are known to display high pCO₂ values in the upper part, due to heterotrophic respiration of organic carbon (Frankignoulle et al., 1998). However, considering the high NPP of mangrove, we may have expected to measure high pCO₂ even at the mouth of this mangrove estuarine system, which was not the case. In fact, the inner station presented the highest values, ranging from 1947 to 3871 ppm, whereas values for the outer station ranged from 630 and 1742 ppm. This decreasing gradient of pCO₂ with increasing salinity was observed in other mangroves around the world (Bouillon et al., 2003; 2007a, 2007b; Koné and Borges, 2008).

3.2. Water-Air CO₂ fluxes upstream and downstream the mangrove using pCO₂

Depending on k parameterization used, CO₂ efflux from the water column ranged from 0.1 mmol.m⁻².d⁻¹ (k_{Carini} , outer station, winter) to 121.7 mmol.m⁻².d⁻¹ (k_{Borges} , inner station, summer) (Table IV.2). Fluxes computed with the parameterization of Carini et al. (1996) were lower than those computed with the parameterization of Raymond and Cole (2001), which is consistent with the study of Borges et al. (2003). The parameterization of Borges et al. (2004a) gave higher estimation of CO₂ fluxes. Our values were in the same order of magnitude than the mean values of 50 and 72 mmol.m⁻².d⁻¹ indicated by Borges et al. (2003), and Koné and Borges (2008), respectively. Nevertheless, the relatively large range of CO₂ fluxes computed from different k -parameterization indicated that our values most likely gave a range of variation rather actual and precise values. In fact, k -parameter may be site-specific. Moreover, k values were computed from wind parameterizations, but due to the absence of meteorological stations to perform high-frequency accurate measurements of wind speeds, it is difficult to assess the precision of k and as a consequence of the air-water CO₂ flux

estimations. Finally, here, we did not measure the water current, but it is necessary to note their possible impact. Indeed, water current can strongly affect the magnitude of k , especially in location where the wind speed is low but water current is high (Borges et al., 2003). Thus, water-air CO₂ fluxes in our study reflected likely a low estimate. Consequently, calculated fluxes from the inner station were higher than those of the outer station, reflecting the higher water pCO₂. We thus suggest that water-air CO₂ fluxes were mainly controlled by tides, whose the effect is enhanced by the wind speed.

	k				Water-Air CO ₂ flux		
	Wind speed	k _{Carini}	k _{RC}	k _{Borges}	Carini et al., 1996	Raymond & Cole, 2001	Borges et al., 2004
	m.s ⁻¹	cm.h ⁻¹	cm.h ⁻¹	cm.h ⁻¹	mmol.m ⁻² .d ⁻¹		
Inner Station							
Summer							
Mean ± SD	0,41 ± 0,64	1,32 ± 1,99	2,96 ± 1,01	5,17 ± 1,92	16 ± 23	44,7 ± 10,6	78,2 ± 21,2
Min-Max	0 - 2,1	0 - 6,6	2,3 - 5,9	4 - 10,3	0,6 - 77,2	30,3 - 69,5	43,4 - 121,7
Winter	na	na	na	na	na	na	na
Outer Station							
Summer							
Mean ± SD	0,5 ± 0,51	0,68 ± 0,73	2,73 ± 0,75	5,55 ± 1,6	3,4 ± 4,5	12,5 ± 7,1	24,8 ± 15,1
Min-Max	0 - 1,4	0 - 2,2	1,3 - 4,2	4 - 8,4	0,1 - 13,2	5,5 - 29	11,3 - 58,3
Winter							
Mean ± SD	1,57 ± 1,42	1,66 ± 1,44	4,50 ± 3,01	8,65 ± 4,05	6,8 ± 5,7	19,1 ± 12,3	35,9 ± 21
Min-Max	0 - 4,2	0 - 4,6	0,8 - 11,6	4 - 16,2	0,2 - 18,7	5,4 - 48,8	12,1 - 77

Table IV.2 - k parametrization, and calculated water-air CO₂ fluxes for both stations at the two seasons.

To conclude this section, it seems that despite its recognized strong primary productivity, mangrove does not have a strong influence on carbon biogeochemistry at the mouth of a mangrove estuarine system, probably as a result of rapid dilution with lagoon waters. This conclusion is consistent with the results of Koné and Borges (2008), who showed that carbon biogeochemistry, in the water column of the main channel, was not influenced by mangrove because of high water volume and short water residence time. Taking into account this result, we have decided to study a small tidal creek within the middle of the La Foa mangrove, characterized by lower volume and without any freshwater input by a river, to look for the influence of mangrove on carbon biogeochemistry in a water column.

3.3. Carbon biogeochemistry in a mangrove tidal creek

The tidal creek studied is bordered by *Rhizophora* trees, and drains 50 ha of mangrove, which presents the typical zonation of semi-arid area, with *Avicennia* trees behind *Rhizophora* trees, and a saltflat at the highest elevation of the intertidal zone. Three sites were sampled along this 600 m long channel (Figure IV.3). From the upstream station to the main river, the salinity increased from 22 to 26 at low tide, while at high tide, this 3m-deep creek presented a stratification with salinity values ranging from 25 to 28 for bottom waters, and around 24 for surface waters (Figure IV.6). This result clearly indicates the saline intrusion during high tide.

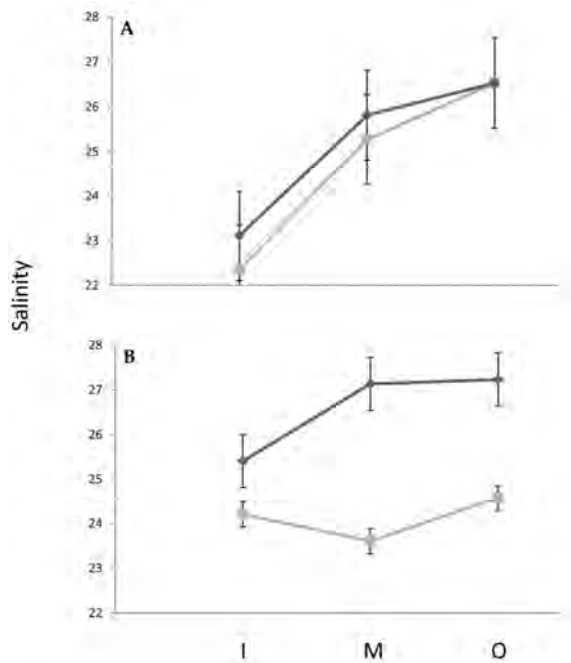


Figure IV. 6 - Salinity distribution in the creek for surface (gray) and bottom (dark) waters at low tide (A) and high tide (B). I, M, O represent the stations studied: inner, middle, outer. Vertical bars represent the standard error.

Within this creek, concentrations of dissolved organic and inorganic phosphorus, nitrogen and carbon were higher at low tide than at high tide (Figure IV.7). For instance at the inner station, DOC concentrations were close to 5 mmol.l⁻¹ at low tide, and close to 2 mmol.l⁻¹ at high tide. For the same station, DIP concentrations were 0.5 and 0.1 μmol. l⁻¹, at low and high tide, respectively. During high tide, dissolved organic and inorganic, nitrogen and phosphorus, concentrations of the water column did not show any specific trend from the upstream station to the main channel.

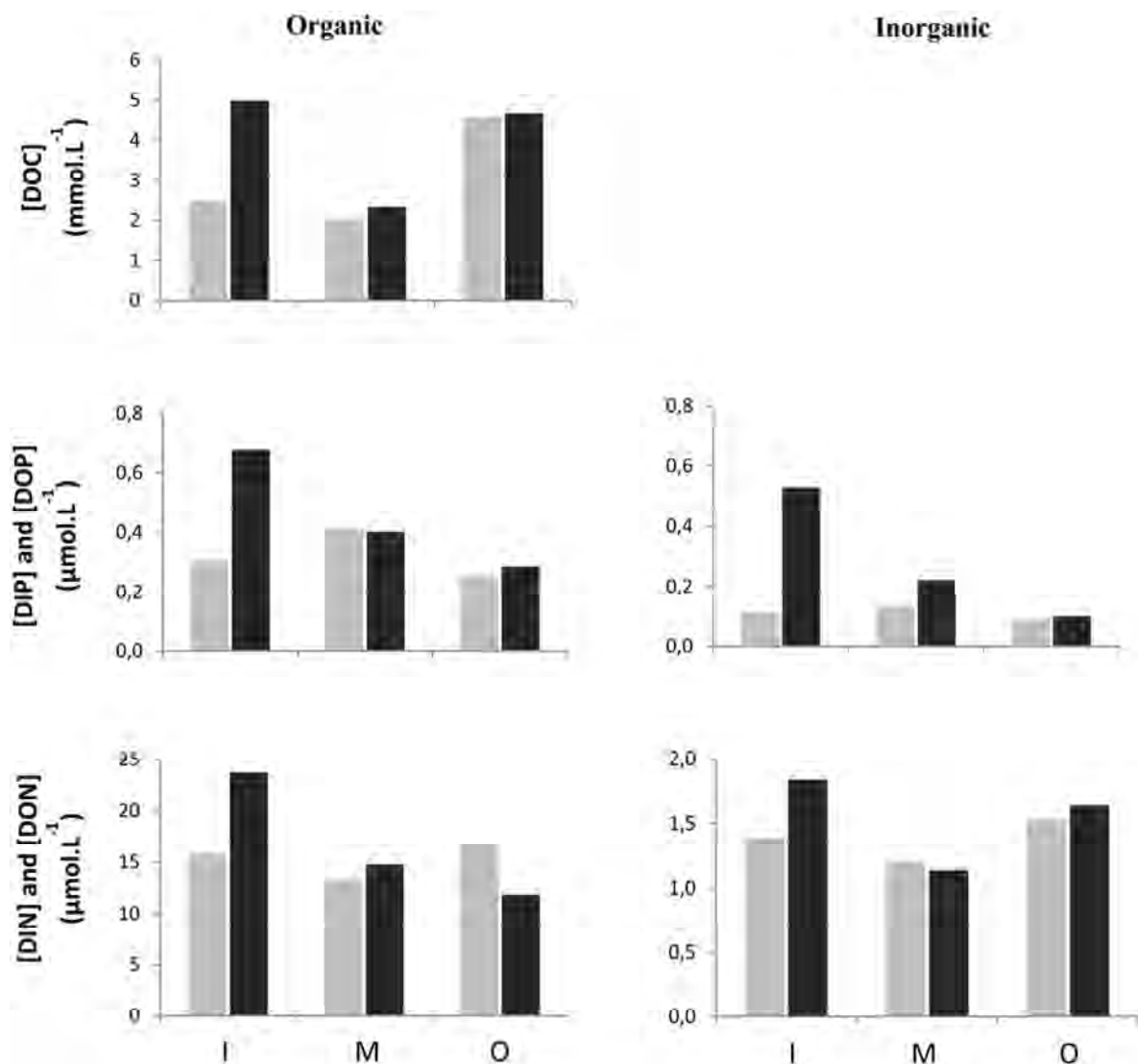


Figure IV.7 - Dissolved concentrations of organic and inorganic carbon, nitrogen and phosphorus along the creek (DIC is not available), at high tide (gray) and low tide (dark gray). Note that ordinate scales are not the same. I, M, O are the studied sites along the tidal creek.

However during low tide, most of the studied elements decreased from the upstream station to the main channel, from 0.7 to 0.3 μmol. l⁻¹ for DOP, and from 24 to 13 μmol. l⁻¹ for DON. DOC also decreased from the inner station to the middle of the creek, but the outer station presented relatively high concentrations at both tides, higher than 4 mmol.L⁻¹. This point will be discussed in the next chapter of the manuscript, concerning the evolution of CO₂ fluxes with seasons at 5 stations along the main channel. The range of concentrations for the different products at the inner station is of the same order of magnitude than those measured

from mangrove tidal creeks by Lara and Dittmar (1999), and Dittmar and Lara (2001). These authors showed a clear tidal influence of DOC, DOP and DON concentrations evolution. This result of higher concentrations at low tide, and at the inner station, clearly evidenced the influx of pore waters from mangrove soils, enriching the creek in mangrove-derived products. Alongi et al. (2012) suggested that tidal advection can occur in mangroves, resulting in subsurface transport of mineralized carbon from the forest to adjacent creeks. They measured DIC concentrations in the seepage equivalent to those measured in the interstitial water, concluding that mineralized carbon was drained advectively from forest soils. These observations were already made by Koné and Borges (2008) in Vietnamese mangroves and by Kristensen et al. (2008b) in east Africa. Seepage of groundwaters depends on different factors like crabs or roots bioturbation that create area of preferential flow for groundwater (Mazda and Ikeda, 2006; McKee, 2001; Ridd 1996; Susilo et al., 2005). This process of DIC export through porewater seepage is now clearly recognized and was highlighted as a gap in recent carbon budget in mangrove (Kristensen et al., 2008b). However, if the present results clearly showed this process for inorganic compounds, it also and mainly showed it for the organic forms; DON was 10 times higher at the inner station at low tide than its inorganic counterparts. However, the distribution of particulate matter was the opposite of the distribution of the dissolved one, with TSM and TC values increasing from the inner station to the connection with the main channel (Figure IV.8). Since the enrichment in dissolved components was probably linked with pore water seepage, it may explain that the distribution of TSM was different, being three times higher at the downstream station, with values reaching up to 30 mg. L⁻¹.

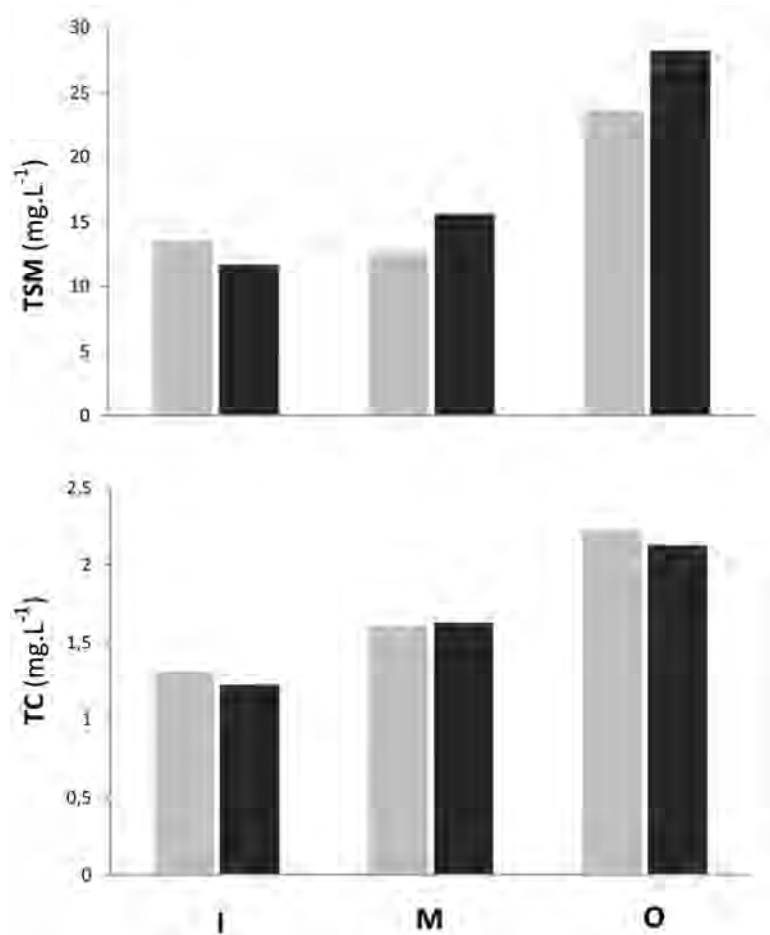


Figure IV.8 - Total suspended matter (TSM) and total carbon (TC) concentrations at high tide (gray) and low tide (dark gray). Note that ordinate scales are not the same. I, M, O are the studied sites along the tidal creek.

These organic rich waters were also characterized by low pH and low O₂ concentrations, evidencing heterotrophic processes (Figure IV.9). In fact, the inner station was also characterized by relatively high CO₂ fluxes, reaching up to 86.4 mmol.m⁻².d⁻¹ (Figure IV.9), which is similar to values obtained in a mangrove creek in east-Africa, with fluxes ranging from 29.4 to 79.5 mmol.m⁻².d⁻¹ (Kristensen et al., 2008b).

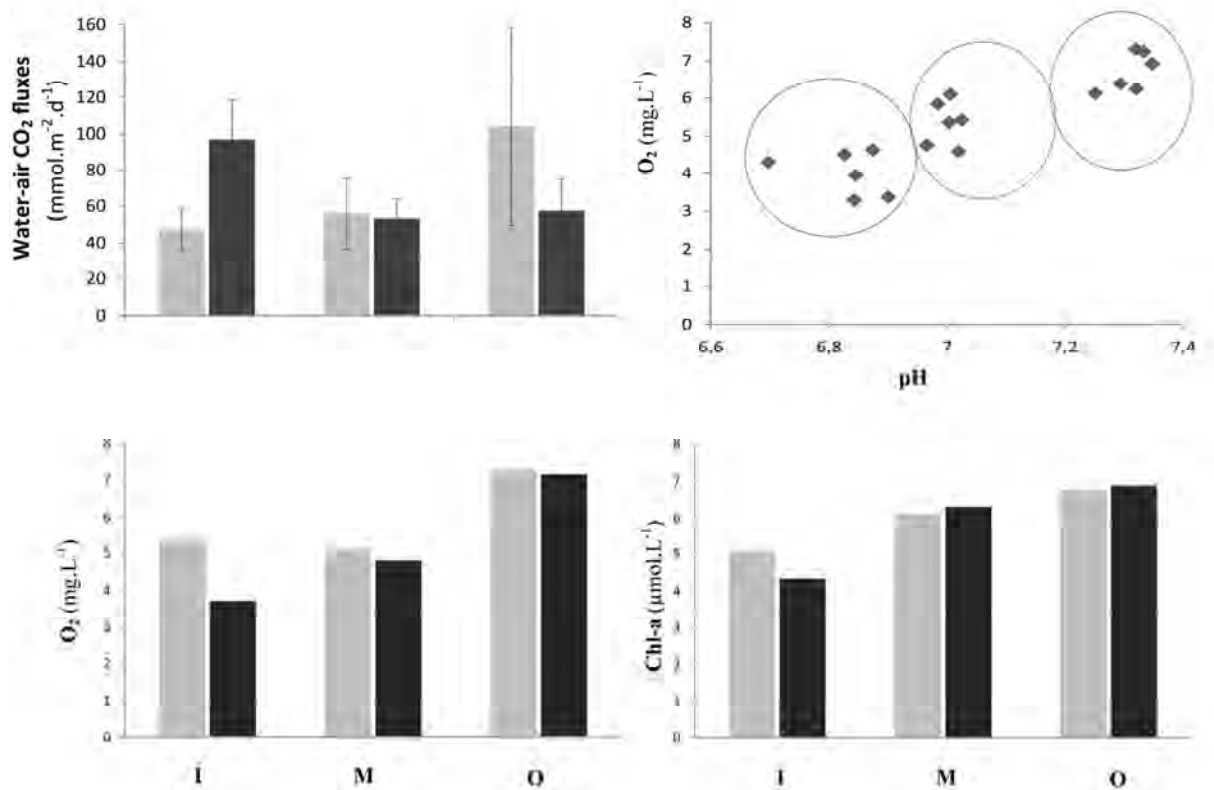


Figure IV.9 Water-air CO₂ fluxes, O₂ and chl-a concentration distribution along the creek (I, M, O), at high tide (gray) and low tide (dark gray).

This result confirms that the excess load due to porewater seepage may be rapidly mineralized in the creek. Added to the dilution effect resulting from the high water volume of the river, the carbon biogeochemistry of the main river may be not really influenced by mangrove productivity, even if this mangrove is one of the biggest of New Caledonia. Consequently, the role of mangrove in sustaining a high productivity of neighboring ecosystems thanks to a supply of nutrients and organic matter for the foodwebs, is thus challenged in the world's largest lagoon.

III. Seasonal and spatial variation of CO₂ fluxes from mangrove estuarine waters using the incubation chamber technique

1. Introduction

The coastal ocean represents 7% of the global ocean surface, and is constituted of different ecosystems that are very active biogeochemically, with different behavior regarding carbon cycling (Gattuso et al., 1998). Near-shore ecosystems (inner estuaries, saltmarshes, and mangroves) are known to act as a source of atmospheric CO₂, with fluxes ranging from 0.1 to 0.5 PgC.y⁻¹ (Borges et al., 2005; Cai, 2011; Chen and Borges, 2009), whereas shelves act as sinks for atmospheric CO₂ (Borges, 2011; Chen and Borges, 2009). CO₂ emissions from near-shore ecosystems may compensate the atmospheric CO₂ sinks by the continental shelves (Borges et al., 2005). The integration of inner estuaries and salt marshes from mid and low latitudes, in the carbon budget of the coastal ocean, shows that it would be a source of atmospheric CO₂, 0.38 molC.m⁻².y⁻¹ (Borges, 2005). However, this budget remains imprecise and subjected to debate; on the one hand, because of a lack of spatio-temporal studies on the different coastal ecosystems, and on the other hand, because of the difficulties to precisely assess the global surface of each component. In addition, low latitudes ecosystems, which receive the two-thirds of the terrestrial organic carbon (Gattuso et al., 1998) are less represented into this budget than mid-latitudes ecosystems. At these low latitudes (30°N to 38°S), mangroves develop along 75% of the coastlines, covering 0,136.10⁶ km² according to a recent study (Giri et al., 2011).

Recent budgets estimated that waters surrounding mangroves emitted 50 to 72 mmol CO₂.m⁻².d⁻¹, *i.e.* a global emission of 0.046 PgC.y⁻¹ (estimation based on a mangrove global area of 0,146.10⁶ km²) (Borges et al., 2003; Koné and Borges, 2008). Mangroves would represent a great source of CO₂ to the atmosphere despite of their relatively small surface.

However, this estimation is based on the few available studies dealing with mangrove water pCO₂, from India (Biswas et al., 2004; Borges et al., 2003; Bouillon et al., 2003), Papua-New Guinea (Borges et al., 2003), Vietnam (Koné and Borges, 2008); Kenya (Bouillon et al., 2007a; 2007b), Tanzania (Bouillon et al., 2007c; Kristensen et al., 2008b) and Madagascar (Ralison et al., 2008). Borges et al. (2003) indicated that the seasonal variability of CO₂ fluxes in mangrove waters is missing in the current budget. Latter, Bouillon et al. (2007b) showed that a bias could be induced into ecosystem budgets depending on the way whose spatial variability is taken into account. Thus, considering (1) that mangroves colonize most of the low latitudes coastlines, (2) that they are one of the most productive ecosystems in the world, with a net primary production of $218 \pm 72 \text{ TgC.y}^{-1}$ (Bouillon et al., 2008a), (3) that their creek waters are net heterotrophic (Alongi, 2009; Kristensen et al., 2008a, b), and (4) that the groundwater seepage during ebb and at low tide, enriched the creeks waters with diagenetic organic carbon degradation products (Alongi et al., 2012; Bouillon et al., 2007c; Ovalle et al., 1990); an improvement of the spatio-temporal variability of CO₂ fluxes from mangrove waters is needed, and may help to assess more accurately the carbon budget of near-shore ecosystems at regional scales, and as a consequence at global scale.

Indirect and direct methods were developed to estimate water-air CO₂ fluxes. The indirect method consists to compute the water-air CO₂ fluxes from the gas transfer velocity, k , and the solubility of CO₂, α , and the CO₂ gradient between the water (pCO_{2water}) and the atmosphere (pCO_{2air}). Methods to measure pCO₂ are considered currently accurate (*e.g.* Borges et al., 2005; Frankignoulle and Borges, 2001), and the solubility of CO₂ is related to the salinity and the temperature. Thus, the major error is the evaluation of an adequate gas transfer velocity, k , which is often parameterized from the wind-speed, because the latter is considered as the greatest turbulence generator (Borges et al., 2004a, b; Carini et al., 1996; Marino and Howarth, 1993; Raymond and Cole, 2001; Wanninkhof, 1992). However, others

factors can significantly affect the k parameter, as the water currents (Borges et al., 2004a,b; Zappa et al., 2003; 2007), especially for estuarine systems for which, k would be higher than for lakes and for the ocean at a same wind speed (Abril and Borges, 2004). In addition, this method requires a precise determination of the wind speed.

Direct methods use either Eddy-Covariance technique or floating chamber technique (Frankignoulle, 1988). The first allows an estimation of fluxes with a footprint area of a few hundred squares meters and a continuous monitoring with a high acquisition rate. However and although promising, the Eddy-Covariance system is not always suitable to study specific environment, like small mangrove tidal creek with a great canopy cover, for logistical and technical aspects. This system also remains relatively expensive, and do not allow a spatial (multi-site) approach. The flux chamber technique allows CO₂ flux measurements at small spatial scales, with a small frequency acquisition rate. But the latter point can be offset with an extensive field work. This technique is relatively simple, and allows performing measurements from a lot of systems because it is portable. Consequently, it is very suitable to realize measurements in shallow and narrow creeks from little boats. Given the previous observations: (1) the critical need to acquire data of water-air CO₂ fluxes from coastal ocean notably because of a lack of information about near-shore ecosystems, (2) the lack of information about the low latitudes ecosystems, notably mangroves, (3) the general pCO₂ oversaturation of mangrove creek waters, and (4) the lack of spatio-temporal quantification about the water-air CO₂ fluxes from these systems; we decided to perform a spatio-temporal monitoring of water-air CO₂ fluxes from waters surrounding mangroves. Between August 2010 and January 2012, water-air CO₂ flux measurements were performed every two months according to an upstream-downstream gradient of the main channel of an estuarine mangrove in New Caledonia (Southwestern Pacific Ocean).

2. Materials and Methods

2.1. Study area

The description of study area is displayed in the chapter 4.II. Here, we studied five sites from the dam to the mouth on the main branch of the La Foa River, representing an increasing gradient of salinity (Figure IV.2).

2.2 Protocol design

Between August 2010 and January 2012, the five sites were sampled every two months to assess the seasonal and spatial variability of CO₂ fluxes at the water-air interface, according to both high tide (HT) and low tide (LT) samplings. Different field trips were organized to measure fluxes at the same hour of the day: 1/ from September 2010 to October 2011 with high tide during the morning, 2/ from December 2011 to January 2012, with high tide during the afternoon. CO₂ fluxes measurements were performed using the floating chamber technique (Frankignoulle, 1988; Frankignoulle et al., 1996). The method is displayed in the chapter 4.II. The air temperature and wind speed were measured with a handle thermometer/anemometer, before each CO₂ flux measurements. To characterize the water column in the same time than the flux measurements, we used an YSI® 6920 V2-1 compact probe to determine dissolved oxygen (%), pH, salinity, and water temperature. We also sampled subsurface water (30 cm) to assess TSM, POC, DOC, TAlk, and chl-a. The methods are displayed in the previous chapter (4.II).

3. Results

3.1. General description of hydrological settings: water discharge, salinity, water temperature, %O₂ and chl-a

Freshwater discharge mean value of the La Foa River was $3.17 \pm 9.52 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ over the year (from September 2010 to January 2012, data from DAVAR¹⁹). Nevertheless, the freshwater discharge showed seasonal variations, ranging from $0.17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (October) to $166.7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (December). It was generally low in winter from August to November and high during summer from December to June, and clearly affected by the occurrence of tropical storm (Figure IV.10).

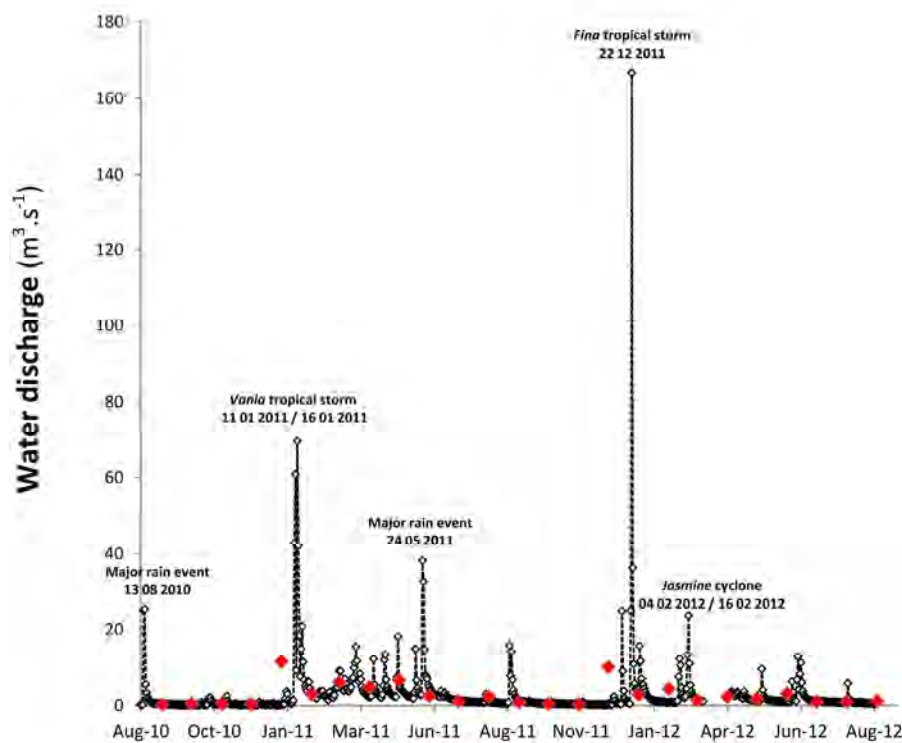


Figure IV.10 - Evolution of the flow of the La Foa during our year of measurement. Tropical storms, cyclones, and majors rain events are highlighted (data from DAVAR).

Salinity mean values of the overall system were lower during summer than during winter, *i.e.* 17.3 (February 2011) vs. 40.4 (October 2011), respectively (Figure IV.11A1). Moreover, salinity mean values showed an increasing gradient from the inner station to the

¹⁹ Direction des Affaires Vétérinaires, Alimentaires et Rurales

river mouth whatever the season (Figure IV.11A2). During winter (*e.g.* October 2010), salinity values ranged from 23.3 to 37.2 from the inner station to the river mouth. During summer (*e.g.* February 2011), they ranged from 5.1 to 21.5 from the inner station to the river mouth (Figure IV.11A2). Average water surface temperature also exhibited seasonal variation. Maximal mean values were close to or higher than 30°C during summer, and minimal values close to 25°C during winter (Figure IV.11B).

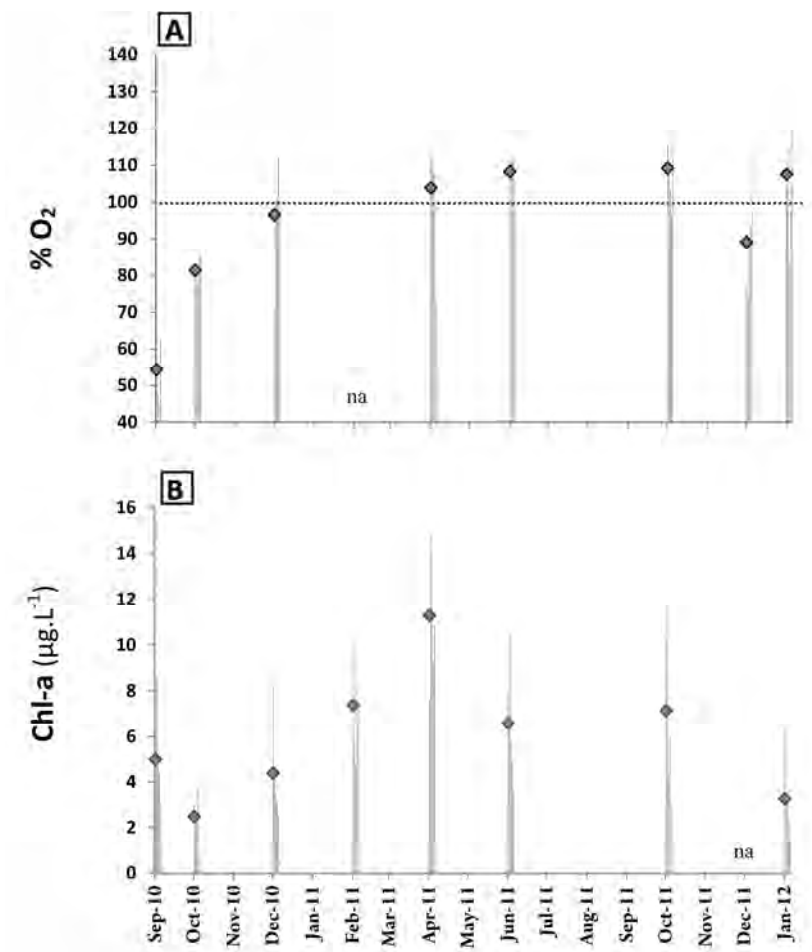


Figure IV.11 - 3: Evolution of salinity and water temperature for the 5 stations during the studied period.

For overall system, % O₂ mean values varied between 54.3±22 and 109±11 % (Figure IV.12A), without any specific seasonal variation. Spatial variation was more erratic but the inner freshwater parts showed generally lower %O₂ than outer parts. Chl-a mean values

ranged from $2.5 \pm 1.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (October 2010) to $11.3 \pm 5.6 \mu\text{g.L}^{-1}$ (April 2011), increasing from the end of winter to the end of summer (Figure IV.12B).

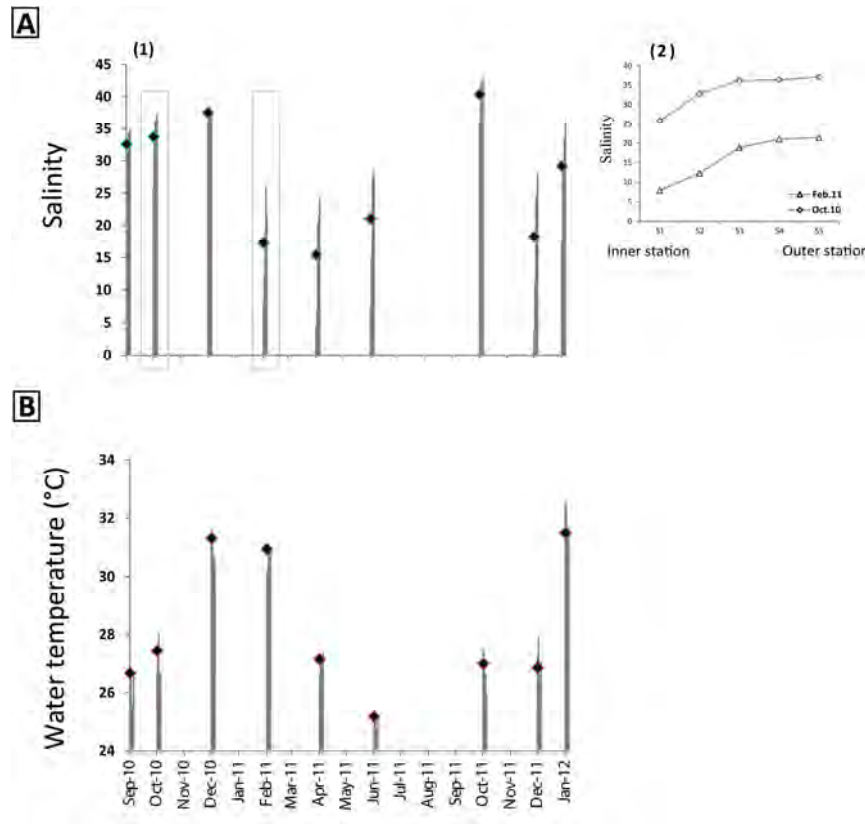


Figure IV.12 - Evolution of %O₂ and Chla content for the 5 stations during the studied period.

3.2. ¹³C signature of POC

$\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values showed a clear spatial gradient for the two sets of data available (Figure IV.13). From the inner station to the outer station, *i.e.* along the salinity gradient, whatever the tide and the period, POC exhibited a ¹³C enrichment. $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values of the inner station ranged from -30.97 to -28.18 ‰, and those of the outer station from -26.61 to -25.69 ‰. The freshwater station located upstream of the inner station showed $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values ranging from -28.58 ‰ (October 2011) to -26.28 ‰ (April 2011). Thus, values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ of the freshwater station were higher than those of the inner station. Moreover, whatever the tide

and station, $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values were more enriched during the field trip of April, characterized by high freshwater inputs.

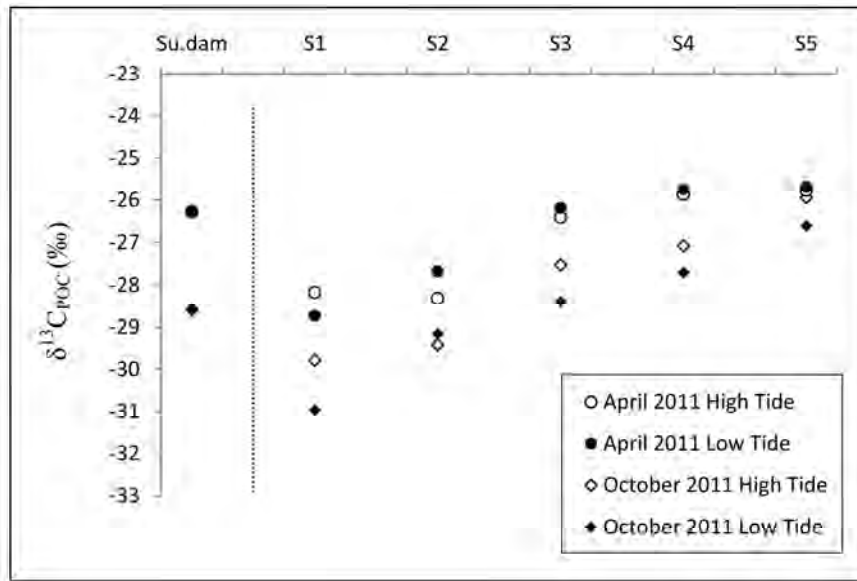


Figure IV.13 - Evolution of $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ for the freshwater station and the 5 stations along the river for both tides and at two periods (April and October).

3.3. Variations of water-air CO₂ fluxes

Mean CO₂ fluxes for the whole system varied between $70 \pm 34 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (January 2012) and $237 \pm 276 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (February 2011) (Figure IV.14A). Regarding the measurements realized during the first type of field trips (September 2010 to October 2011, HT the morning), the maximal mean fluxes occurred during summer, especially during February 2011, with a mean value of $237 \pm 275.9 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. The lowest fluxes were measured at the end of winter (October 2010), with a mean value of $138 \pm 109 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. During the second type of field trip (HT the afternoon), the mean flux values, measured in summer, were 131 ± 98 and $70 \pm 34 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, for December 2011 and January 2012, respectively. Thus, these values were lower than the CO₂ fluxes measured during the summer of the first type of field trip (*e.g.* December 2010, February 2011).

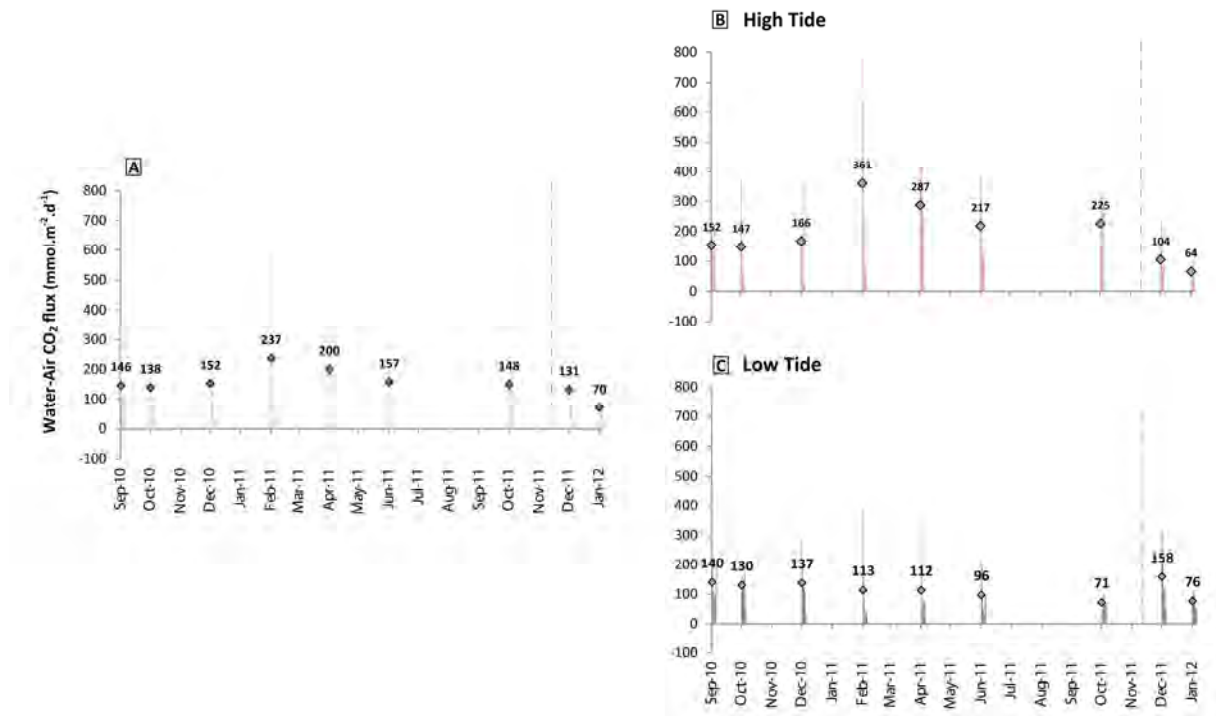


Figure IV.14 - Evolution of water-air CO₂ fluxes at the 5 stations during the studied period. A) mean values obtained from each site and tide, B) and C) values obtained at high and low tide, respectively.

The previous given values are mean values obtained from each site and tide (Figure IV.14A). However, there are some differences between the magnitude of water-air CO₂ fluxes measured at high tide and low tide, and differences in terms of seasonal variability (Figure IV.14B, 14C). For the whole system, mean values ranged between 64 ± 48 and 361 ± 330 mmol.m⁻².d⁻¹ at high tide, and between 71 ± 19 and 158 ± 104 mmol.m⁻².d⁻¹ at low tide (Figure IV.14B, 14C). During the first type of field trips, the CO₂ fluxes were higher at high tide than at low tide whatever the season (*e.g.* 360.9 ± 330 mmol.m⁻².d⁻¹ (HT) vs. 113.2 ± 154.9 mmol.m⁻².d⁻¹ (LT) in February 2011 or 225.2 ± 129.2 mmol.m⁻².d⁻¹ (HT) vs. 71.3 ± 19.4 mmol.m⁻².d⁻¹ (LT) in June 2011). When high tides occurred in the afternoon (second type of field trip), we observed an inverse phenomenon: mean values were slightly lower at high tide than at low tide, *e.g.* 104.3 ± 94.1 vs. 158.4 ± 103.9 mmol.m⁻².d⁻¹. CO₂ fluxes measured during the second type of field trip (Dec.11 and Jan.12), whatever the tide, were of the same order of magnitude

than the CO₂ fluxes measured at low tide during the first type of field trip (Sept.10 to Oct.11) (Figure IV.14C). However, considering values obtained at high tide, CO₂ fluxes from the second type of field trip were lower than those measured during the first type of field trip (Figure IV.14B). For instance, regarding the measurements performed during summer time (December or February), mean values, obtained during the first type of field trip, were three times higher than those obtained during the second type of surveys. Fluxes measured at low tides did not vary with seasons.

Figure IV.15 indicates the spatial variability of CO₂ fluxes within the estuary along the year. From October 2010 to June 2011 (with high tide in the morning), CO₂ fluxes were higher at high tide throughout the salinity gradient. From December 2011 to January 2012 (with high tide in the afternoon) CO₂ fluxes measured at low tide were, most of the time, higher than or equivalent to those measured at high tide. CO₂ fluxes tend to decrease along the salinity gradient (Figure IV.15). Whatever tides or seasons, the highest values were measured at the inner part of the estuary (S₁, S₂), and the lowest, even negative (December 2011), were measured at the outer part (S₅) of the estuary. For the inner station (S₁), CO₂ fluxes ranged from 34.9 ± 22 to $+777 \pm 47$ mmol.m⁻².d⁻¹, whereas they ranged from -13.9 ± 4.9 mmol.m⁻².d⁻¹ to 144 ± 71 mmol.m⁻².d⁻¹ for the outer station (S₅).

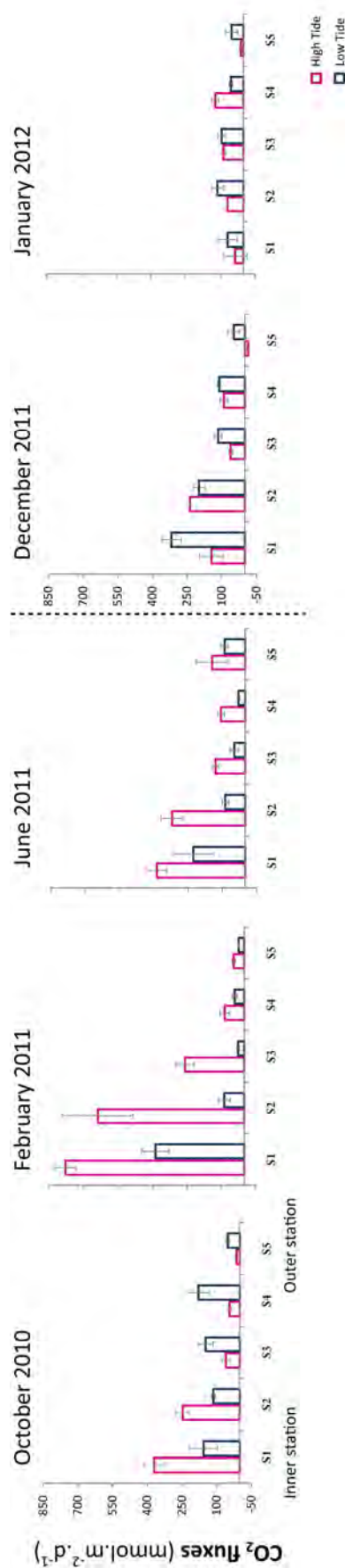


Figure IV.15 - Spatial variability of CO₂ fluxes during the studied year. The dotted line share the figures according to the type of fiel trip realized. From October 2011 to June 2011, measurements were realized for high tide occurring the morning. From December 2011 to January 2012, measurements were realized for high tide occurring the afternoon.

4. Discussion

4.1. Identification of the different organic carbon inputs to the river

The studied river system showed a relatively low freshwater discharge over the year. However during major weather events, notably during tropical storms and cyclones, the flow can be multiplied by more than 50, suggesting putative strong punctual land inputs to the inner estuary (Figure IV.10). According to the description given by Abril and Borges (2004), we have considered that the inner estuary started at the limit of the tidal influence, which is an anti-salt dam in the study site. Most of the year, the system receives potentially low inputs from land but high inputs from coastal waters up to the dam. The salinity values of the inner station evidence the strong influence of marine water up to the dam. $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values (Figure I.13) of the inner station (October 2011 and April 2011) were close to the $\delta^{13}\text{C}$ signature of *Rhizophora* mangrove litter, which represents the main mangrove Genus occurring along the river, *i.e.* -29.8 ± 0.14 to -30.3 ± 0.25 ‰, from leaves and wood, respectively (see chapter 3.II). Only using $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values, it is hard to distinguish organic carbon from different type of higher plants, *i.e.* mangrove vs land (Bouillon et al., 2008b). However, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ values from the freshwater station, upstream of the dam, were more enriched in ^{13}C than those of the inner station. Consequently, it is possible that the organic pool of the inner station was strongly influenced by the mangrove production. Nevertheless, the ^{13}C enrichment of POC along the salinity gradient suggested an increasing contribution of ^{13}C enriched OM, like marine algae or seagrass, to the POC pool, as observed in other studies (Bouillon et al., 2003; Bouillon et al., 2007a). Consequently, we suggest that despite the great mangrove area crossed by the river, its mouth may be under a great marine influence that induced a rapid dilution of the input of mangrove derived organic carbon.

Concerning the seasonal evolution of the organic carbon pool as described by the ^{13}C values, the period with intense rainfall and thus high river flow, were characterized by an

increased contribution of land-derived organic matter, with for instance, more ¹³C enriched POC values throughout the estuary in April 2011 as the water discharge was greater than the other months. Bouillon et al. (2007a) observed an important contribution of C₄ material to intertidal sediments of Tana Estuary, suggesting the possible importance of riverine material.

Chl-a concentrations can give some information on the contribution of phytoplankton to the organic pool. The inner part (S₁, S₂) of the estuary exhibited relatively high chl-a concentrations over the year (Figure IV.12), indicating a higher contribution of phytoplankton in this part of the estuary compared to the mouth, probably as a result of nutrients inputs from the freshwater flow. The seasonal variation of mean chl-a concentrations for the overall system, showed maximal values in February and April. Considering the relatively low total suspended matter concentration for the whole system over the year ($9.0 \pm 3.3 \text{ mg.L}^{-1}$, data not shown), it seems that light is not a limiting factor for primary production. Chl-a concentration maximal mean values could be related to nutrient inputs by greater freshwater discharge during wet season, as showed for others New Caledonian coastal systems (Bujan et al., 2000), and like measured during the 24h tidal range cycling done at the two seasons (see previous chapter).

4.2. Seasonal, spatial and tidal water-air CO₂ fluxes

Along the year, the waters surrounding mangrove act as a source of atmospheric CO₂, suggesting that the water column presents an oversaturation of CO₂ with respect to atmospheric equilibrium (~380 ppm), as shown for others mangrove waters (Borges et al., 2003; Bouillon et al., 2003; Koné and Borges, 2008; Ralison et al., 2008). Mean CO₂ fluxes from the overall system showed low seasonal variations, with maximal efflux during summer and minimal efflux during winter (Figure IV.14). The water column was characterized by a relatively low range of surface temperature (25 to 32°C), but a high salinity range, notably for

the inner stations (Figure IV.2). This point, combined with the freshwater discharge and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$, indicate stronger freshwaters inputs and greater inputs from lands during summer notably for the inner stations. The higher fluxes measured during summer may result, on the one hand, from stronger microbial processes decomposing lands inputs (Guo et al., 2009) during specific events (tropical storm), or on the other hand, from the decomposition of benthic material resuspended because of the shallowness of the water column, especially for the inner part of the estuary (S₁, S₂). Importance of river inputs to the magnitude of CO₂ fluxes can also be evidenced with the measurements done in February, just after *Vania* tropical storm, which affected New Caledonia in late January. Consequently, seasonal evolution of CO₂ fluxes at water-air interface in an estuarine mangrove system may rather result from the decomposition of allochthonous organic matter, than the decomposition of mangrove-derived carbon.

Seasonal fluxes variations were less evident at low tide (*i.e.* from the slack to the beginning of the flood) than at high tide (*i.e.* from the slack to the beginning of the ebb) (Figures IV.14, IV.15). Thus, and surprisingly, CO₂ fluxes were generally higher at high tide during the first type of survey (with high tide in the morning). Indeed, mangrove waters at low tide and during ebb, tend to be enriched in DOC, TALK, DIC and CO₂, notably as a result of groundwater seepage as observed in the previous chapter and in other studies (Biswas et al., 2004; Borges et al., 2003; Kristensen et al., 2008a, 2008b; Ovalle et al., 1990). Thus, we can expect greater fluxes at low tide, because of the enrichment of CO₂ from groundwater, inducing higher gradient of CO₂ between water and air. Thus, only results obtained during the second survey (with high tide in the afternoon) are globally consistent with these observations, which cannot permit to explain higher CO₂ fluxes measured at high tide.

Floating chambers methods are known to create artificial turbulence at the water surface, which could induce greater efflux, notably for low wind speed and for chamber

system without walls entering into the column water (Marino and Howarth, 1993; Matthews et al., 2003; Raymond and Cole, 2001; Vachon et al., 2010). However, the mean wind speeds were generally equivalent or higher during measurements realized at high tide compared to those realized at low tide. We strongly believe that it is unlikely that higher CO₂ fluxes obtained at high tide are due to overestimation resulting from the chamber technique for the following reasons: i) our chamber system owns walls entering the surface water, ii) measurements were realized during moderate wind speeds in an estuarine system where tidal currents create an environment relatively turbulent, iii) the deployment time was short and identical whatever the stations. In addition, some authors found good agreements with this technique (Abril et al., 2005; Borges et al., 2004; Guérin et al., 2007) and indicated that it represents an effective tool to estimate coastal gas flux (Tokoro et al., 2007). In the same way, considering the fluxes measured during the second type of field trips (high tide in the afternoon) (Figure IV.14, IV.15), it appeared (1) that at high tide, efflux were lower than those measured during the first type of field trip, and (2) that the trend of the CO₂ flux magnitude was inverse, *i.e.* higher at low tide than at high tide. These points reinforce the fact that higher CO₂ fluxes at high tide are likely not related to the method used. Regarding the others measured parameters, notably surface water DOC concentrations, we surprisingly measured extremely high concentrations for the overall system at high tide during the first type of field trip (Figure IV.16). During the second type of field trip, we did not measure such high DOC concentrations. We strongly believe that these high concentrations are not related to an handling error or to material failure, because (1) samplings were realized from different experimenters, (2) such trends were found for eight field trips extending from September 2010 to October 2011 (seven presented) when high tides occurred in the morning, (3) conditioning and storing were realized in the same conditions, (4) analyses were realized in the same conditions, (5) analyses replicates were realized to ensure of value.

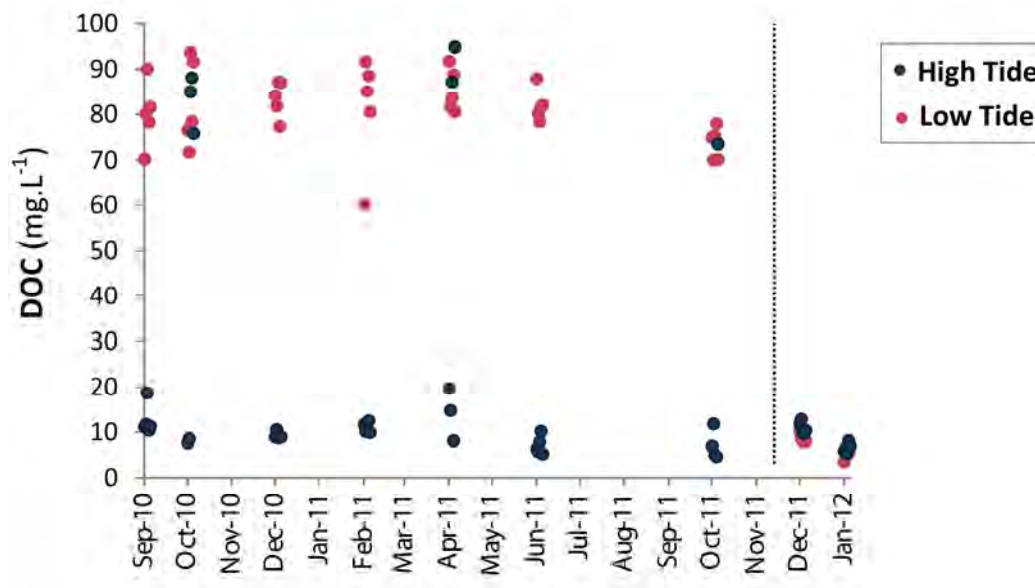


Figure IV.16 - Evolution of DOC concentrations at river surface during the studied period. Blue dots represent concentrations at low tide, and red dots at high tide.

Given the pattern of DOC concentrations within the inner estuary and the occurrence of such concentrations in the freshwater waters upstream of the dam, we suggest that the DOC concentrations are related to allochthonous inputs, upstream of the dam and thus upstream of the mangrove. The source of this DOC is still unidentified. Whatever, during the first type of field trips, greater CO₂ fluxes co-occurred with very high DOC concentration at high tide. If greater CO₂ fluxes are related to the DOC, this could imply that the form of DOC would be very labile and would be quickly mineralized and emitted from the surface water to the atmosphere. However, at the present time, we can only speculate on this point, without any precise idea about the origin of this DOC.

Concerning the general pattern of CO₂ fluxes along the salinity gradient (Figure IV.15), fluxes were higher at the upstream part of the estuary than at the mouth. Fluxes of CO₂ across the air-water interface are governed by the solubility coefficient of CO₂ related to the temperature and salinity, by the air-water gradient of pCO₂, and by the gas transfer velocity. Thus, the flux measured and the parameters, which define them, suggest that the

distribution of water pCO₂ follows the same pattern that others estuaries. The highest pCO₂ values are usually measured at low salinities within inner estuary, notably because of inputs from river enriched with respect to CO₂ related to leaching of mineralization products from soils, and OM degradation within the water column and the benthic compartment (Abril and Borges, 2004; Cai et al., 1999; Frankignoulle et al., 1998; Frankignoulle and Borges, 2001; de la Paz et al., 2007; Zhai et al., 2007). Based on the data obtained from the overall system, we evaluated a CO₂ flux mean value from the waters surrounding the mangrove of 153.2 ± 144 mmol.m⁻².d⁻¹ with a very large range comprised between -13.9 ± 4.9 and 777 ± 47 mmol.m⁻².d⁻¹. If the high CO₂ fluxes measured at high tide, and correlated to high DOC values, are not taken into account, the CO₂ flux mean value drop down to 110 ± 87 mmol.m⁻².d⁻¹, with a range comprised between -13.9 ± 4.9 and 387 ± 61 mmol.m⁻².d⁻¹. The latter estimation is equivalent to or slightly higher than the one of others studies from mangroves at different latitudes (Borges et al., 2003; Bouillon et al., 2007a,b; Koné et Borges, 2008; Kristensen et al., 2008b; Ralison et al., 2007).

Considering CO₂ fluxes along the gradient salinity, mineralization of mangrove OM could represent a major sink of mangrove OM as DIC form. However, the lowest fluxes, measured at the downstream station, suggest that the DIC derived-mangrove may not impact the CO₂ emission from the adjacent coastal waters, as observed in different mangroves (Biswas et al., 2004; Koné and Borges, 2008).

5. Conclusions

Water-Air CO₂ fluxes from estuarine mangrove waters were investigated both spatially and seasonally. The water column along the mangrove estuarine system is net heterotrophic during the whole year, and could represent an atmospheric CO₂ source of 110 ± 87 mmol.m⁻².d⁻¹. ¹³C signatures of POC pool, combined with low freshwater discharge from the river,

suggest a strong contribution of land-derived and mangrove-derived carbon to the estuarine system, especially at the inner stations. The seasonal variation of CO₂ flux magnitude, exhibited higher CO₂ fluxes during summer than winter. However, the higher fluxes measured during summer may be more related to allochthonous inputs with the increase of freshwater discharge, which is even more important during extreme climatic events, like tropical storms. CO₂ fluxes magnitude decreased along the salinity gradient, with higher fluxes from the freshwater side of the estuary, suggesting a dilution of mangrove waters enriched in DIC by lagoon oligotrophic waters. Thus, even if mangrove-derived carbon could be partly exported toward coastal waters as DIC, it could not necessarily impact CO₂ efflux at the river mouth.

If a significant part of mangrove-derived carbon could be emitted toward the atmosphere along its transit within the estuary, it appears that others source of organic carbon may be the cause of the excess CO₂ load, notably during major wheatear events as storms. Nevertheless, the exact contribution of each source to the CO₂ efflux remains to be determined. Further studies will also be necessary to quantify and qualify (DIC, DOC, POC) the export of carbon from mangroves to the lagoon.

Chapitre 5

Synthèse & Perspectives

L'augmentation du CO₂ atmosphérique partiellement imputable à l'homme (IPCC, 2007), et le forçage radiatif induit par ce gaz à effet de serre, a mobilisé la communauté scientifique à approfondir et améliorer les connaissances sur le cycle du carbone à une échelle globale. L'une des approches consiste à quantifier les différents puits et sources de carbone et à comprendre les facteurs de contrôle responsables de la variation de ces flux. Les océans côtiers qui représentent des zones très actives d'un point de vue biogéochimique, sont à l'heure actuelle relativement méconnus. De plus, le bilan CO₂ actuel de l'ensemble des écosystèmes à l'interface côtière fait apparaître le caractère « source » de ces systèmes qui pourrait contrebalancer le caractère « puits » des mers marginales. Cependant, le bilan des premiers est considéré comme incomplet notamment en raison du manque de connaissances sur les écosystèmes côtiers des basses latitudes. Parmi, ces écosystèmes, les mangroves se développent sur près de 75% des littoraux tropicaux et sub-tropicaux. Elles sont connues pour leur capacité de puits de CO₂ atmosphérique et de source de carbone organique et inorganique pour les écosystèmes adjacents. Toutefois, de nombreuses lacunes demeurent quant au devenir de la matière préalablement stockée par le processus de photosynthèse. Ces lacunes concernent les aspects quantitatifs et qualitatifs, et ce, aussi bien au niveau temporel, de l'échelle journalière à annuelle, qu'au niveau spatial de l'échelle inter-site à l'échelle latitudinale, en passant par la variabilité intra-site selon la zonation du système. Les flux de CO₂, à travers le processus de minéralisation de la matière organique, sont une voie potentielle de devenir mais restent largement sous étudiés, et d'avantage encore si l'on considère leur variation *in situ* au niveau du compartiment benthique.

Ce travail de thèse s'est inscrit dans ce contexte global, il a eu pour but d'évaluer et de quantifier la variabilité spatio-temporelle des flux de CO₂ à différentes interfaces d'un écosystème de mangrove. Ces 3 années de doctorat ont permis de mener à bien un gros travail de terrain et d'acquisition de données. Une partie du traitement de données n'a pu être réalisé

du fait de la contrainte temporelle inhérente à la réalisation d'une thèse financée sur allocation du MESRS²⁰. Ces données, non présentées dans ce mémoire, feront partiellement l'objet du travail post-thèse qui débutera prochainement. Ce futur travail, moins contraint par le temps, permettra de disposer du recul souhaitable sur les mesures réalisées pour la nécessaire réflexion que leur interprétation demande. D'un point de vue scientifique, ce travail a permis une réflexion sur le devenir de la matière organique des mangroves, et de rendre partiellement compte en terme quantitatif et qualitatif de la dynamique biogéochimique du carbone d'un écosystème de mangrove. D'un point de vue technique et personnel, ce travail a permis, l'acquisition d'un grand nombre de techniques analytiques et d'échantillonnage, tout autant qu'il a aboutit à de nombreuses questions scientifiques permettant d'envisager de nouvelles perspectives de recherche sous différents angles.

Au cours de cette étude, les flux de CO₂ ont ainsi été évalués, à l'interface sol-air selon des échelles (1) spatiale intra-site selon le profil de zonation des mangroves de NC, et (2) temporelle saisonnière. Tandis que les flux de CO₂ à l'interface eau-air ont été principalement évalués selon des échelles (1) spatiale, selon un gradient de salinité au sein du chenal principal de l'estuaire, et selon un transect amont-aval d'un chenal secondaire dont la dynamique de la colonne d'eau est intimement liée à la mangrove environnante (2) temporelle saisonnière, et (3) tidale.

Les sédiments de mangrove comme source de CO₂ atmosphérique

Les sédiments de la mangrove étudiée, bien que pouvant contenir de grandes quantités de carbone total (jusqu'à 14%) au moins jusqu'à 50 cm de profondeur, et probablement plus en encore au delà, se sont avérés être localement des sources relativement faibles de CO₂ pour l'atmosphère, à travers les mesures de flux diffusifs *in situ*, tout au long de l'année, et ce,

²⁰ Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

même en tenant compte de l'absence potentielle de biofilm (Chapitre III.2, III.3). Cependant, la zonation le long du gradient topographique a mis en évidence des différences, d'une part en termes de magnitude du flux et d'autre part, en termes de capacité de développement du biofilm contribuant au bilan net du flux diffusif à l'interface (Chapitre III.2). L'apport en eau plus ou moins régulier pour des positions intertidales basses et intermédiaire, contrôle partiellement la productivité autochtone du système, qui en retour détermine majoritairement l'apport de matière organique au sédiment, cette dernière représentant le « fuel » des processus microbiens menant à la production de CO₂, qui sera potentiellement émis à la surface du sédiment. Ainsi, les flux diffusifs des tannes nus dont la productivité autochtone est infime comparée à celle des faciès arborescents à *Avicennia* et *Rhizophora*, sont les plus faibles le long du gradient topographique. A productivité égale, ou plus exactement à teneur en carbone organique du sol égale, les différences dans la magnitude de l'efflux entre les faciès arborescents, en faveur des *Avicennia*, seraient liées à « l'efficacité » des processus de minéralisation. Les sédiments de *Rhizophora* sont propices à la sulfato-réduction, tandis que ceux des *Avicennia* peuvent être oxydants. La minéralisation aérobie dans la zone à *Avicennia* pourrait être liée, d'une part, à la position intertidale du faciès, moins soumis aux inondations par les marées, et d'autre part, au système racinaire de l'espèce. La zonation de la mangrove le long du gradient intertidale confère à chacun des faciès des conditions environnementales spécifiques en termes d'humidité, de lumière ou encore de température, et probablement de nutriments. Ainsi, l'ensemble de ces paramètres détermine la capacité de croissance du biofilm, et notamment celle du microphytobenthos. Ce dernier, en retour, peut modifier l'intensité (et potentiellement le sens) du flux diffusif de CO₂ (Chapitre III.2, III.3). Ainsi, comme montrés pour d'autres écosystèmes forestiers, les flux diffusifs de CO₂ des sols de mangroves répondaient aux variations de température et d'humidité, notamment pour les faciès arborescents. Cependant, il est apparu que les conditions favorables à la minéralisation

de la MO (température et humidité idéales), étaient aussi favorables au développement du biofilm à la surface du sédiment, et que le flux mesuré *in situ* pouvait être alors inverse aux tendances attendues (par exemple $Q_{10} < 1$). De plus, les conditions environnementales idéales au développement du biofilm sont fonction du faciès considéré. Si le biofilm peut agir sur la magnitude du flux en fonction des organismes qui le composent, à la fois photoautotrophes et chimioautotrophes, il pourrait aussi agir sur la capacité de diffusion du CO_2 du sol vers l'atmosphère, notamment au travers de la matrice EPS produite par les organismes qui le composent. Ainsi, bien que peu étudié dans les mangroves, le biofilm pourrait représenter un acteur majeur du cycle du carbone dans ces écosystèmes, notamment sous conditions climatiques semi-arides, engendrant des faciès composés d'arbres relativement petits à canopée clairsemée.

En revanche, bien que nécessaires à la réalisation d'un bilan complet, les flux diffusifs, sous-estimeraient le taux d'oxydation total de la matière organique, notamment en système intertidal en raison du va-et-vient des marées, et ce d'autant plus pour des positions intertidales hautes (voir Alongi et al., 2012). Ainsi, une partie de l'oxydation de la matière organique, non comptabilisée par mesure diffusive, serait exportée vers les chenaux, enrichissant leurs eaux en Alcalinité, DIC et CO_2 , qui pourraient être émis *a posteriori* vers l'atmosphère depuis la surface de l'eau des creeks.

La colonne d'eau des mangroves comme source de CO_2 atmosphérique

Les eaux circulant au sein d'un écosystème de mangrove sont sursaturées en CO_2 , c'est-à-dire que qu'elles présentent des valeurs de pression partielle en CO_2 supérieures à la $p\text{CO}_2$ atmosphérique équivalente aujourd'hui à ± 380 ppm (chapitre IV.2). Ces eaux, de par leur caractère hétérotrophique, représentent ainsi une source de CO_2 pour l'atmosphère, et ce

aussi bien pour des chenaux secondaires ($71.2 \pm 39 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, gamme de valeur comprise entre 38 à $186 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) que pour le bras principal de l'estuaire ($110 \pm 87 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) (Chapitre IV.3). La litière des mangroves est une source de carbone organique pour la colonne d'eau (Chapitre IV.3), et représente ainsi un substrat pour les métabolismes hétérotrophes de la colonne d'eau. La production de DIC issue de cette minéralisation, peut être émise *in fine* vers l'atmosphère sous forme de CO_2 . Tout au long de l'année la colonne d'eau émet du CO_2 vers l'atmosphère, en revanche, la variabilité temporelle observée dans ce système de mangrove estuarien, pourrait être attribuée majoritairement à l'apport de matière allochtone terrigène notamment en saison des pluies, suggérant une capacité d'émission relativement constante de CO_2 issue de la dégradation des matières de mangrove tout au long de l'année (Chapitre IV.2, IV.3). Ceci d'autant plus dans des systèmes où les variations saisonnières en termes de température sont relativement peu marquées, où l'apport de litière est considéré comme relativement constant, et dans lesquels l'apport d'eau douce est réduit sur l'année en raison du caractère climatique semi-aride. Il est tout de même nécessaire de noter ici, que la variabilité saisonnière pourrait être plus marquée pour des zones de mangroves situées à des latitudes plus élevées. Le but de cette étude n'était pas d'évaluer ni quantitativement, ni qualitativement, l'impact de la mangrove sur les eaux côtières. En revanche, l'étude de la dynamique biogéochimique de la colonne d'eau pour des stations amont et aval, ainsi que celle de long du gradient de salinité (Chapitre IV.2, IV.3), suggère un impact plus faible qu'attendu de la mangrove sur la colonne d'eau. Au regard du zoom sur le chenal secondaire, il est apparu un rôle clair de la mangrove sur la qualité de la colonne d'eau, suggérant un apport consistant des eaux interstitielles vers le chenal. Ainsi, si la variabilité temporelle saisonnière dans ce système estuarien peut être considérée comme faible, l'étude de la variabilité spatiale a mis en évidence le besoin de prendre en compte (1) le type de système hydrologique considéré (2) les variations intra-sites, dans la réalisation d'un bilan global.

Réflexions générales et Perspectives de recherches

Au cours de ce travail, la dynamique spatio-temporelle des flux diffusifs de CO₂ a été évaluée. Ce travail ne représente cependant qu'une première étape basée sur l'étude partielle des transferts de matière sous forme de CO₂ entre les compartiments eau-atmosphère d'une part, et sédiment-atmosphère d'autre part. Dans les prochains mois, une première évaluation des transferts de matière et des stocks (DOC, POC, DIC) au sein du système estuarien pourra partiellement être réalisée. La partie stock a été abordée au sein de ce travail, en ce qui concerne le compartiment sédimentaire et le compartiment végétal, sans être présentée dans ce mémoire. Mais, ce travail est à compléter avec une estimation de l'ensemble des transferts, notamment ceux entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau, au sein des faciès forestiers et en lien avec le mouvement tidal.

Les mesures *in situ* ont l'avantage de fournir des informations sur ce qui se passe en terme quantitatif dans le milieu, cependant elles ne permettent pas d'estimer la contribution de chaque acteur au sein de la mesure effectuée. Les flux diffusifs mesurés représentent le métabolisme de surface d'un ensemble d'acteurs dont il conviendra de partitionner les rôles. Les questions sont nombreuses : quelle est la part de l'efflux mesuré *in situ* liée à la minéralisation de la matière organique ? Quelle est le rôle du biofilm en tant qu'assimilateur et producteur de carbone ? Quelle quantité de carbone fixe/relargue les chimioautotrophes, et les photoautotrophes ? Est-ce que la production d'une matrice EPS favorise la séquestration de CO₂ dans les sols de mangrove, qui pourrait ainsi être exporté préférentiellement par les marées au lieu d'être diffusé localement dans l'atmosphère ? Quelle est la part de l'efflux liée à la respiration racinaire ? Ce dernier point a été abordé au cours de ce travail de thèse par la mise en place de trench plots en faciès à *Avicennia* et *Rhizophora*. Ce protocole, utilisé en système forestier, demande de connaître la colonisation par les mycorhizes : champignons symbiotiques de la grande majorité des plantes terrestres. Enfin, la contribution des

pneumatophores, qui constituent des structures racinaires, étaient inclus dans les mesures de flux nets, mais non isolée.

Des études sont disponibles sur le taux d'oxydation totale de la matière organique dans les sédiments de mangrove, cependant elles ne reflètent que partiellement les conditions *in situ*, il sera ainsi nécessaire de quantifier la part de CO₂ qui est susceptible d'être émise par diffusion et celle qui sera exportée du système de la colonne sédimentaire par les marées. En fonction de leur position le long du gradient intertidal, les sédiments de mangrove sont plus ou moins inondés et ce plus ou moins fréquemment. L'évaluation de diffusion de DIC depuis les sédiments vers la colonne d'eau, puis vers l'atmosphère est nécessaire pour améliorer le devenir du carbone produit et ce, en tenant compte des spécificités *in situ* de chaque faciès.

D'une manière générale, les flux diffusifs tiennent rarement compte de la respiration de la macrofaune. Cependant dans les mangroves, des densités importantes de macrofaune de type crabes et mollusques peuvent être rencontrées. Cette faune, souvent présente en grande densité, et potentiellement consommatrice de matière organique issues des palétuviers, pourrait, à ce titre, jouer un rôle significatif en tant que puits de carbone organique issu de matières de mangrove, mais une quantification manque à l'heure actuelle. Enfin, les zones de tannes peuvent présenter des salinités, qui, bien que trop importantes pour que le milieu soit colonisé par des espèces de mangroves, peuvent permettre la colonisation par des halophytes de types salicornes (*Sarcocornia*, en Nouvelle-Calédonie) qui pourraient jouer un rôle important dans le cycle de la matière de ces systèmes, notamment en « recyclant » partiellement le CO₂ produit par la dégradation de la matière organique des mangroves. La compréhension des mécanismes actifs sur les zones de tannes reste à faire.

Découpler le rôle de chaque acteur contribuant au bilan de cet écosystème permettrait de quantifier la part liée à chacun, et ce, afin de comprendre et potentiellement pouvoir

estimer leur réponse aux changements environnementaux, qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique. Cependant, ceci ne permet pas d'avoir une vision et quantification globale du système. Pour mener à bien une telle approche, il est nécessaire d'utiliser des outils qui intègrent des échelles spatiales plus importantes, et qui permettent un suivi temporel à haute fréquence. C'est pour cette raison qu'en Janvier 2012, nous avons installé un système d'Eddy-Covariance dans un faciès de mangrove à *Avicennia marina*, de façon à étudier les flux de CO₂ entrants et sortants du système. En revanche, considérant, la dynamique tidale, il sera nécessaire de coupler à ce système une évaluation des transferts de matière bilatéraux entre la colonne d'eau et les sédiments. Il existe donc de nombreuses perspectives de suite à donner à ce travail de thèse. Plusieurs voies ont été évoquées, certaines sont d'ors et déjà initiées sur les chantiers néo-calédoniens, et beaucoup restent à mettre en œuvre.

References

- Abril, G., Hetcher, H., Borges, A.V., Frankignoulle, M., 2000. Excess atmospheric carbon dioxide transported by rivers into the Scheldt estuary. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences – Série IIA – Earth and Planetary Science* 300, 761-768.
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabéçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 241-262.
- Abril, G., Borges, A.V., 2004. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. pp. 187-207. In Tremblay, A., Varfalvy, L., Roehm, C., Garneau, M., (Eds) *Greenhouse Gas Emissions: fluxes and processes, Hydroelectric reservoirs and natural environments. Environmental Science Series*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York. pp. 730.
- Abril, G., Richard, S., Guérin, F., 2006. In situ measurements of dissolved gases (CO₂ and CH₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator. *Science of the Total Environment* 354, 246-251.
- Alongi, D.M., 1994. Zonation and seasonality of benthic primary production and community respiration in tropical mangrove forests. *Oecologia* 98, 320-327.
- Alongi, D.M., Ayukai, T., Brunskill, G.J., Clough, B.F., Wolanski, E., 1998. Sources, sinks and export of organic carbon through a tropical, semi-enclosed delta (Hinchinbrook channel, Australia). *Mangroves and Salt Marshes* 2, 237-242.
- Alongi, D.M., Tirendi, F., Dixon, P., Trott, L.A., Brunskill, G.J., 1999. Mineralization of organic matter in intertidal sediments of a tropical semi-enclosed delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 451-467.
- Alongi, D.M., Tirendi, F., Clough, B.F., 2000. Below-ground decomposition of organic matter in forests of the mangroves *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. *Aquatic Botany* 68, 97-122.
- Alongi, D.M., Wattayakorn, G., Pfitzner, J., Tirendi, F., Zagorkis, I., Brunskill, G.J., Davidson, A., Clough, B.F., 2001. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. *Marine Geology* 179, 85-103.
- Alongi, D.M., 2002. Present state and future of the world's mangrove forests. *Environmental Conservation* 29, 331-349.
- Alongi, D.M., Sasekumar, A., Chong, V.C., Pfitzner, J., Trott, L.A., Tirendi, F., Dixon, P., Brunskill, G.J., 2004. Sediment accumulation and organic material fluxes in a managed mangrove ecosystem: estimates of land-ocean-atmosphere exchange in peninsular Malaysia. *Marine Geology* 208, 383-402.
- Alongi, D., Pfitzner, J., Trott, L.A., Tirendi, F., Dixon, P., Klumpp, D.W., 2005. Rapid sediment accumulation and microbial mineralization in forests of the mangrove *Kandelia candel* in the Jiulongjiang estuary, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 63, 605-618.
- Alongi, D.M., 2009. *The Energetics of Mangrove Forests*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 216.

- Alongi, D.M., de Carvalho, N.A., Amaral, A.L., da Costa, A., Trott, L., Tirendi, F., 2012. Uncoupled surface and below-ground soil respiration in mangroves: implications for estimates of dissolved inorganic export. *Biogeochemistry* 109, 151-162.
- Amorocho, J., DeVries, J.J., 1980. A new evaluation of the wind stress coefficient over water surfaces. *Journal of Geophysical Research* 85, 433-442.
- Ayukai, T., Miller, D., Wolanski, E., Spagnol, S., 1998. Fluxes of nutrients and dissolved and particulate organic carbon in two mangrove creeks in northeastern Australia. *Mangroves and Salt Marshes* 2, 223-230.
- Balogh, J., Pintér, K., Fóti, Sz., Cserhalmi, D., Papp, M., Nagy, Z., 2011. Dependence of soil respiration on soil moisture, clay content, soil organic matter, and CO₂ uptake in dry grasslands. *Soil Biology & Biochemistry* 43, 1006-1013.
- Beer, C., Reichstein, M., Tomelleri, E., Ciais, P., Jung, M., Carvalhais, N., Rödenbeck, C., Altaf Arain, M., Baldocchi, D., Bonan, G.B., Bondeau, A., Cescatti, A., Lasslop, G., Lindroth, A., Lomas, M., Luyssaert, S., Margolis, H., Oleson, K.W., Rouspard, O.E., Veenendaal, E., Viovy, N., Williams, C., Woodward, F.I., Papale, D., 2010. Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with climate. *Science* 329, 834-838.
- Benner R., Weliky K., Hedges., J. I., 1990. Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54, 1991-2001.
- Berner, R. A., Lasaga, A. C., Garrels, R. M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* 283, 641-683.
- Berner, R.A., 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology Palaeoecology* 75, 97-122.
- Biswas, H., Mukhopadhyay, S.K., De T.K., Sen, S., Jana, TK., 2004. Biogenic control on the air-water carbon dioxide exchange in the Sundarbans mangrove environment, Northeast coast of Bay of Bengal, India. *Limnology and Oceanography* 49, 95-101.
- Boone, R.D., Nadelhoffer, K.J., Canary, J.D., Kaye, J.P., 1998. Roots exert a strong influence on the temperature sensitivity of soil respiration. *Nature* 396, 570-572.
- Borges, A.V., Djenidi, S., Lacroix, G., Théate, J., Delille, B., Frankignoulle, M., 2003. Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters. *Geophysical Research Letters* 30, 1558.
- Borges, A.V., Delille, B., Schiettecatte, L.S., Gazeau, F., Abril, G., Frankignoulle, M; 2004a. Gas transfer velocities of CO₂ in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt and Thames). *Limnology and Oceanography* 49, 1630-1641.
- Borges, A.V., Vanderborght, J.P., Schiettecatte, L.S., Gazeau, F., Ferron-Smith, S., Delille, B., Frankignoulle, M., 2004b. Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (The Scheldt). *Estuaries* 27, 593-603.
- Borges, A.V., 2005. Do we have enough pieces of the Jigsaw to integrate fluxes in the coastal ocean? *Estuaries* 28, 3-27.

- Borges, A.V., Delille, B., Frankignoulle, M., 2005. Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: diversity of ecosystems counts. *Geophysical Research Letters* 32.
- Borges, A.V., Schiettecatte, L.S., Abril, G., Delille, B., Gazeau, F., 2006. Carbon dioxide in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 70, 375-387.
- Borges A.V., 2011 Present day carbon dioxide fluxes in the coastal ocean and possible feedbacks under global change. Chapter 3, pp. 47-77. In Duarte, P., Santana-Casiano, J.M. (Eds) *Oceans and the atmospheric carbon content*,
- Borges, A.V., Abril, G., 2012. Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries. In: Wolanski E and McLusky DS (Eds.) *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Vol 5, pp. 119–161. Waltham: Academic Press.
- Boto, K.G., Wellington, J.T., 1983. Phosphorus and nitrogen nutritional status of a northern Australian mangrove forest. *Marine Ecology Progress Series* 11, 63-69.
- Boto, G.B., Wellington, J.T., 1988. Seasonal variations in concentrations and fluxes of dissolved organic and inorganic materials in a tropical, tidally-dominated mangrove waterway. *Marine Ecology Progress Series* 50, 151-160.
- Bouillon, S., Koedam, N., Raman, A.V., Dehairs, F., 2002. Primary producers sustaining macro-invertebrate communities in intertidal mangrove forests. *Oecologia* 130, 441-448.
- Bouillon, S., Frankignoulle, M., Dehairs, F., Velimirov, B., Eiler, A., Abril, G., Etcheber, H., Borges, A.V., 2003. Inorganic and organic carbon biogeochemistry in the Gautami Godavari estuary (Andhra Pradesh, India) during pre-monsoon: the local impact of extensive mangrove forests. *Global Biogeochemical Cycles* 17, GB1114.
- Bouillon, S., Moens, T., Dehairs, F., 2004a. Carbon sources supporting benthic mineralization in mangrove and adjacent seagrass sediments (Gazi Bay, Kenya). *Biogeosciences* 1, 71-78.
- Bouillon, S., Moens, T., Overmeer, I., Koedam, N., Dehairs, F., 2004b. Resource utilization patterns of epifauna from mangrove forests with contrasting inputs of local versus imported organic matter. *Marine Ecology Progress Series* 278, 77-88.
- Bouillon, S., Dehairs, F., Schiettecatte, L.-S., Borges, A.V., 2007a. Biogeochemistry of the Tana estuary and delta (northern Kenya). *Limnology and Oceanography* 52, 45-59.
- Bouillon, S., Dehairs, F., Velimirov, B., Abril, G., Borges, A.V., 2007b. Dynamics of organic and inorganic carbon accross contiguous mangrove and seagrass systems (Gazi Bay, Kenya). *Journal of Geophysical Research* 112, G02018.
- Bouillon, S., Middelburg, J.J., Dehairs, F., Borges, A.V., Abril, G., Flindt, M.R., Ulomi, S., Kristensen, E., 2007c. Importance of intertidal soil processes and porewater exchange of the water column biogeochemistry in a Pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosciences* 4, 311-322.
- Bouillon, S., Borges, A.V., Castaneda-Moya, E., Diele, K., Dittmar, T., Duke, N.C., Kristensen, E., Lee, S.Y., Marchand, C., Middelburg, J.J., Rivera-Monroy, V.H., Smith III, T.J., Twilley, R.R., 2008a. Mangrove production and carbon sinks: a revision of global budget estimates. *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB2013.

- Bouillon, S., Connolly, R.M., Lee, S.Y. 2008b. Organic matter exchange and cycling in mangrove. *Journal of Sea Research* 59, 44-58.
- Bridgman, S.D., Richardson, C.J., 1992. Mechanisms controlling soil respiration (CO₂ and CH₄) in Southern peatlands. *Soil Biology & Biochemistry* 24, 1089-1099.
- Broecker, W.S., 1991. The great ocean conveyor. *Oceanography* 4, 79-89.
- Bujan, S., Grenz, C., Fichez, R., Douillet, P., 2000. Evolution saisonnière du cycle biogéochimique dans le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. Application d'un modèle compartimental. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 3, Sciences de la Vie* 323, 225-233.
- Bunt, J.S., 1996. Mangrove zonation: an examination of data from seventeen riverine estuaries in tropical Australia. *Annals of Botany* 78, 333-341.
- Bunt, J.S., Bunt, E.D., 1999. Complexity and variety of zonal pattern in the mangroves of the Hinchinbrook area, Northeastern Australia. *Mangroves and Salt Marshes* 3, 165-176.
- Bunt, J.S., Stieglitz, T., 1999. Indicators of mangrove zonation: the Normanby river, N.E. Australia. *Mangroves and Salt Marshes* 3, 177-184.
- Cahoon, D.R., Lynch, J.C., 1997. Vertical accretion and shallow subsidence in a mangrove forest of southwestern Florida, U.S.A. *Mangroves and Salt Marshes* 1, 173-186.
- Cahoon, D.R., Hensel, P.F., 2006. High-resolution assessment of mangrove responses to sea level-rise: a review. In *Proceedings of the symposium on mangrove responses to relative sea level rise and other climate change effects*. Cairns, Australia. The Society of wetland scientists 27th International Conference, Cairns, Australia, pp. 9-17.
- Cai, W.J., Wang, Y., 1998. The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha rivers, Georgia. *Limnology and Oceanography* 43, 657-668.
- Cai, W.J., Pomeroy, L.R., Moran, M.A., Wang, Y., 1999. Oxygen and carbon dioxide mass balance for the estuarine-intertidal marsh complex of five rivers in the southeastern U.S. *Limnology and Oceanography* 44, 639-649.
- Cai, W.J., 2011. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration? *Annual Review of Marine Science* 3, 123-145.
- Canfield, D.E., Kristensen, E., Thamdrup, B., 2005. *Aquatic Geomicrobiology*. Elsevier, Amsterdam. 48, 1-599.
- Carini, S., Weston, N., Hopkinson, C., Tucker, J., Giblin, A., Vallino, J., 1996. Gas exchange rates in the Parker River estuary, Massachusetts. *Biological Bulletin* 191, 333-334.
- Christensen, B.O., 1978. Biomass and primary production of *Rhizophora apiculata* bl. in a mangrove in Southern Thailand. *Aquatic Botany* 4, 43-52.
- Clark, J.F., Shlosser, P., Simpson, H.J., Stute, R., Wanninkhof, R., Ho, D.T., 1995. Relationship between gas transfer velocities and wind speeds in the tidal Hudson River determined by the dual tracer technique, pp. 175-800. In B.Jähne and E.Monahan (Eds.) *Air-Water Gas Transfer*. Aeon Verlag, Hanau.

- Clough, B.F., Scott, K; 1989. Allometric relationships for estimating above-ground biomass in six mangrove species. *Forest Ecology and Management* 27, 117-127.
- Clough, B.F., 1998. Mangrove forest productivity and biomass accumulation in Hinchinbrook channel, Australia. *Mangroves and Salt Marshes* 2, 191-198.
- Clough, B.F., Tan, D.T., Buu, D.C., Phuong, D.X., 1999 Mangrove forest structure and growth. In: *Mixed Shrimp Farming-Mangrove Forestry Models in the Mekong Delta*, Termination Report, Part B: Technical Appendices, ed. B. Clough. Australian Centre for International Agricultural Research, Canberra, Australia, pp.235–251.
- Chen, C.T.A., Borges, A.V., 2009. Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂. *Deep-Sea Research II* 56, 578-590.
- Chen, G.C., Tam, N.F.Y., Ye, Y., 2010. Summer fluxes of atmospheric greenhouse gases N₂O, CH₄ and CO₂ from mangrove soil in South China. *Science of Total Environment* 408, 2761-2767.
- Chimner, R.A. and Cooper, D.J., 2003. Influence of water table levels on CO₂ emissions in a Colorado subalpine fen: an *in situ* microcosm study. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 345-351.
- Chimner, R.A., 2004. Soil respiration rates of tropical peatlands in Micronesia and Hawaii. *Wetlands* 24, 51-56.
- Chmura, G.L., Anisfeld, S.C., Cahoon, D.R., Lynch, J.C., 2003. Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils. *Global Biogeochemical Cycles* 17, 1111.
- Coantic M., 1986. A model of gas transfer across air-water interfaces with capillary waves. *Journal of Geophysical Research* 91, 3925-3943.
- Coelho, H., Vieira, S., Serôdio, J., 2009. Effects on dessication on the photosynthetic activity of intertidal microphytobenthos biofilm as studied by optical method. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 381, 98-104.
- Cole J. J., Caraco, N.F., 2001. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine and Freshwater Research* 52, 101-110.
- Constanza, R., d'Arga, R., de Groot, R., Farber, S., Grasso, M.; Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., O'Neil, R.V., Paruelo, J., Raskin, R.G.; Sutton, P., van den Belt, M., 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Ecological Economics* 25, 3-15
- Constanza, R., Pérez-Maqueo, O., Luisa Martinez, M., Sutton, P., Anderson, S.J., Mulder, K., 2008. The value of coastal wetlands for hurricane protection. *Ambio* 37, 241-248.
- Corredor, J.E., Morell, J.M., 1994. Nitrate depuration of secondary sewage effluents in mangrove sediments. *Estuaries* 17, 295-300.
- Cunningham, A., Sharp, R., Hiebert, R., James, G., 2003. Sursurface biofilm barriers for the containment and remediation of contaminated groundwater. *Bioremediation Journal* 7, 151-164.

- Dahdouh-Guebas, F., Jayatisse, L. P., Di Nitto, D., Bosire, J. O., Lo Seen, D. and Koedam, N. 2005. How effective were mangroves as a defense against the recent tsunami? *Current Biology* 15, 443-447.
- Davidson, E.A., Verchot, L.V., Henrique Cattânio, J., Ackerman, I.L., Carvalho, J.E.M., 2000. Effects on soil water content on soil respiration in forests and cattle pastures of eastern Amazonia. *Biogeochemistry* 48, 53-69.
- Davidson, E.A., and Janssens, I.A., 2006. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* 440, 165-173.
- Deacon, E.L., 1977. Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus* 29, 363-374.
- Deborde, J., 2007. Processus biogéochimiques des zones intertidales des systèmes lagunaires: le Bassin d'Arcachon (SW, France). Thèse de Doctorat, Bordeaux I.
- Decho, A.W., 2000. Microbial biofilm in intertidal systems : an overview . *Continental Shelf Research* 20, 1257-1273.
- Dehairs, F., Rao, R.G., Mohan, P.C., Raman, A.V., Marguillier, S., Hellings, L., 2000. Tracing mangrove carbon in suspended matter and aquatic fauna of the Gautami-Godavari Delta, Bay of Bengal (India). *Hydrobiologia* 431, 225-241.
- Dickson, A.G., Millero, F.J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 34, 1733-1743.
- Dittmar, T., Lara, R.J., Kattner, G., 2001. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. *Marine Chemistry* 73, 253-271.
- Dittmar, T., Lara, R.J., 2001. Driving forces behind nutrient and organic matter dynamics in a mangrove tidal creek in north Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 52, 249-259.
- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G., Lara, R.J., 2006. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles* 20, GB1012.
- Dixon, R.K., Brown, S., Houghton, R.A., Solomon, A.M., Trexler, M.C., Wisniewski, J., 1994. Carbon pools and flux of global forest ecosystems. *Science* 263, 185-190.
- Dixon, R.K., Krankina, N.O., 1995. Can the terrestrial biosphere be managed to conserve and sequester carbon? In *Carbon Sequestration in the Biosphere: Processes and Products*, Nato ASI Series. Series I, Global Environmental Change, M. A. Beran (Eds), 33, 153-179, Springer-Verlag, New York.
- DOE, 1994. Handbook of methods for the analysis of various parameters of the carbon dioxide system in sea water: version 2, A.G. Dickson, C. Goyet (Eds). ORNL/CDIAC-74.
- Donato, D.C., Kauffman, J.B., Murdiyarso, D., Kurnianto, S., Stidham, M., Kanninen, M., 2011. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. *Nature Geoscience* 4, 293-297.
- Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annual Review of Marine Science* 1, 169-192.

- Du, G., Son, M., Yun, M., An, S., Chung, I.K., 2009. Microphytobenthic biomass and species composition in intertidal flats of the Nakdong River estuary, Korea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 82, 663-672.
- Duke, N.C., 1992. Coastal and Estuarine studies: Tropical Mangrove Ecosystems. In: A.I., Robertson and D.M., Alongi (Eds.), American Geophysical Union, Washington DC., USA, pp. 63-100.
- Duke, N.C., Ball, M.C., Ellison, J.C., 1998. Factors Influencing Biodiversity and Distributional Gradients in Mangroves. *Global Ecology and Biogeography* 7, 27-47.
- Duke, N.C., Meyneck, J.O., Dittmann, S., Ellison, A.M., Anger, K., Berger, U., Cannicci, S., Diele, K., Ewel, K.C., Field, C.D., Koedam, N., Lee, S.Y., Marchand, C., Nordhaus, I., Dahdouh-Guebas, F., 2007. A world without mangroves? *Science* 317, 41-42.
- Duke, N.C. 2010. Overlap of eastern and western mangroves in the South-western Pacific: hybridization of all three *Rhizophora* (*Rhizophoraceae*) combinations in New Caledonia. *Blumea-Biodiversity, Evolution and Biogeography of Plants* 55, 171-188.
- Ellison, J.C., 1998. Impacts of sediment burial on mangroves. *Marine Pollution Bulletin* 37, 420-426.
- Ellison, A.M., Farnsworth, E.J., Merkt, R.E., 1999. Origins of mangrove ecosystems and the mangrove biodiversity anomaly. *Global Ecology and Biogeography* 8, 95-115.
- Ellison, A.M., Mukherjee, B.B., Karim, A., 2000. Testing patterns of zonation in mangroves: scale dependence and environmental correlates in the Sundarbans of Bangladesh. *Journal of Ecology* 88, 813-824.
- Eong, O.J., 1993. Mangroves - A carbon source and sink. *Chemosphere* 27, 1097-1107.
- Epron, D., Farque, L., Lucot, É., Badot, P.M., 1999a. Soil CO₂ efflux in a beech forest: the contribution of root respiration. *Annals of Forest Science* 56, 289-295.
- Epron, D., Farque, L., Lucot, É., Badot, P.M., 1999b. Soil CO₂ efflux in a beech forest: dependence on soil temperature and soil water content. *Annals of Forest Science* 56, 221-226.
- Fang, C., and Moncrieff, J.B., 2001. The dependence of soil CO₂ efflux on temperature. *Soil Biology & Biochemistry* 33, 155-165.
- FAO, 2003. Status and trends in mangrove area extent worldwide. By Wilkie, M.L. and Fortuna, S. Forest Resources Assessment Working Paper, 63. Forest Resources Division. FAO, Rome, Italy. (Unpublished)
- FAO, 2007. The world's mangroves 1980-2005. FAO Forest Paper 153, Rome, Italy, pp.89.
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Takahashi, T., Wanninkhof, R., 2001. Uptake and storage of carbon dioxide in the ocean: the global CO₂ survey. *Oceanography* 14, 18-32.
- Fernandez, J.M., Ouillon, S., Chevillon, C., Douillet, P., Fichez, R., Le Gendre, R., 2006. A combined modelling and geochemical study of the fate of terrigenous inputs from mixed natural and mining sources in a coral reef lagoon (New Caledonia). *Marine Pollution Bulletin* 52, 320-331.
- Fichez, R., Chifflet, S., Douillet, P., Gérard, P., Gutierrez, F., Jouon, A., Ouillon, S., Grenz, C., 2010. Biogeochemical typology and temporal variability of lagoon waters in a coral reef ecosystem

- subject to terrigenous and anthropogenic inputs (New-Caledonia). *Marine Pollution Bulletin* 61, 309-322.
- Field, C.D., 1984. Ions in mangroves. In *Physiology and management of mangroves*. H.J. Teas (Ed.) Chapter 5, 43-48.
- Field, C.B., Behrenfeld, M.J., Randerson, J.T., Falkowski, P., 1998. Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *Science* 281, 237-240.
- Frankignoulle, M., 1988. Field measurements of air-sea CO₂ exchange. *Limnology and Oceanography* 33, 313-322.
- Frankignoulle, M., Bourge, I., Wollast, R., 1996. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (The Scheldt). *Limnology and Oceanography* 41, 365-369.
- Frankignoulle, M., Abril, G., Borges, A., Bourge, I., Canon, C., Delille, B., Libert, E., Théate, J.M., 1998. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science* 282, 434-436.
- Frankignoulle, M., Borges A.V., 2001. Direct and indirect pCO₂ measurements in a wide range of pCO₂ and salinity values (The Scheldt estuary). *Aquatic Geochemistry* 7, 267-273.
- Frankignoulle, M., Borges A.V., Biondo, R., 2001. A new design of equilibrator to monitor carbon dioxide in highly dynamics and turbid environments. *Water Research* 35, 1344-1347.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic-matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic - suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- Fromard, F., Puig, H., Mougin, E., Marty, G., Betoulle, J.L., Cadamuro, L., 1998. Structure, above-ground biomass and dynamics of mangrove ecosystems: new data from French Guiana. *Oecologia* 115, 39-53.
- Garrigue, C., Clavier, J., Boucher, G., Gérard, P., Menou, J.L., 1992. Flux d'oxygène et de gaz carbonique à l'interface eau-sédiment dans le lagon sud-ouest de Nouvelle Calédonie : méthode et recueil des données = Oxygen and dioxide carbon fluxes at the water-sediment interface in the South West lagoon of New Caledonia : methods and raw data Nouméa : ORSTOM, (Sciences de la Mer. Biologie Marine. Rapports Scientifiques et Techniques 62), pp.21.
- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M., Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematic* 29, 405-434.
- Giarrizzo, T., Schwamborn, R., Saint-Paul, U., 2011. Utilization of carbon sources in a northern Brazilian mangrove ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 95, 447-457.
- Gilman, E.L., Ellison, J., Duke, N.C., Field, C., 2008. Threats to mangroves from climate change and adaptation options : a review. *Aquatic Botany* 89, 237-250.
- Giri, C., Ochieng, E., Tieszen, L.L., Zhu, Z., Singh, A., Loveland, T., Masek, J., Duke, N., 2011. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Global Ecology and Biogeography* 20, 154-159.

- Gong, W-K., Ong, J.E., 1990. Plant biomass and nutrient flux in a managed mangrove forest in Malaysia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 31, 519-530.
- de Granville, J.J., 1974. Aperçu sur la structure des pneumatophores de deux espèces des sols hydromorphes en Guyane. *Cahiers de l'Orstom*, BD 23, 3-22.
- Gribsholt B., Kristensen E., 2002. Effects of bioturbation and plant roots on saltmarsh bioturbation: a mesocosm study. *Marine Ecology Progress Series* 241, 71–87
- Gribsholt, R., Kostka, J.E., Kristensen, E., 2003. Impact of fiddler crabs and plant roots on sediment biogeochemistry in a Georgia saltmarsh. *Marine Ecology Progress Series* 259, 237-251.
- Guérin, F., Abril, G., Serça, D., Delon, C., Richard, S., Delmas, R., Tremblay, A., Varfalvy, L., 2007. Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems* 66, 161-172.
- Guo, X., Dai, M., Zhai, W., Cai, W.J., Chen, B., 2009. CO₂ flux and seasonal variability in a large subtropical estuarine system, the Pearl River Estuary, China. *Journal of Geophysical Research* 114, G03013.
- Hanson, P.J., Edwards, N.T., Garten, C.T., Andrews, J.A., 2000. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: a review of methods and observations. *Biogeochemistry* 48, 115-146.
- Hedges, J.I., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry* 39, 67-93.
- Hesse, P.R., 1961. Some differences between the soils of *Rhizophora* and *Avicennia* mangrove swamp in Sierra Leone. *Plant and Soil* 14, 335-346.
- Van't Hoff, J.H., 1898. *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry. Part I. Chemical Dynamics* (translated by R.A.Lehfeldt). Edward Arnold, London.
- Holguin, G., Vazquez, P., Bashan, Y., 2001. The role of sediment microorganisms in the productivity, conservation and rehabilitation of mangrove ecosystem: an overview. *Biology and fertility of soils* 33, 265-278.
- Hossain, M., Othman, S., Bujang, J.S., Kusnan, M., 2008. Net primary productivity of *Bruguiera parviflora* (Wight and Arn.) dominated mangrove forest at Kuala Selangor, Malaysia. *Forest Ecology and Management* 255, 179-182.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 2007. *Fourth Assessment Report: Synthesis Report*. Geneva, Switzerland.
- Jähne, B., Huber, W., Dutzi, A., Wais, T., Ilmberger, J., 1984. Wind / wave tunnel experiment on the Schmidt number and wave field dependence of air / water exchange, in: *Gas transfer at water surfaces*, edited by: Brutsaert, W. and Jirka, G. H., Reidel (Eds.), Dordrecht, pp.303–310.
- Jähne, B., Munnich, K.O., Bosinger, R., Dutzi, A., Huber, W., Libner, P., 1987. On parameters influencing air-water exchange. *Journal of Geophysical Research* 92, 1937-1949.
- Janssens, I.A., Lankreijer, H., Matteucci, G., Kowalski, A.S., Buchmann, N., Epron, D., Pilegaard, K., Kutsch, W., Longdoz, B., Grünwald, T., Montagnani, L., Dore, S., Rebmann, C., Moors, E.J.,

- Grelle, A., Rannik, Ü., Morgenstern, K., Oltchev, S., Clement, R., Guðmundsson, J., Minerbi, S., Berbigier, O., Ibrom, A., Moncrieff, J., Aubert, M., Bernhofer, C., Jensen, N.O., Vesala, T., Granier, A., Schulze, E.D., Lindroth, A., Dolman, A.J., Jarvis, P.G., Ceulemans, R., Valentini, R., 2001. Productivity overshadows temperature in determining soil and ecosystem respiration across European forests. *Global Change Biology* 7, 269-278.
- Janssens, I.A., Pilegaard, K., 2003. Large seasonal changes in Q_{10} of soil respiration in a beech forest. *Global Change Biology* 9, 911-918.
- Jassal, R.S., Black, T.A., Drewitt, G.B., Novak, M.D., Gaumont-Guay, D., Nesic, Z., 2004. A model of the production and transport of CO_2 in soil: predicting soil CO_2 concentrations and CO_2 efflux from a forest floor. *Agricultural and Forest Meteorology* 124, 219-236.
- Jassal, R., Black, A., Novak, M., Morgenstern, K., Nesic, Z., Gaumont-Guay, D., 2005. Relationship between soil CO_2 concentrations and forest-floor CO_2 effluxes. *Agricultural and Forest Meteorology* 130, 176-192.
- Jennerjahn, T.C., Ittekkot, V., 2002. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. *Naturwissenschaften* 89, 23-30.
- Jensen, L.S., Mueller, T., Tate, K.R., Ross, D.J., Magid, J., Nielsen, N.E., 1996. Soil surface CO_2 flux as an index of soil respiration *in situ*: a comparison of two chamber methods. *Soil Biology & Biochemistry* 28, 1297-1306.
- Jiménez, J.A., Lugo, A.E., Cintrón, G., 1985. Tree mortality in mangrove forests. *Biotropica* 17, 177-185.
- Joye, S.B., Lee, R.Y., 2004. Benthic microbial mats: important sources of fixed nitrogen and carbon to the Twin Cays, Belize ecosystem. *Atoll Research Bulletin* 528.
- Kabwe, L.K., Hendry, M.J., Wilson, G.W., Lawrence, J.R., 2002. Quantifying CO_2 fluxes from soil surfaces to the atmosphere. *Journal of Hydrology* 260, 1-14.
- Katayama, A., Kume, T., Komatsu, H., Ohashi, M., Nakagawa, M., Yamashita, M., Otsuki, K., Suzuki, M., Kumagai, T., 2009. Effect of forest structure on the spatial variation in soil respiration in a Bornean tropical rainforest. *Agricultural and Forest Meteorology* 149, 1666-1673.
- Kathiresan, K., Bingham, B.L., 2001. Biology of mangroves and mangrove ecosystems. *Advances in Marine Biology* 40, 81-251.
- Kauffman, J.B., Heider, C., Cole, T.G., Dwire, K.A., Donato, D.C., 2011. Ecosystem carbon stocks of Micronesian mangrove forests. *Wetlands* 31, 343-352.
- Khan, M.N.I., Suwa, R., Hagihara, A., 2009. Biomass and aboveground net primary production in a subtropical mangrove stand of *Kandelia obovata* (S.L.) Yong at Manlo wetland, Okinawa, Japan. *Wetlands Ecology and Management* 17, 585-599.
- Klaassen, W., Spilmont, N., 2012. Inter-annual variability of CO_2 exchanges between an emersed tidal flat and the atmosphere. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 100, 18-25.
- Komiyama, A., Ong, J.E., Pongparn, S., 2008. Allometry, biomass and productivity of mangrove forests: a review. *Aquatic Botany* 89, 128-137.

- Koné, Y.J.M., Borges, A.V., 2008. Dissolved inorganic carbon dynamics in the waters surrounding forested mangroves of the Ca Mau Province (Vietnam). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77, 409-421.
- Koné, Y.J.M., Abril, G., Kouadio, K.N., Delille, B., Borges, A.V., 2009. Seasonal variability of carbon dioxide in the rivers and lagoons of Ivory coast (West Africa). *Estuaries and Coasts* 32, 246-260.
- Krauss, K.W., Lovelock, C.E., Mc Kee, K.L., López-Hoffman, L., Ewe, S.M.L., Sousa, W.P., 2008. Environmental drivers in mangrove establishment and early development: a review. *Aquatic Botany* 89, 105-127.
- Krauss, K.W., Ball, M.C., 2012. On the halophytic nature of the mangroves. DOI 10.1007/s00468-012-0767-7.
- Kristensen, E., Andersen, F.Ø., Kofoed, L.H., 1988. Preliminary assessment of benthic community metabolism in a south-east Asian mangrove swamp. *Marine Ecology Progress Series* 48, 137-145.
- Kristensen, E., Devol, A.H., Ahmed, S.I., Saleem, M., 1992. Preliminary study of benthic metabolism and sulfate reduction in a mangrove swamp of the Indus Delta, Pakistan. *Marine Ecology Progress Series* 90, 287-297.
- Kristensen, E., Andersen, F.O., Holmboe, N., Holmer, M., Thongtham, N., 2000. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. *Aquatic Microbial Ecology* 22, 199-213.
- Kristensen, E., Pilgaard, R., 2001. The role of fecal pellet deposition by leaf-eating sesarimid crabs on litter decomposition in a mangrove sediment (Phuket, Thailand). In Aller J.Y., Woodin, S.A., Aller, R.C. (Eds.), *Organism-Sediment Interactions*. The University of South Carolina Press, Columbia, pp. 369-384.
- Kristensen, E., Alongi, D.M., 2006. Control by fiddler crabs (*Uca vocans*) and plant roots (*Avicennia marina*) on carbon, iron, and sulfur biogeochemistry in mangrove sediment. *Limnology and Oceanography* 51, 1557-1571.
- Kristensen, E., 2007. Carbon balance in mangrove sediments: the driving processes and their controls. In *Greenhouse gas and carbon balances in mangrove coastal ecosystems*, 61-78. Y. Tateda et al., (eds), Gendai Tosho, Kanagawa, Japan, pp. 257.
- Kristensen, E., 2008. Mangrove crabs as ecosystem engineers, with emphasis on sediment processes. *Journal of Sea Research*. 59, 30-43.
- Kristensen, E., Bouillon, S., Dittmar, T., Marchand, C., 2008a. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: a review. *Aquatic Botany* 89, 201-219.
- Kristensen, E., Flindt, M.R., Ulomi, S., Borges, A.V., Abril, G., Bouillon, S., 2008b. Emission of CO₂ and CH₄ to the atmosphere by sediments and open waters in two Tanzanian mangrove forests. *Marine Ecology Progress Series* 370, 53-67.
- Kristensen, D.K., Kristensen, E., Mangion, P., 2010. Food Partitioning of leaf-eating mangrove crabs (Sesarminae): Experimental and stable isotope (¹³C and ¹⁵N) evidence. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87, 583-590.

- Kristensen, E., Mangion, P., Tang, M., Flindt, M.R., Holmer, M., Ulomi, S., 2011. Microbial carbon oxidation rates and pathways in sediments of two Tanzanian mangrove forests. *Biogeochemistry* 103, 143-158.
- Kuzyakov, Y., 2006. Sources of CO₂ efflux from soil and review of partitioning methods. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 425-448.
- Lal, R., 2004. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma* 123, 1-22.
- Lamote, M., Johnson, L.E., Lemoine, Y., 2012. Photosynthetic responses of an intertidal alga to emersion: the interplay of intertidal height and meteorological conditions. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 428, 16-23.
- Lara, R.J., Dittmar, T., 1999. Nutrient dynamics in a mangrove creek (North Brazil) during the dry season. *Mangroves and Salt Marshes* 3, 185-195.
- Law, B.E., Baldocchi, D.D., Anthoni, P.M., 1999. Below-canopy and soil CO₂ efflux in a ponderosa pine forest. *Agricultural and Forest Meteorology* 94, 171-188.
- Ledwell, J.R., 1984. The variation of gas transfer coefficient with molecular diffusivity. In *Gas transfer at water surfaces*, Brutsaert, W., Jirka, G.H., (Eds.), Riedel, Dordrecht, pp. 293-302.
- Lee, S.Y., 1990. Primary production and particulate organic matter flux in an estuarine mangrove-wetland in Hong Kong. *Marine Biology* 106, 453-463.
- Lee, S.Y., 1995. Mangrove outwelling: a review. *Hydrobiologia* 295, 203-212.
- Lee, S.Y., 1997. Potential trophic importance of the faecal material of the mangrove sesamid crab *Sesarma messa*. *Marine Ecology Progress Series* 159, 275-284.
- Lee, S.Y., 1998. Ecological role of grapsid crabs in mangrove ecosystems: a review. *Marine Freshwater Research* 49, 335-343.
- Lee, S.Y., 2008. Mangrove macrobenthos: assemblages, services and linkages. *Journal of Sea Research* 59, 16-29.
- Leopold, A., Marchand, C., Deborde, J., Chaduteau, C., Allenbach, M. Influence of mangrove stands on CO₂ fluxes at sediment-air interface (New-Caledonia). *Submitted to Geoderma*.
- Liss, P., Merlivat, L; 1986. Air-sea exchange rates: introduction and synthesis. In: Buat-Ménard, P. (Ed.), *The role of air-sea exchanges in geochemical cycling*. Reidel, Dordrecht, pp. 113-127.
- Liu, Z., Zhao, J., 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink. *Environmental Geology* 39, 1053-1058.
- Livesley, S.J., and Andrusiak, S.M., 2012. Temperate mangrove and salt marsh sediments are a small methane and nitrous oxide source but important carbon store. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 97, 19-27.
- Lloyd, J., Taylor, J.A., 1994. On the temperature dependence of soil respiration. *Functional Ecology* 8, 315-323.

- Lovelock, C.E., Ruess, R.W., Feller, I.C., 2006. Fine root respiration in the mangrove *Rhizophora mangle* over variation in forest stature and nutrient availability. *Tree physiology* 26, 1601-1606.
- Lovelock, C.E., Ellison, J.C., 2007. Vulnerability of mangroves and tidal wetlands of the Great Barrier Reef to climate change. In: *Climate Change and the Great Barrier Reef: A Vulnerability Assessment*. Great Barrier Reef Marine Park Authority and Australian Greenhouse Office, Australia, pp. 237-269.
- Lovelock, C., 2008. Soil respiration and belowground carbon allocation in mangrove forests. *Ecosystems* 11, 342-354.
- Ludwig, W., Probst, J.L., Kempe, S., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion, *Global Biogeochemical Cycles* 10, 23-41.
- Lugo, A.E., Medina, E., Cuevas, E., Cintrón, G., Laboy Nieves, A.N., Schaeffer-Novelli, Y., 2007. Ecophysiology of a mangrove forest in Jobos Bay, Puerto Rico. *Caribbean Journal of science* 43, 200-219.
- Lynch, J.C., Meriweather, J., McKee, B., Vera-Herrera, F., Twilley, R. 1989. Recent accretion in mangrove ecosystems based on ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb. *Estuaries* 12, 284-299.
- MacIntyre, H.L., Geider, R.J., Miller, D.C., 1996. Microphytobenthos: the ecological role of the “secret garden” of unvegetated, shallow-water marine habitats. I. Distribution, abundance and primary production. *Estuaries* 19, 186-201.
- Machiwa, J.F., 1999. Lateral fluxes of organic carbon in a mangrove forest partly contaminated with sewage wastes. *Mangroves and Salt Marshes* 3, 95-104.
- Macnae, W., 1968. A general account of the fauna and flora of mangrove swamps and forests in the Indo-West-Pacific region. *Advances in Marine Biology* 6, 73-270.
- Maier, M., Schack-Kirchner, H., Hildebrand, E.E., Schindler, D., 2011. Soil CO₂ efflux vs. soil respiration: Implications for flux models. *Agricultural and Forest Meteorology* 151, 1723-1730.
- Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., 2003. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 56, 119-130.
- Marchand, C., Baltzer, F., Lallier-Vergès, E., Albéric, P., 2004. Pore-water chemistry in mangrove sediments: relationship with species composition and developmental stages (French Guiana). *Marine Geology* 208, 361-381.
- Marchand, C., Disnar, J.R., Lallier-Vergès, E., Lottier, N., 2005. Early diagenesis of carbohydrates and lignin in mangrove sediments subject to variable redox conditions (French Guiana). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 131-142.
- Marchand, C., Allenbach, M., Lallier-Vergès, E., 2011a. Relationship between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). *Geoderma* 160, 444-456.
- Marchand, C., Lallier-Vegers, E., Allenbach, M., 2011b. Redox conditions and heavy metals distribution in mangrove forests receiving shrimp farm effluents (Teremba bay, New Caledonia). *Journal of Soils and Sediments* 11, 529-541.

- Marchand, C., Fernandez, J.M., Moreton, B., Landi, L., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., 2012. The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (NewCaledonia). *Chemical Geology* 300-301, 70-80.
- Marino, R., Howarth, R.W., 1993. Atmospheric oxygen exchange in the Hudson River: Dome measurements and comparison with other natural waters. *Estuaries* 16, 433-445.
- Matsui, N., 1998. Estimated stocks of organic carbon in mangrove roots and sediments in Hinchinbrook channel, Australia. *Mangroves and Salt Marshes* 2, 199-204.
- Matthijs, S., Tack, J., van Speybroeck, D., Koedam, N., 1999. Mangroves species zonation and soil redox state, sulphide concentration and salinity in Gazi Bay (Kenya), a preliminary study. *Mangroves and Salt Marshes* 3, 243-249.
- McKee, K.L., 2001. Root proliferation in decaying roots and old root channels: a nutrient conservation mechanism in oligotrophic mangrove forests? *Journal of Ecology* 86, 876-887.
- McKee, K.L., Cahoon, D.R., Feller, I.C., 2007. Caribbean mangroves adjust to rising sea-level through biotic controls on change in soil elevation. *Global Ecology and Biogeography* 16, 545-556.
- Mazda, Y., Ikeda, Y., 2006. Behavior of the groundwater in a riverine-type mangrove forest. *Wetlands Ecology and Management* 14, 477-488.
- Mellilo, J.M., David McGuire, A., Kicklighter, D.W., Moore III, B., Vorosmarty, C.J., Schloss, A.L., 1993. Global climate change and terrestrial net primary production. *Nature* 363, 234-240.
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E., Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography* 18, 897-907.
- Metcalfe, D.B., Meir, P., Aragão, L.E.O.C., Malhi, Y., da Costa, A.C.L., Braga, A., Gonçalves, P.H.L., de Athaydes, J., de Almeida, S.S., Williams, M., 2007. Factors controlling spatio-temporal variation in carbon dioxide efflux from surface litter, roots, and soil organic matter at four rain forest sites in the eastern Amazon. *Journal of Geophysical Research* 112, G04001.
- Miller, D.C., Geider, R.J., MacIntyre, H.L., 1996. Microphytobenthos: the ecological role of the "secret garden" of unvegetated, shallow-water marine habitats. II. Role in sediment stability and shallow-water food webs. *Estuaries* 19, 202-212.
- Mitchell, A.C., Phillips, A.J., Hiebert, R., Gerlach, R., Spangler, L.H., Cunningham, A.B., 2009. Biofilm enhanced geologic sequestration of supercritical CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 90-99.
- Molnar, N., 2011. Impact des effluents de la crevetteclutture sur la dynqmieu de la matière organique benthique et leurs implications sur les processus biogéochimiques dans une mangrove (Nouvelle-Calédonie). Thèse de doctorat, MNHN.
- Moyano, F.E., Vasilyeva, N., Bouckaert, L., Cook, F., Craine, J., Curiel Yuste, J., Don, A., Epron, E., Formanek, P., Franzluebbers, A., Ilstedt, U., Kätterer, T., Orchard, V., Reichstein, M., Rey, A., Ruamps, L., Subke, J.A., Thomsen, I.K., Chenu, C., 2012. The moisture response of soil heterotrophic respiration: interaction with soil properties. *Biogeochemistry* 9, 1173-1182.

- Mukhopadhyay, S.K., Biswas, H., De, T.K., Sen, B.K., Sen, S., Jana, T.K., 2002. Impact of sundarban mangrove biosphere on the carbon dioxide and methane mixing ratios at the NE coast of Bay of Bengal, India. *Atmospheric Environment* 36, 629-638.
- Murdiyarso, D.D., Kauffman, J.B., Kurnianto, S., Stidham, M., Kanninen, M., 2009. Carbon storage in mangrove and peatland ecosystems. A preliminary account from plots in Indonesia, Center for International Forestry Research.
- Nagelkerken, I., Blaber, S.J.M., Bouillon, S., Green, P., Haywood, M., Kirton, L.G., Meynecke, J.O., Pawlik, J., Penrose, H.M., Sasekumar, A., Somerfield, P.J., 2008. The habitat function of mangroves for terrestrial and marine faune: a review. *Aquatic Botany* 89, 155-185.
- de la Paz, M., Gómez-Parra, A., Forja, J., 2007. Inorganic carbon dynamic and air-water CO₂ exchange in the Guadalquivir Estuary (SW Iberian Peninsula). *Journal of Marine Systems* 68, 265-277.
- Odum, E.P., 1968. A research challenge: evaluating the productivity of coastal and estuarine water. In *Proceedings of the Second Sea Grant Conference*, University of Rhode Island, 63-64.
- Odum, W.E., Heald, E.J., 1972. Trophic analyses of an estuarine mangrove penaeid prawns and other coastal invertebrates from Malaysia. *Marine Biology* 1223, 596-606.
- Odum, E.P., 1980. The status of three ecosystem-level hypotheses regarding salt-marsh estuaries: tidal subsidy, outwelling and detritus-based food chains. *Estuarine Perspectives*, Ed. V. Kennedy, Academic Press, New York, pp. 485-495.
- Otero, X.L., Ferreira, T.O., Vidal-Torrado, P., Macías, F., 2006. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos Island, Cananeia-Brazil). *Applied Geochemistry* 21, 2171-2186.
- Othman, M.A., 1994. Value of mangroves in coastal protection. *Hydrobiologia* 285.
- Ovalle, A.R.C., Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Silva, C.A.R., 1990. Factors affecting the hydrochemistry of a mangrove tidal creek, Sepetiba Bay, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 31, 639-650.
- Parida, A.K., Jha, B., 2010. Salt tolerance mechanisms in mangroves: a review. *Trees* 24, 199-217.
- Pioui, C., Feller, I.C., Berger, U., Chi, F., 2006. Zonation patterns of Belizan offshore mangrove forests 41 years after a catastrophic hurricane. *Biotropica* 38, 365-374.
- Potter, C.S., Randerson, J.T., Field, C.B., Matson, P.A., Vitousek, P.M., Mooney, H.A., Klooster, S.A., 1993. Terrestrial ecosystem production: a process model based on global satellite and surface data. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 811-841.
- Poungporn, S., Komiyama, A., Tanaka, A., Sangtiew, T., Maknual, C., Kato, S., Tanapermpool, P., Patanaponpaiboon, P., 2009. Carbon dioxide emission through soil respiration in a secondary mangrove forest of eastern Thailand. *Journal of Tropical Ecology* 25, 393-400.
- Raich, J.W., Schlesinger, W.H., 1992. The global carbon dioxide fluxes in soil respiration and its relationship to vegetation climate. *Tellus* 44B, 81-99.

- Raich, J.W., Potter, C.S., 1995. Global pattern of carbon dioxide emissions from soils. *Global Biogeochemical cycles* 9, 23-36.
- Ralison, R.R., Borges, A.V., Dehairs, F., Middelburg, J.J., Bouillon, S., 2008. Carbon biogeochemistry of the Betsiboka estuary (north-western Madagascar). *Organic Geochemistry* 39, 1649-1658.
- Ray, R., Ganguly, D., Chowdhury, C., Dey, M., Das, S., Dutta, M.K., Mandal, S.K., Majumder, N., De, T.K., Mukhopadhyay, S.K., Jana, T.K., 2011. Carbon sequestration and annual increase of carbon stock in a mangrove forest. *Atmospheric Environment* 45, 5016-5024.
- Rayment, M.B., and Jarvis, P.G., 2000. Temporal and spatial variation of soil CO₂ efflux in a Canadian boreal forest. *Soil Biology & Biochemistry* 32, 35-45.
- Raymond, P., Cole, J.J., 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. *Estuaries* 24, 312-317.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H. and Richard, F. A. 1963. The influence of organisms on the decomposition of seawater. pp. 26-77 in M. N. Hill (Ed.). *The sea*, New-York.
- Ridd, P.V., 1996. Flow through animal burrows in mangrove creek. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 43, 617-625.
- Rochette, P., Gregorich, E.G., Desjardins, R.L., 1992. Comparison of static and dynamic closed chambers for measurement of soil respiration under field conditions. *Canadian Journal of Soil Science* 72, 605-609.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., Wong, C.S., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T-H., Kozyr, A., Ono, T., Rios, A.F., 2004. *Science* 305, 367-371.
- Saiz, G., Green, C., Butterbach-Bahl, K., Kiese, R., Avitabile, V., Farrell, E.P., 2006. Seasonal and spatial variability of soil respiration in four Sitka spruce stands. *Plant and Soil* 287, 161-176.
- Saenger, P., 2002. *Mangrove ecology, silviculture and conservation*. Kluwer academic publishers, Dordrecht, Netherlands, pp-360.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today* 55, 30-36.
- Schimel, D.S., 2005. Terrestrial ecosystems and the carbon cycle. *Global change Biology* 1, 77-91.
- Scholander, P.F., Van dam, L., Scholander, S.I., 1955. Gas exchange in the roots of mangrove. *American Journal of Botany* 42, 92-98.
- Siegenthaler, U., Sarmiento, J.L., 1993. Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365, 119-125.
- Slim, F.J., Gwda, P.M., Kodjo, M., Hemminga, M.A., 1996. Biomass and litterfall of *Ceriops tagal* and *Rhizophora mucronata* in the mangrove forest of Gazi bay, Kenya. *Marine and Freshwater Research* 47, 999-1007.

- Smith, D.J., Underwood, G.J.V., 2000. The production of extracellular carbohydrates by estuarine benthic diatoms: the effects of growth phase and light and dark treatment. *Journal of Phycology*, 36, 321-333.
- Søe, A.B., Buchmann, N., 2005. Spatial and temporal variations in soil respiration to stand structure and soil parameters in an unmanaged beech forest. *Tree Physiology* 25, 1427-1436.
- Spalding, M., Blasco, F., Field, C., 1997. *World Mangrove Atlas*, International Society for Mangrove Ecosystems, Okinawa, Japan.
- Stal, L.J., 2001. Coastal microbial mats: the physiology of a small-scale ecosystem. *South African Journal of Botany* 67, 399-410.
- Stal, L.J., 2003. Microphytobenthos, their extracellular polymeric substances, and the morphogenesis of intertidal sediments. *Geomicrobiology Journal* 20, 463-478.
- Stauffer, R.E., 1980. Wind-power time series above a temperate lake. *Limnology and Oceanography* 25, 513-528.
- Subke, J.A., Reichstein, M., Tenhunen, J.D., 2003. Explaining temporal variation in soil CO₂ efflux in a mature spruce forest in Southern Germany. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 1467-1483.
- Susilo, A., Ridd, P.V., 2005. The bulk hydraulic conductivity of mangrove soil perforated with animal burrows. *Wetlands Ecology and Management* 13, 123-133.
- Takahashi T., Sutherland, S.C., Sweeney, C., Poisson, A., Metzl, N., Tilbrook, B., Bates, N.R., Wanninkhof, R., Feely, R.A., Sabine, C., Olafsson, J., Nojiri, Y., 2002. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-sea Research part II* 49, 1601-1622.
- Tang, M., and Kristensen, E., 2007. Impact of microphytobenthos and macroinfauna on temporal variation of benthic metabolism in shallow coastal soils. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 349, 99-112.
- Thibodeau, F.R., Nickerson, N.H., 1986. Differential oxidation of mangrove substrate by *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle*. *American Journal of Botany* 73, 512-516.
- Thongtham, N., Kristensen, E., 2003. Physical and chemical characteristics of mangrove crab (*Neoepisesarma versicolor*) burrows in the Bangrong mangrove forest, Phuket, Thailand; with emphasis on behavioural response to changing environmental conditions. *Vie et Milieu* 53, 141-151.
- Thongtham, N., Kristensen, E., 2005. Carbon and nitrogen balance of leaf-eating sesarmid crabs (*Neoepisesarma versicolor*) offered different food sources. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65, 213-222.
- Thongtham, N., Kristensen, E., Puangprasan, S.Y., 2008. Leaf removal by sesarmid crabs in Bangrong mangrove forest, Phuket, Thailand; with emphasis on the feeding ecology of *Neoepisesarma versicolor*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 80, 583-590.
- Tokoro, T., Watanabe, A., Kayanne, H., Nadaoka, K., Tamura, H., Nozaki, K., Kato, K., Negishi, A., 2007. Measurement of air-water CO₂ transfer at four coastal sites using a chamber method. *Journal of Marine Systems* 66, 140-149.

- Tomlinson, P.B., 1986. The botany of mangroves. University Press, Cambridge, pp. 419.
- Torréton, J.P., Rochelle-Newall, E., Pringault, O., Jacquet, S., Faure, V., Briand, E., 2010. Variability of primary and bacterial production in a coral reef lagoon (New-Caledonia). *Marine Pollution Bulletin* 61, 335-348.
- Twilley, R.R., 1988. Coupling of mangroves to the productivity of estuarine and coastal waters. In B.O. Jansson (Ed.) *Coastal-offshore Ecosystem Interactions*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 155-180.
- Twilley, R.R., Chen, R.H., Hargis, T., 1992. Carbon sinks in mangroves and their implications to carbon budget of tropical coastal ecosystems. *Water Air and Soil Pollution* 64, 265-288.
- Twilley, R., Poro, M., Garcia, V. H., Rivera Monroy, V. H., Zambrano, R., Boderó, A., 1997. Litter dynamics in riverine mangrove forests in the Guayas River Estuary, Ecuador. *Oecologia* 111, 109-122.
- Underwood, G.J.C., Kromkamp, J., 1999. Primary production by phytoplankton and microphytobenthos in estuaries. *Advances in Ecological Research* 219, 93-153.
- Vachon, D., Prairie, Y.T., Cole, J.J., 2010. The relationship between near-surface turbulence and transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange. *Limnology and Oceanography* 55, 1723-1732.
- Van Cappellen, P., Wang, Y.F., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *American Journal of Science* 296, 197-243.
- Valiela, I., McClelland, J., Hauxwell, J., Behr, P.J., Hersh, D., Foreman, K., 1997. Macroalgal blooms in shallow estuaries: controls and ecophysiological and ecosystem consequences. *Limnology and Oceanography* 42, 1105-1118.
- Valiela, I., Bowen, J.L., York, J.K., 2001. Mangrove Forests: one of the world's threatened major tropical environments. *BioScience* 51, 807-815.
- Vincent, G., Shahriari, A.R., Lucot, E., Badot, P.M., Epron, D., 2006. Spatial and seasonal variations in soil respiration in a temperate deciduous forest with fluctuating water table. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 2527-2535.
- Virly, S., 2006. Atlas des mangroves de Nouvelle-Calédonie. Typologies et Biodiversité des mangroves de Nouvelle-Calédonie: ZoNéCo program report, Nouméa, New-Caledonia, pp. 213.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97, 7373-7382.
- Weiss, R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non ideal gas. *Marine Chemistry* 2, 203-215.
- Wen, X.A., Yu, G.R., Sun, X.M., Li, Q.K., Liu, Y.F., Zhang, L.M., Ren, C.Y., Fu, Y.L., Li, Z.Q., 2006. Soil moisture effect on the temperature dependence of ecosystem respiration in a subtropical *Pinus* plantation of Southeastern China. *Agricultural and Forest Meteorology* 137, 166-175.

- de Winder, B., Staats, N., Stal, L.J., Paterson, D.M., 1999. Carbohydrate secretion by phototrophic communities in tidal sediments. *Journal of Sea Research* 42, 131-146.
- Woodroffe, C.D., Bardsley, K.N., Ward, P.J., Hanley, J.R., 1988. Production of mangrove litter in a macrotidal embayment, Darwin Harbour, N.T., Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 26, 581-598.
- Wooller, M., Smallwood, B., Jacobson, M., Fogel, M., 2003. Carbon and nitrogen stable isotopic variation in *Laguncularia racemosa* (L.) (White mangrove) from Florida and Belize: implications for trophic level studies. *Hydrobiologia* 499, 13-23.
- Xu, M., Qi, Y., 2001. Spatial and seasonal variations of Q_{10} determined by soil respiration measurements at a Sierra Nevadan forest. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 687-696.
- Yentsch, C.S., Menzel, D.W., 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Research* 10, 221-231.
- Zappa, C.J., Raymond, P.A., Terray, E., McGillis, W.R., 2003. Variation in surface turbulence and the gas transfer velocity over a tidal cycle in a macro-tidal estuary. *Estuaries* 26, 1401-1415.
- Zappa, C.J., McGillis, W.R., Raymond, P.A., Edson, J.B., Hintsa, E.J., Zemmelen, H.J., Dacey, J.W.H., Ho, D.T., 2007. Environmental turbulent mixing controls on air-water exchange in marine and aquatic systems. *Geophysical Research Letters* 34, L10601.
- Zhai, W., Dai, M., Guo, X., 2007. Carbonate system and CO₂ degassing fluxes in the inner estuary of Chanjiang (Yangtze) river, China. *Marine Chemistry* 107, 342-256.
- Zheng, D., Raymond Hunt Jr., E., Running, S.W., 1993. A daily temperature model based on air temperature and precipitation for continental applications. *Climate Research* 2, 183-191.