

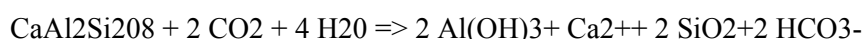
Dynamique de la silice dans le réseau hydrographique de la Seine. Rôle sur l'eutrophisation.

Josette Garnier, Amélie d'Ayguésvives, Daniel Conley, Gilles Billen,
Séverine Pinault, Maïté Desruelle
UMR Sisyphe, UPMC, Tour 26, Etage 5, 4 place Jussieu, 75005 Paris
Josette.Garnier@ccr.jussieu.fr

Dynamique de la silice dans le réseau hydrographique de la Seine. Rôle sur l'eutrophisation.....	1
1. Introduction	1
2. Méthodologie et stratégie d'étude	2
2.1. Dosage de la silice dissoute et biogénique	2
2.2. Dissolution de la silice biogénique.....	2
2.3. Modélisation.....	3
2.4. Calculs des bilans et stratégie d'échantillonnage	3
3. Résultats et discussion.....	4
3.1. Comparaison des méthodes et inter-calibration.....	4
4. Conclusion et perspectives	15
5. Références bibliographiques	17

1. Introduction

La silice est le second élément le plus abondant de la planète et représente 27 % de la lithosphère. Il est l'un des plus étudié par les géologues (Marshall, 1980 et Tréguer et al., 1995). Les silicates forment les feldspaths des roches cristallines, constituant la croûte terrestre, et secondairement les argiles d'origine marine des roches sédimentaires. L'altération de cette silice minérale par l'acide carbonique, présent dans les eaux de pluie, souterraines et fluviales, libère de la silice dissoute ou DSi (H₄SiO₄, acide ortho-silicique) qui enrichit les eaux de tête de bassin suivant la réaction :



Anorthite + dioxyde de carbone+ eau => Gibbsite + cations + DSi +Hydrogénocarbonate

Cette production de silice dissoute dépend de la lithologie (nature des roches), du débit des cours d'eau, par conséquent du climat (Billen et al., 1998). Sous forme dissoute, la silice est un nutriment important utilisé par les organismes aquatiques comme les diatomées, les radiolaires et les silicoflagellés pour constituer leur squelette siliceux (DeMaster, 1981 ; Anderson, 1986 et Tréguer et al., 1995). La silice dissoute est ainsi incorporée sous forme de silice biogénique. Plusieurs études ont récemment montré que la silice biogénique, d'origine semi-aquatique ou même terrestre, par l'intermédiaire de plantes supérieures qui utilisent la silice pour rigidifier leur squelette, pouvait avoir un rôle important dans les cycles biogéochimique. Cette forme de silice biogénique dans les plantes a été découverte pour la première fois en 1958. Elle est connue sous le terme de phytolithes qui peut s'accumuler dans les systèmes estuariens (Conley, 2002).

Si les mesures systématique de silice dissoute sont effectuées dans une perspective d'eutrophisation des masses d'eau continentales, depuis les années 1970-1980, celles de silice biogénique sont encore extrêmement rares. Cette mesure a en effet été mise au point dans les années 1980, et a surtout été appliquée aux milieux marins (DeMaster, 1981 et Eggiman et al., 1980).

L'agriculture moderne, l'urbanisation, et l'industrialisation ont conduit à l'ouverture des cycles de l'azote et du phosphate, et à un accroissement de leurs apports, diffus et ponctuels, aux eaux de surface et souterraines (Garnier et al., 1998 ; Conley et al., 1993). De ce fait, les quantités en azote et en

phosphates apportées à la zone côtière sont augmentées respectivement d'un facteur 2,5 et 2 à l'échelle globale (Humborg et al., 1997). Les apports de silice, par contre, n'ont pas été modifiés (Conley et al., 1993) de telle sorte que la silice utilisée par les diatomées dans un rapport caractéristique (rapport de Redfield), peu devenir limitante vis-à-vis de l'azote et du phosphore.

Dans la Seine, nous avons montré qu'aux concentrations en phosphore rencontrées, la silice pouvait devenir limitante dans le réseau hydrographique aux moments des blooms printaniers de diatomées (Garnier et al., 1995). Comme les diatomées ont tendance à sédimenter et que par ailleurs la redissolution de la silice est relativement lente, il se produit donc une immobilisation de la silice dans les réseaux hydrographiques, encore plus grande quand les rivières sont aménagées de réservoirs (Conley *et al.*, 1993; Humborg *et al.*, 1997). Nous avons en outre montré que les variations des rapports Si/P dans les réseaux hydrographiques affectent l'eutrophisation côtière (Billen & Garnier, 1997).

C'est dans ce contexte qu'il nous a semblé important de progresser encore dans la connaissance des facteurs de contrôle de l'eutrophisation en approfondissant notre connaissance des formes et de la dynamique de la silice.

2. Méthodologie et stratégie d'étude

2.1. Dosage de la silice dissoute et biogénique

La **silice dissoute** (DSi) est déterminée par spectrophotométrie sur de l'eau filtrée sur des filter Whatman GF/F et conservée au réfrigérateur (Rodier, 1984).

La **silice biogénique** (BSi) a été déterminée selon deux méthodes qui ont été comparées au cours de cette année 2002 : il s'agit de celle de Ragueneau et Tréguer (1994), effectuées à partir d'une quantité importante de matières en suspension, récoltée par centrifugation (environ 100 mg recueilli par centrifugation d'environ 10 litres d'eau et lyophilisé) et de celle de Conley (2001) qui utilise de la matière en suspension recueillie sur un filtre (polycarbonate, de 1µm de porosité, conservé sans contrainte particulière, au réfrigérateur ou à température ambiante, cf. tests de conservation in D'Ayguesvives, 2002) à partir d'un volume d'eau d'environ 50 ml.

L'extraction de la silice biogénique se fait dans les deux cas par une digestion alcaline à 60°C en fonction du temps. La première méthode utilise la soude chaude (puis neutralisation à l'acide), la seconde utilise du carbonate de sodium chaud (base moins forte que la soude). L'extrait de silice dissoute est dosé en fonction du temps par la méthode classique (Rodier, 1984), environ toutes les heures pendant 5-6 heures. La réalisation d'un plateau indique que la silice restante est moins soluble. Il s'agit de la silice minérale. L'intersection de cette droite avec l'ordonnée à l'origine est la fraction de la silice rapidement dissoute que l'on considère être la silice biogénique. Si la concentration en silice biogénique est obtenue en mg Si g-1 MES, la concentration peut être exprimée en mg Si.L-1 en multipliant par la quantité de MES par litre (mesurée). La silice biogénique est donc estimée à l'intersection de l'axe des ordonnées et de la droite de dissolution lente, extrapolée.

2.2. Dissolution de la silice biogénique

Les résultats des simulations de l'évolution de la silice dissoute réalisées par le modèle Sénèque ne concordent pas toujours bien avec les observations ; nous avons donc été conduits à nous interroger sur la valeur des constantes de dissolution considérées dans le modèle.

La cinétique de dissolution de la silice biogénique a donc au cours de l'année 2002 été étudiée à partir de 4 sources de silice biogénique : i) sur des matières en suspension d'eau de surface d'hiver, plutôt

d'origine terrigène sans diatomées, ii) sur des matières en suspension de printemps, au moment du développement des diatomées, iii) sur un échantillon de sol contenant éventuellement des phytolithes de plantes supérieures, iv) sur un échantillon de phytolithes, de provenance commerciale (la silice biogénique est en effet utilisée dans le domaine para-médical pour fortifier les ongles et les cheveux). En raison de leur origine végétale, les phytolithes sont associées à de la matière organique, dont il a fallu se débarrasser par un nettoyage à chaud (eau oxygénée, acide nitrique, lavage successifs, cf. d'Ayguesvives, 2002).

L'expérience consiste à suivre l'apparition de la silice dissoute au cours du temps et d'en déduire la vitesse de dissolution de la silice biogénique pour chacun des quatre cas étudiés. Des dosages de silice biogénique selon la méthode de Conley (2001), qui utilise de faible quantité de matériel, sont effectués en début d'expérience ; les dosages de silice dissoute sont réalisés sur des échantillons prélevés au cours du temps (une dizaine de jours). Cette expérience est effectuée en réacteurs fermés (« Batch »), dans des tubes à centrifugation de 50 mL. L'expérience est réalisées à 60°C, en bain-marie agitant. Le rapport solide/liquide doit être constant entre les réacteurs pour la comparaison des résultats (en l'occurrence : 1,665 g de matériel pour 50 mL de solution NaCl 0,7M tamponné à pH 8). Le pH doit en effet être maintenu à 8 tout le long de l'expérience, par une solution tampon basique (12,1 g de tampon Tris et 40,9 g de NaCl en poudre, complétée à 1L avec de l'eau mQ, mise à l'étuve à 60°C pendant une nuit, pH ajusté à 8 avec de l'acide chlorhydrique fumant, à la température de la manipulation). Les expériences sont réalisées sur des triplicats (12 réacteurs au total).

2.3. Modélisation

En absence de valeurs de débits et/ou de pluviométrie, nous avons testé les constantes de dissolution sur les années 1996 et 1997, les dernières que nous avons documentées. Nous avons comparé les résultats des simulations à St Maurice et à Caudebec pour 3 valeurs de la constante de dissolution de la silice : celle utilisée couramment, et les valeurs extrêmes obtenues par l'expérimentation.

2.4. Calculs des bilans et stratégie d'échantillonnage

Les bilans ont été établis à partir de mesures de concentrations en DSi et BSi, effectuées en 2001 et des débits (les mêmes calculs pourront être effectués pour l'année 2002, dès que les débit seront disponibles). A noter que l'année 2001 représente des conditions particulièrement humides. Les calculs ont été effectués à différentes échelles spatio-temporelle : i) bilan annuel de la silice à l'échelle du bassin, réservoirs y compris, ii) bilan estival dans les sous-bassins (la Marne en particulier), iii) bilan dans la Seine fluviale, jusqu'à Poses. Grâce au programme Seine-Aval, nous sommes en mesure de poursuivre les calculs dans l'estuaire fluvial (Poses-Caudebec) et dans le bouchon vaseux (Caudebec-Honfleur).

Les principales stations de mesures sont : l'exutoire de la Marne à St Maurice, les exutoires de la Seine et de l'Oise à Choisy et Méry respectivement, à Poses, Caudebec et Honfleur. Certains éléments du bilan, les apports diffus de silice (DSi et BSi) notamment, ont été calculés par le modèle.

3. Résultats et discussion

3.1. Comparaison des méthodes et inter-calibration

Comparaison de méthodes inter-laboratoires

En 1998, une comparaison a été menée pour évaluer la variabilité des résultats des dosages de silice biogénique des sédiments entre 30 laboratoires différents (Conley 1998), utilisant des techniques de digestion alcalines différentes pour quatre sites aux Etats -Unis. Nous avons *a posteriori* effectué en 2002 cet exercice d'intercalibration, en utilisant la méthode de Ragueneau & Tréguer (1994) et la méthode simplifiée de Conley (2001) (Tableau 1).

Tableau 1. Résultats de l'inter-comparaison. Valeurs moyennes et écarts-types (entre parenthèses) des analyses effectuées (3 à 5 replicats) dans notre laboratoire par les méthodes de Ragueneau & Tréguer (1994), de Conley (2001). Valeurs moyennes et écarts-types (entre parenthèses) des résultats obtenus par les 30 laboratoires (Conley, 1998).

Échantillons	Ragueneau & Tréguer, 1994	Conley, 2001	Conley, 1998
	% SiO₂(poids)	% SiO₂(poids)	% SiO₂(poids)
Chesapeake Bay, oligohaline Still Pond	4,3 (0,4)	2,6 (0,5)	2,8 (1,2)
Chesapeake bay, mesohaline R64	8,4 (1,9)	6,2 (0,1)	6,5 (2,1)
Lewis lake	45,4 (5,9)	39,3 (2,7)	44,3 (9,4)
Yellowstone	41,1 (8,7)	36,9 (9,4)	38,2 (9,5)

D'une manière générale, les valeurs obtenues par notre cellule d'analyse sont du même ordre de grandeur que celle de la comparaison interlaboratoire. Les résultats obtenus par la méthode de Ragueneau et Tréguer (1994) ont toutefois des écarts types d'autant plus importants que le contenu en SiO₂ des suspensions augmente. En outre, quand le contenu en silice biogénique est faible (Still Pond et R-64), les résultats selon Ragueneau et Tréguer (1994) sont les plus élevés, mais sont très proches de la moyenne des différents laboratoires pour les deux autres échantillons (Lewis lake et Yellowstone). Les résultats obtenus avec la méthode de Conley (2001) sont inversés.

Ces différences s'expliquent par la l'utilisation de la soude (NaOH 0,2M) dans la méthode Ragueneau et Tréguer (1994), base forte adaptée à des échantillons riches en silice biogénique (Conley, 1998). Pour des sédiments plus pauvres en BSi, la soude peut entraîner une dissolution rapide de la silice minérale qui, s'ajoutant à celle de la BSi, conduit à une surestimation des valeurs.

Au total, les résultats montrent que les deux méthodes conduisent à des résultats tout à fait comparables à ceux de l'intercalibration. Il apparaît donc que l'on puisse utiliser l'une ou l'autre méthode en fonction de la quantité de matériel disponible (selon l'origine, i.e. en provenance des sols

et sédiments ou matières en suspension) et du type d'expérimentation (expérience de dissolution avec matériel limité ou observations *in situ*).

Comparaison des méthodes Ragueneau et Tréguer (1994) et Conley (2001) sur les échantillons de la Seine

Le dosage de BSi a été effectué, en triplicats, sur 10 échantillons d'eau de surface de Saint-Maurice du 18 avril 2002 par la méthode de Conley (2001) et comparé au résultat obtenu par la méthode de Ragueneau et Tréguer (1994) sur un seul échantillon, en raison de l'importante quantité de matériel nécessaire (Tableau 2). La comparaison des deux méthodes confirme les conclusions de l'intercalibration pour des échantillons relativement pauvres en BSi, comme c'est le cas de la Seine. La concentration obtenue avec la méthode de Conley (0,255 mg.L⁻¹, 30 valeurs) semble inférieure à celle obtenue par la méthode de Ragueneau et Tréguer (0,39 mg.L⁻¹, une valeur).

Tableau 2 : Résultats du dosage de la silice biogénique (BSi en mg/L) d'échantillons d'eau de surface de Saint-Maurice du 18/04/02 par les deux méthodes de digestions alcalines (Conley, 2001 et Ragueneau & Tréguer, 1994). L'écart type des 30 valeurs est noté entre parenthèses.

	Méthode Conley (2002)	Méthode Ragueneau & Tréguer (1994)
BSi en mg.L ⁻¹	0,25 (0,01)	0,39

3.2. Détermination de la constante de dissolution

Les expérimentations *in vitro* sont généralement de deux types: en système fermé (batch method) et en système ouvert (flow-through method). Ces deux approches sont discutées par Greenwood (2001) avec des frustules de diatomées.

En milieu fermé, l'équation utilisée est une cinétique du premier ordre (Van Cappellen & Qiu, 1997) avec une vitesse de dissolution limitée par la surface chimique :

$$dC/dt = k_2 (C_{sat}-C) S \quad (1)$$

où, dC/dt : vitesse de variation de la concentration en silice dissoute en moles cm⁻³sec⁻¹

k₂ : constante de vitesse en cm sec⁻¹

C_{sat} : concentration de la solution saturée, 1660 μMSi L⁻¹ à 28 °C (Lawson et al., 1978)

C : concentration de la solution

S : surface exposée (dite réactive) du solide par unité de volume de solution (en cm²/ cm³=cm⁻¹).

Des expériences avec des **réacteurs à flux continu** ont plus récemment été introduites. L'importance de facteurs intrinsèques (structure, degré de silicification, métaux traces, couvertures organiques et inorganiques, et la présence de minéraux détritiques) peut être estimée par ce type d'expérience, car chaque facteur peut être contrôlé séparément.

Nous avons, en première approche, opté pour des expériences en réacteurs fermés (batch) à 60°C sur des matériaux d'origines différentes (cf § 2.2). L'apparition de la silice dissoute en fonction du temps met en évidence deux phases : une dissolution rapide pendant les 30 à 50 premières heures de l'expérience, et une dissolution beaucoup moins rapide ensuite. Inversement si l'on considère la diminution de BSi au cours du temps, on peut aussi écrire : BSi = BSi₀ e^{-kt}, avec BSi = BSi₀ - DSi à chaque instant t

On peut alors établir la courbe : **ln(BSi₀- DSi) = f(t)**, (Figure 1). La concentration initiale en BSi (BSi₀) a été dosée par la méthode de Conley (2001) s'appliquant aussi au matériel particulaire sec et lyophilisé (30 mg de MES dans 30 mL de Na₂ O₃).

Le contenu en silice biogénique des échantillons est de 4.80, 4.22, 11.29 et 2.43 en mgBSi.g⁻¹ MES pour les MES de janvier et d'avril, de sol et des phytolithes, respectivement. La concentration en BSi

(mg Si.L⁻¹) de chaque réacteur en est directement déduite par le calcul suivant : (Contenu Bsi)*mgMES/V_{sol}= Contenu Bsi*1,666/0,05), soit 159, 14, 376 et 81 mg BSi L⁻¹ à T₀.

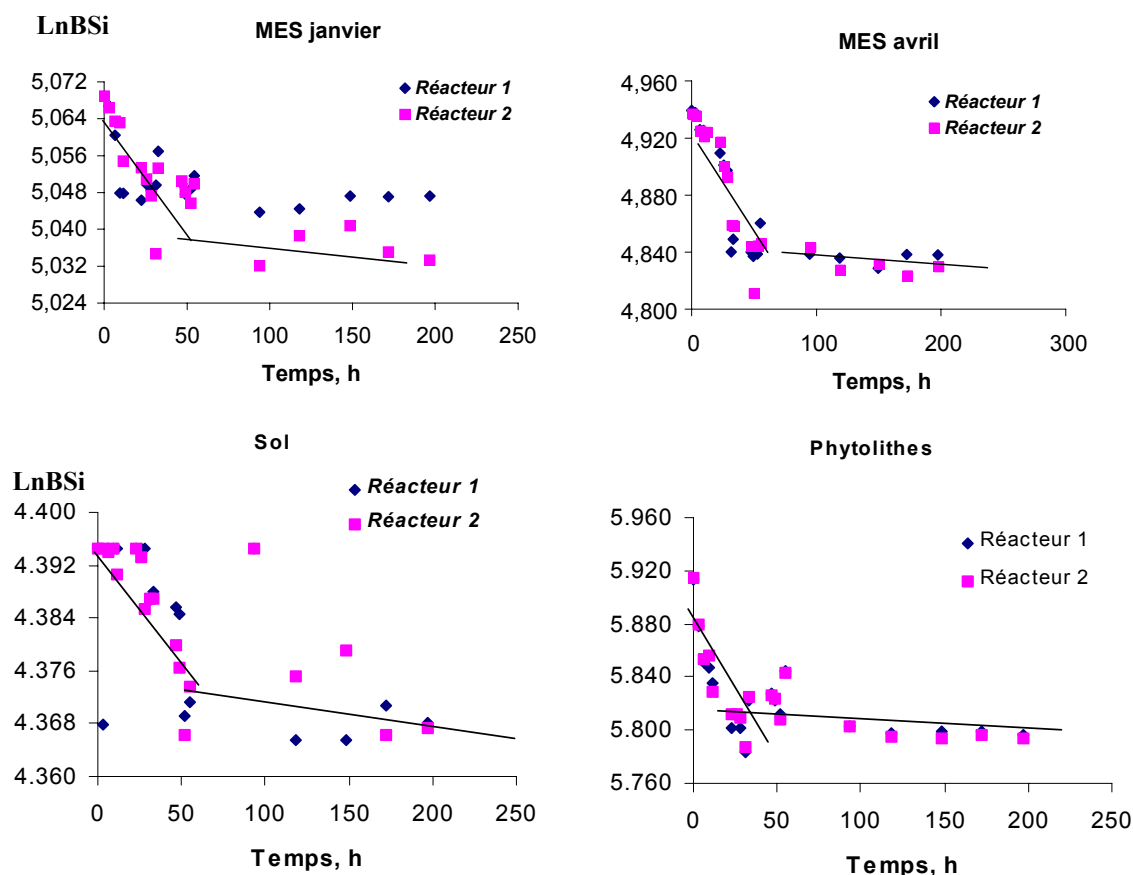


Figure 1: Cinétiques de dissolution de BSi : $\text{LnBSi} = f(\text{temps})$. Expérience réalisée en "réacteurs fermés", pour 4 types d'échantillons : Sol et Phytolithes en haut, MES de Saint-Maurice de janvier et d'avril 2002 en bas (2 réacteurs pour chaque type).

La cinétique de dissolution de la BSi, $\ln(\text{BSi}_0 - \text{DSi}) = f(t)$, peut être décomposée en deux droites, l'une avec une pente élevée caractéristique d'un stock qui se dissout rapidement, l'autre avec une pente plus faible caractéristique d'un stock qui se dissout plus lentement (Figure 1). La diminution de la dissolution de la silice, en fonction du temps, observée dans nos réacteurs fermés peut s'expliquer par deux phénomènes : la saturation de la solution et la décroissance de la surface réactive des particules de BSi en cours de dissolution (Van Cappellen, 1996).

Pour chaque réacteur, les coefficients de dissolution sont calculés en h^{-1} (Tableau 2). Les droites de régression ont été établies pour chacune des phases. La pente initiale (h^{-1}), la plus élevée, représente le coefficient de dissolution du matériel. La pente de l'autre droite peut représenter, si la concentration dans le réacteur est encore largement plus faible que la concentration saturante, le coefficient de dissolution d'un stock à dissolution plus lente. Si l'on se réfère aux travaux de Lawson *et al.* (1978) et de Dixit *et al.* (2001), les concentrations saturantes sont de l'ordre de 1700 μM à 30 °C, soit environ 50 mg Si L⁻¹. Lors de nos expériences, la saturation serait quasiment atteinte pour le seul cas des phytolithes. Les ordonnées à l'origine représenteraient en absence de saturation le logarithme népérien des différents stocks (Tableau 3, Figure 3).

Les coefficients de dissolution initiaux (en absence de saturation), varient d'un ordre de grandeur entre les différents types de matériel analysé, de 0.3 à 3.4 10^{-3} h^{-1} à 60 °C (Figure 2). Les valeurs obtenues

pour la seconde phase de dissolution sont de 5 à 20 fois plus faibles, y compris quand il n'y a pas de phénomène de saturation (Tableau 3).

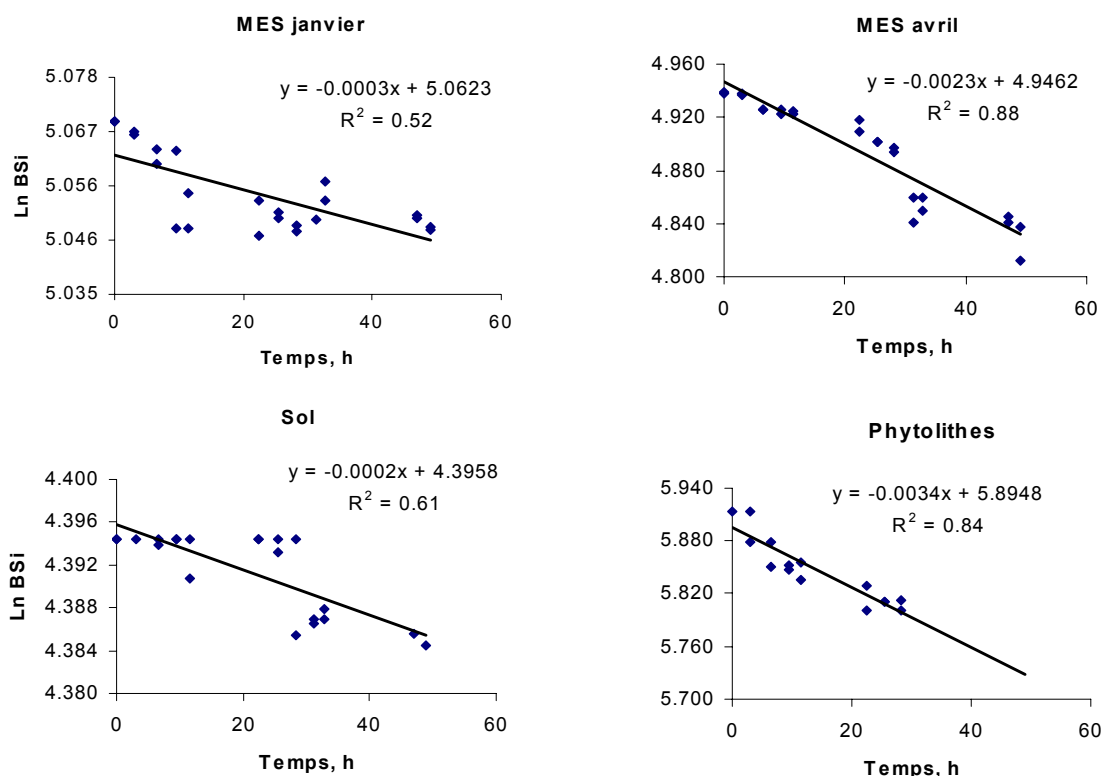


Figure 2 : Pentés initiales de la cinétique de dissolution de BSi : $\text{LnBSi} = f(\text{temps})$, pour les quatre types d'échantillons.

Tableau 3: Valeurs des coefficients de dissolution pour chacun des types d'échantillons analysés à la température de 60 °C. : K_a est le coefficient de dissolution du stock à dissolution rapide et K_b , est le coefficient de dissolution du stock à dissolution plus lente. L'ordonnée à l'origine de la droite de dissolution rapide représente le logarithme népérien du stock total (ST), l'ordonnée à l'origine de la droite de dissolution lente représente le logarithme népérien du stock à dissolution lente (S_b), en absence de saturation. Par différence, on obtient le stock à dissolution rapide (S_a).

	MES janvier	MES avril	Sol	Phytolithes
60 °C				
Ka, 10⁻³ h⁻¹	0.3	2.3	0.2	3.4
Kb, 10⁻³ h⁻¹	0.06	0.1	0.02	0.2 *
Sa, mg Si L⁻¹	2	13	2	24
Sb, mg Si L⁻¹	156	128	79	339
ST, mg Si L⁻¹	158	141	81	363

* apparition d'une saturation

Les MES du mois de janvier ont des caractéristiques de dissolution proches de celles du sol ; les MES d'avril ont au contraire des caractéristiques plus proches de celles des phytolithes. Les deux

échantillons de MES sont donc très différents. À notre connaissance, il n'existe pas de valeur dans la littérature sur la dissolution des phytolithes.

Les vitesses de dissolution (et de précipitation de la silice) dépendent de la température. Les coefficients varient avec la température selon la loi d'Arrhenius : $k = A e^{-E_{app}/RT}$ (Rickert *et al*, 2001).

A est un facteur constant

E_{app} est l'énergie apparente d'activation (60 000 J.mol⁻¹)

R est une constante des gaz parfaits (8,314 J. °K⁻¹. mol⁻¹)

T est la température exprimée en Kelvin (1°K=273 + T °C)

De cette formule, on en déduit que :

pour une température Ta : $\ln k_a = - E_{app}/R T_a$

pour une température Tb : $\ln k_b = - E_{app}/R T_b$

d'où : $\ln k_b = \ln k_a + E_{app}/R (1/T_a - 1/T_b)$

Cette dernière équation permet de convertir les valeurs des coefficients obtenus à 60° en valeurs correspondantes à n'importe quelle autre température. Les calculs ont ici été effectués pour une température de 20 °C, température pour laquelle sont généralement citées les valeurs de coefficients. Les valeurs des coefficients sont environ 20 fois plus faibles à 20 °C qu'à 60 °C (Tableau 4). Ces résultats montrent l'intérêt de réaliser ces expériences à 60 °C : seule une température élevée permet d'effectuer l'expérience dans une période de temps raisonnable (de l'ordre de 2 semaines).

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de dissolution pour chacun des types d'échantillons calculés pour une température de 20 °C. : K_a est le coefficient de dissolution du stock à dissolution rapide et K_b , est le coefficient de dissolution du stock à dissolution lente.

	MES janvier	MES avril	Sol	Phytolithes
20 °C				
Ka, 10⁻⁴ h⁻¹	0.16	1.19	0.1	1.76
Kb, 10⁻⁴ h⁻¹	0.03	0.05	0.01	0.1*

* apparition d'une saturation

Ces valeurs n'ont pu, à ce stade, n'être comparées qu'avec des coefficients de dissolution obtenus avec une espèce de diatomées marines (Kamatani & Riley, 1979). La gamme des valeurs obtenues est de 2,89 - 5,20 10⁻⁶ sec⁻¹ à 20 °C, ce qui équivaut à 1.7-3.12 10⁻⁴ h⁻¹, valeurs proches de celle obtenues pour les phytolithes.

Nous retiendrons provisoirement, pour les explorations par le modèle, les valeurs de 2.10⁻⁴ h⁻¹ à 2.10⁻⁵ h⁻¹, valeurs extrêmes obtenues pour le coefficient de dissolution rapide. Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec une valeur de 1.10⁻² h⁻¹, valeur initialement utilisée dans le modèle.

Ces expériences seront poursuivies en 2003, tant pour confirmer les constantes de dissolution du matériel choisi ici, mais également pour déterminer les constantes de dissolution des diatomées.

3.4. Modélisation

Trois constantes de dissolution de la silice ont été testées par le modèle Sénèque, et en particulier sur le sous-bassin de la Marne pour les deux années 1996 et 1997 (Figure 3). Malgré le manque de données de validation des débits, les simulations sont en bon accord avec les observations (année 1996). En ce qui concerne les simulations de silice dissoute (DSi), il apparaît que la valeur de 10^{-2} h^{-1} , initialement utilisée dans le modèle conduit à des simulations plus proches des observations. En revanche, à Caudebec, les constantes déterminées expérimentalement semblent conduire à un meilleur accord avec les observations (Figure 4). Si le modèle montre une sensibilité à la valeur de la constante de dissolution, les simulations de la biomasse phytoplanctonique devraient être améliorées pour mieux rendre compte des observations. Comme le modèle tient compte de l'incorporation de la silice par les diatomées, une meilleure prise en compte de ce compartiment pourrait également améliorer les simulations de la silice (Figure 3, Figure 4).

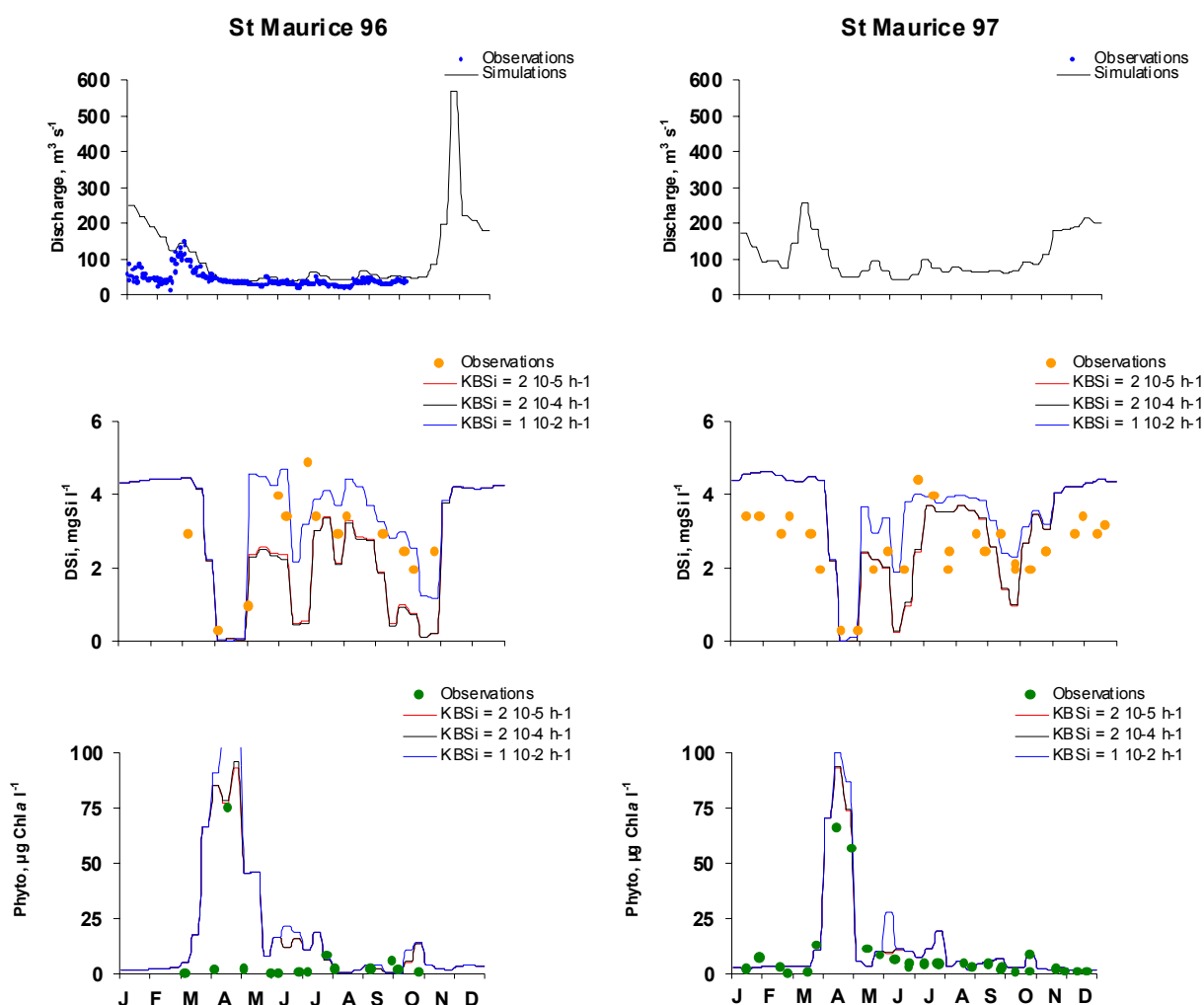


Figure 3. Simulations des variations saisonnières du débit ($\text{Discharge, m}^3 \text{ s}^{-1}$), de la silice dissoute (DSi, mg Si L^{-1}) et du Phytoplancton ($\text{Phyto, } \mu\text{g Chla L}^{-1}$), à l'exutoire de la Marne (St Maurice) en 1996 et 1997, pour 3 valeurs de la constantes de dissolution de la silice biogénique.

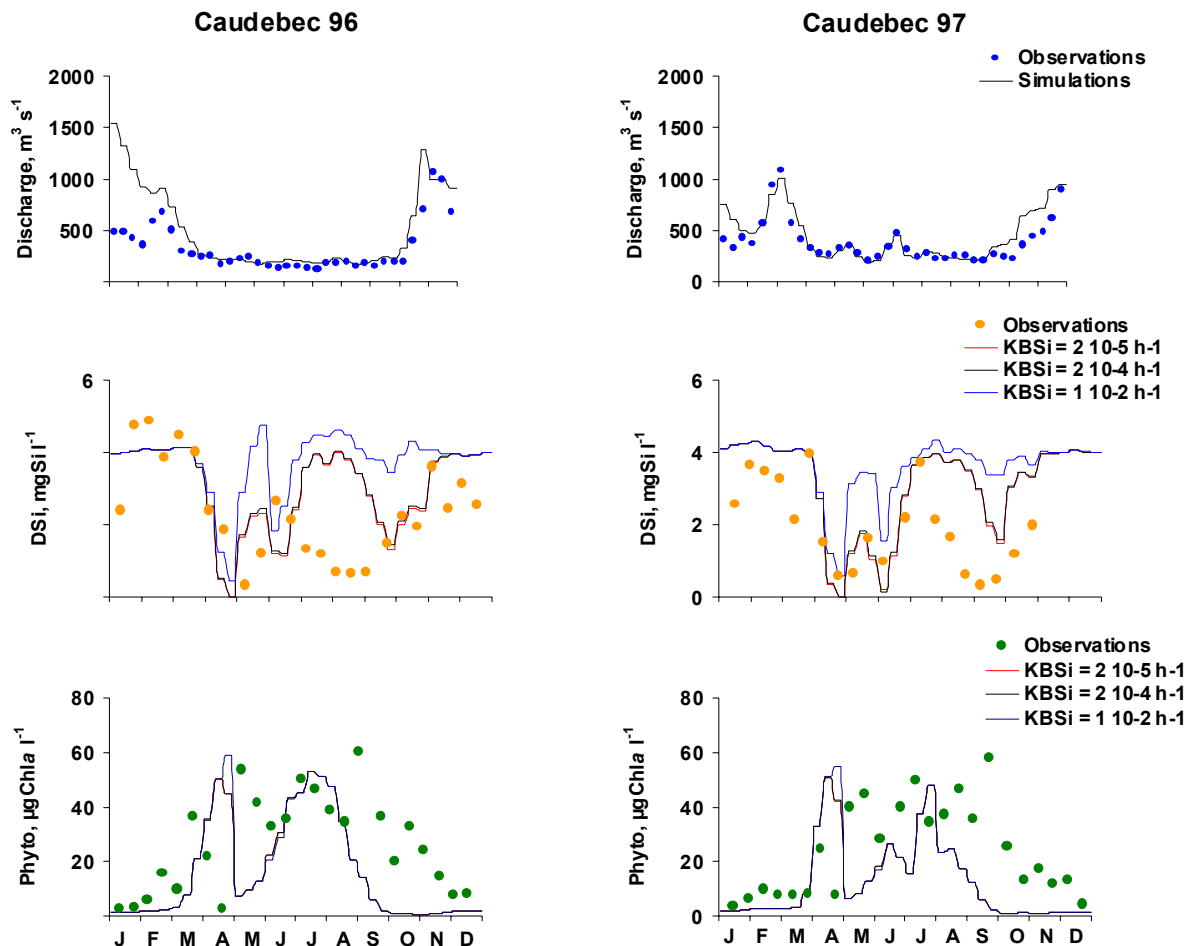


Figure 4. Simulations des variations saisonnières du débit (Discharge, $m^3 s^{-1}$), de la silice dissoute (DSi, $mg Si L^{-1}$) et du phytoplancton (Phyto, $\mu g Chla L^{-1}$), à Caudebec en 1996 et 1997, pour 3 valeurs de la constantes de dissolution de la silice biogénique.

La nécessité d'améliorer la représentation de la biomasse phytoplanctonique est encore plus marquée à Caudebec (Figure 4). En analysant les évolutions saisonnières de la silice dissoute et de la biomasse phytoplanctonique, il apparaît que le modèle ne permet pas suffisamment le développement estival des diatomées. Si une solution est de revoir la relation de la croissance des diatomées à la température, c'est aussi vers l'introduction d'un nouveau compartiment de diatomées, dont la croissance serait favorisées en été et automne, qu'il faut s'orienter.

Afin de mieux comprendre le rôle de l'eutrophisation sur le contrôle des niveaux de silice dissoute, un traitement du phosphore à 90 % a été exploré (Figure 5). Ces explorations confirment clairement qu'une réduction du phosphore conduit à des niveaux en silice plus élevés en période de floraison algale, et qu'en conséquence les risques de limitations par la silice sont plus rares, tant à l'exutoire du sous-bassin de la Marne, qu'à l'exutoire de la Seine. En conduisant à l'eutrophisation, l'augmentation des charges azotées et phosphorées sont de nature à modifier les populations algales ; la limitation par la silice entraîne le remplacement d'espèces diatomiques par des espèces de groupes indésirables formant des colonies difficilement consommables pour les niveaux trophiques supérieurs ou s'accumulant sous forme de mousse mucilagineuse (Cyanobactéries, Dinophycées, etc...), (Cugier et al., 2003, ce rapport).

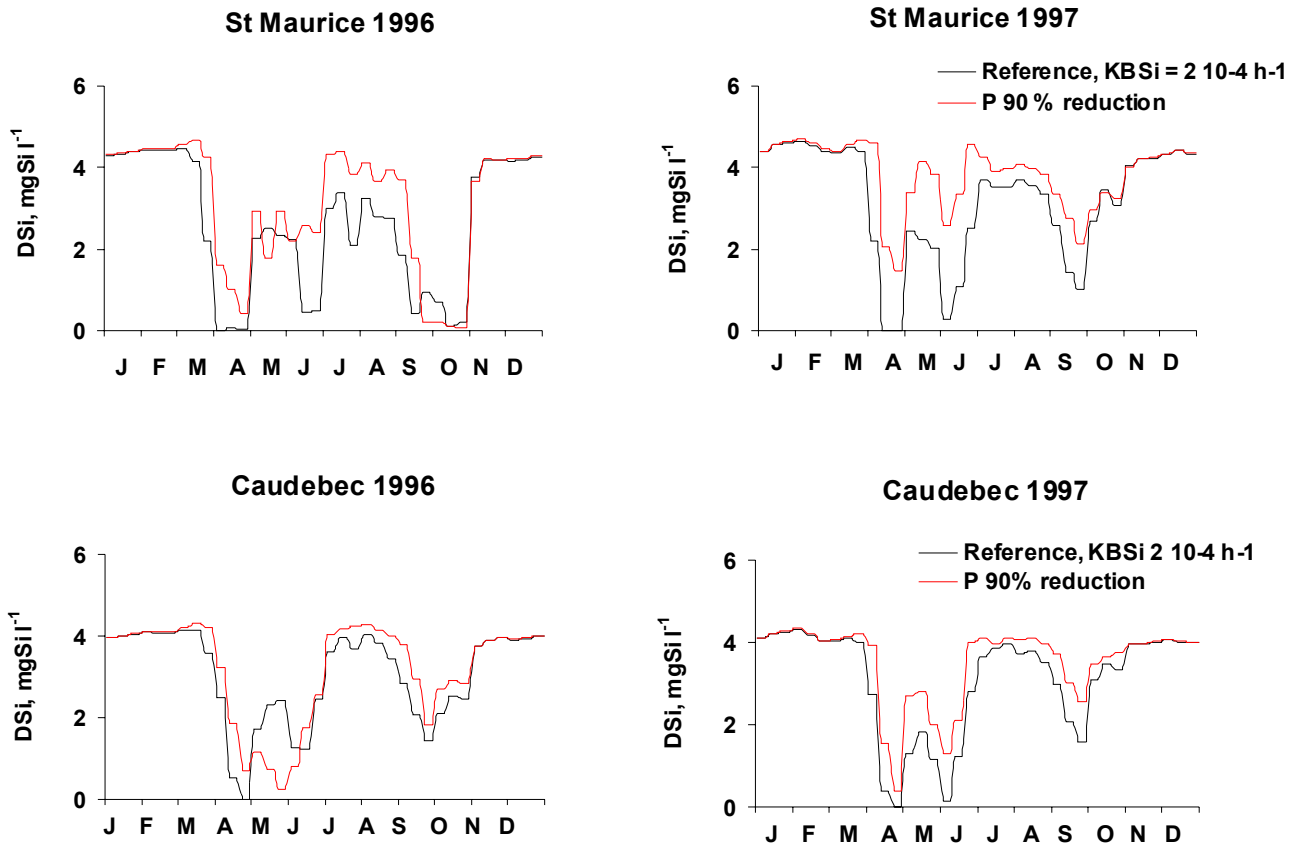


Figure 5. Simulations des variations saisonnières de la silice dissoute (DSi, mg Si L⁻¹) avec un coefficient de dissolution de la silice de $2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ à St Maurice et à Caudebec en 1996 et 1997, pour des conditions actuelles de la charge en phosphore et avec une réduction de 90 % de cette charge.

3.4. Bilan de la silice dans le bassin de la Seine

Bilan annuel à l'échelle du bassin

Les flux de DSi et BSi à Caudebec en 2001 ont été calculés sur la base des concentrations et des débits mesurés à l'échelle saisonnière (fréquence bimensuelle), (Figure 6). Le flux de silice biogénique ne représente qu'environ 17 % du flux de silice dissoute.

Le flux de DSi des bassins amont a été calculé à l'échelle annuelle sur la base de la concentration en silice prise en compte dans la composante du débit de base du modèle HYDROSTRAHLER (Billen et al., 1994), soit 4.5 mg Si L^{-1} et du débit à Caudebec. Le flux de silice biogénique est calculé à partir du flux de MES à Caudebec, auquel on attribue une concentration de base en silice biogénique, égale à la valeur asymptotique de la courbe $\text{mgBSi gMES}^{-1} = f(\text{MES})$.

Le flux de DSi en provenance du bassin amont, supérieur à celui de l'aval montre qu'il s'est produit un prélèvement dans le continuum aquatique, qui se traduit au contraire par une augmentation du flux de DSi (Figure 6). Compte tenu de la rétention dans les réservoirs d'environ $0.4 \text{ kT Si an}^{-1}$ (cf § ci-dessous), le bilan révèle une rétention d'environ 13 kT Si an^{-1} dans le réseau hydrographique.

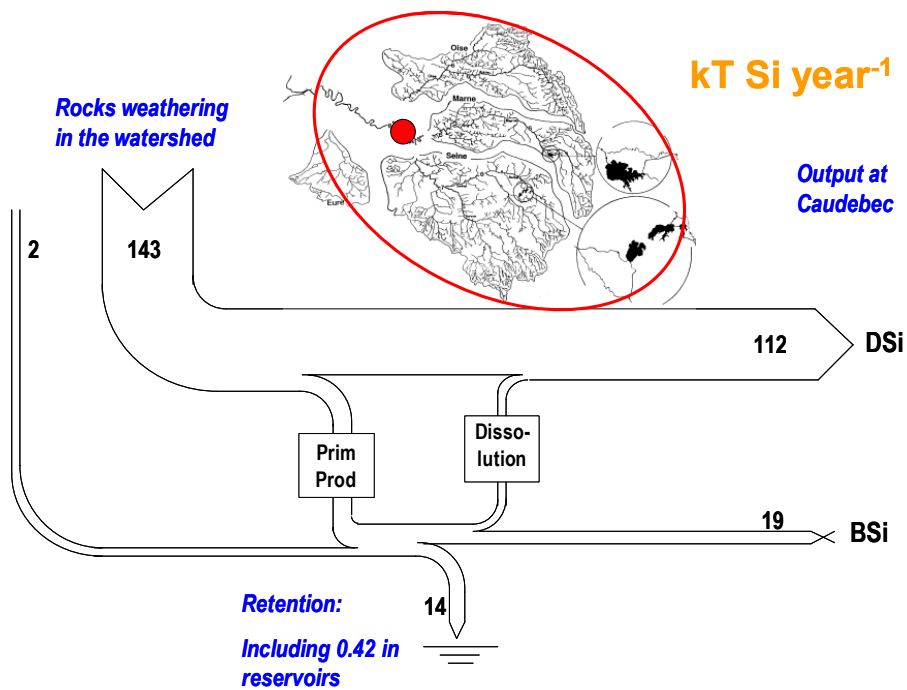


Figure 6. Bilan annuel (kT Si an^{-1}) de la silice dans à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine, en 2001.

Bilan annuel dans les réservoirs

Les bilans dans les réservoirs, établis pour les années 1994 et 1995, montrent peu de différences entre les deux années (Garnier et al., 1999). On considère donc que les ordres de grandeur obtenus restent valables pour l'année 2001 (Tableau 5).

Tableau 5. Rétention de la silice dans les trois grands réservoirs du bassin de la Seine en kT Si an^{-1} pour les années 1994 et 1995, soit un total de l'ordre de $0.4 \text{ kT Si an}^{-1}$.

DSi	Marne R.	Aube R.	Seine R.
1994	0.22	0.08	0.13
1995	0.17	0.08	0.15

Les processus étudiés en détail dans le réservoir Marne permettent de mieux comprendre la circulation et les transformations de la silice dans ces milieux stagnants (Garnier et al., 2000, Figure 7).

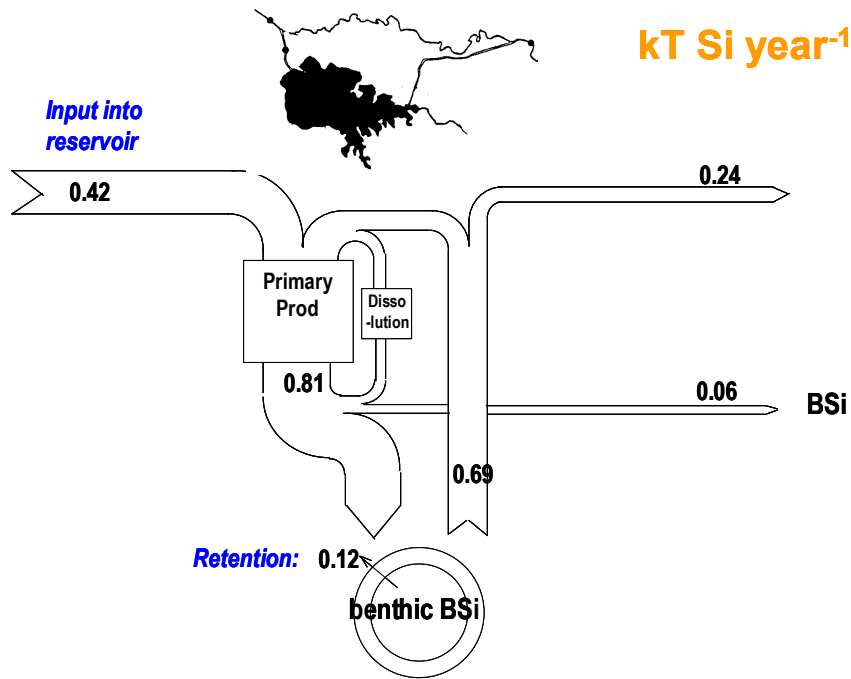


Figure 7. Bilan ($kT Si an^{-1}$) et transformations de la silice dans le réservoir Marne.

Le bilan montre un recyclage interne important, par la production primaire (mesure au ^{14}C) et le recyclage benthique (mesure de flux par des cloches benthiques). La rétention, i.e. l'accroissement du stock benthique représente environ 30 % des apports (Figure 7).

Bilan estival dans la Marne

Les calculs des flux estivaux ont été réalisés selon le même principe que ceux des flux annuels. Alors qu'à l'échelle annuelle la rétention de silice est de 10 %, pour la saison estivale cette rétention est de 35 % (Figure 8). La rétention dans le réservoir Marne ne représente qu'environ 3 % de la rétention totale dans le sous-bassin.

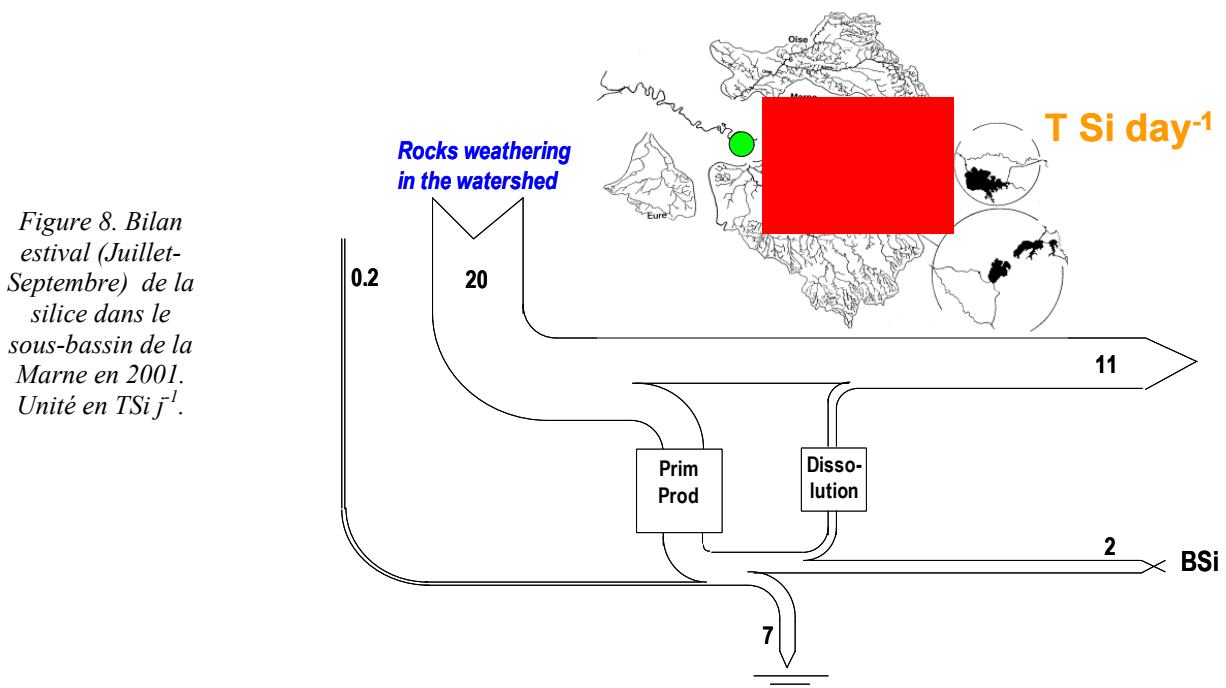


Figure 8. Bilan estival (Juillet-Septembre) de la silice dans le sous-bassin de la Marne en 2001. Unité en $T Si j^{-1}$.

Compte tenu de la dynamique saisonnière du développement du phytoplancton, la rétention de silice est logiquement plus importante en été, les diatomées alourdis par leur frustule sédimentent dans le réseau. Le développement d'algues périphytiques (diatomées benthiques) important dans les petits cours d'eau peut également contribuer à séquestrer la silice (Flipo et al., 2003, ce rapport). A l'échelle annuelle, une partie de ce matériel est évidemment remis en circulation par dissolution, mais aussi par effet de chasse quand les débits augmentent en automne et en hiver.

Bilan estival dans la Seine fluviale

Les bilans des sous-bassins de l'Oise et de la Seine amont ont été calculés i) pour la silice dissoute, à partir des débits et des concentrations de la période considérée (juin-septembre) et ii) pour la silice biogénique, à partir des flux de MES, pour lesquelles on connaît le contenu en silice biogénique. Afin de boucler les flux d'eau, nous avons estimé les débits du bassin versant propre par différence entre les entrées et la sortie à Caudebec auxquels nous avons associé des concentrations en silice dissoute sur la base des concentrations en apports diffus tels que pris en compte dans le modèle Sénèque et un contenu des MES en silice biogénique.

Il se produit le long du secteur fluvial de la Seine un enrichissement en silice biogénique de 10 % (à l'entrée du secteur) à 15 % (Caudebec), (Figure 9). Le bilan montre une importante dissolution entre Paris et Poses, compatible avec le stock sédimentaire accumulé au cours de l'été, mais également dès le printemps (Figure 9). La dissolution de 23 TSi j^{-1} est cohérente avec les travaux effectués sur le stockage des particules (Bonté & Mouchel, 2002) et les résultats expérimentaux des coefficients de dissolution (cf. § 3.2).

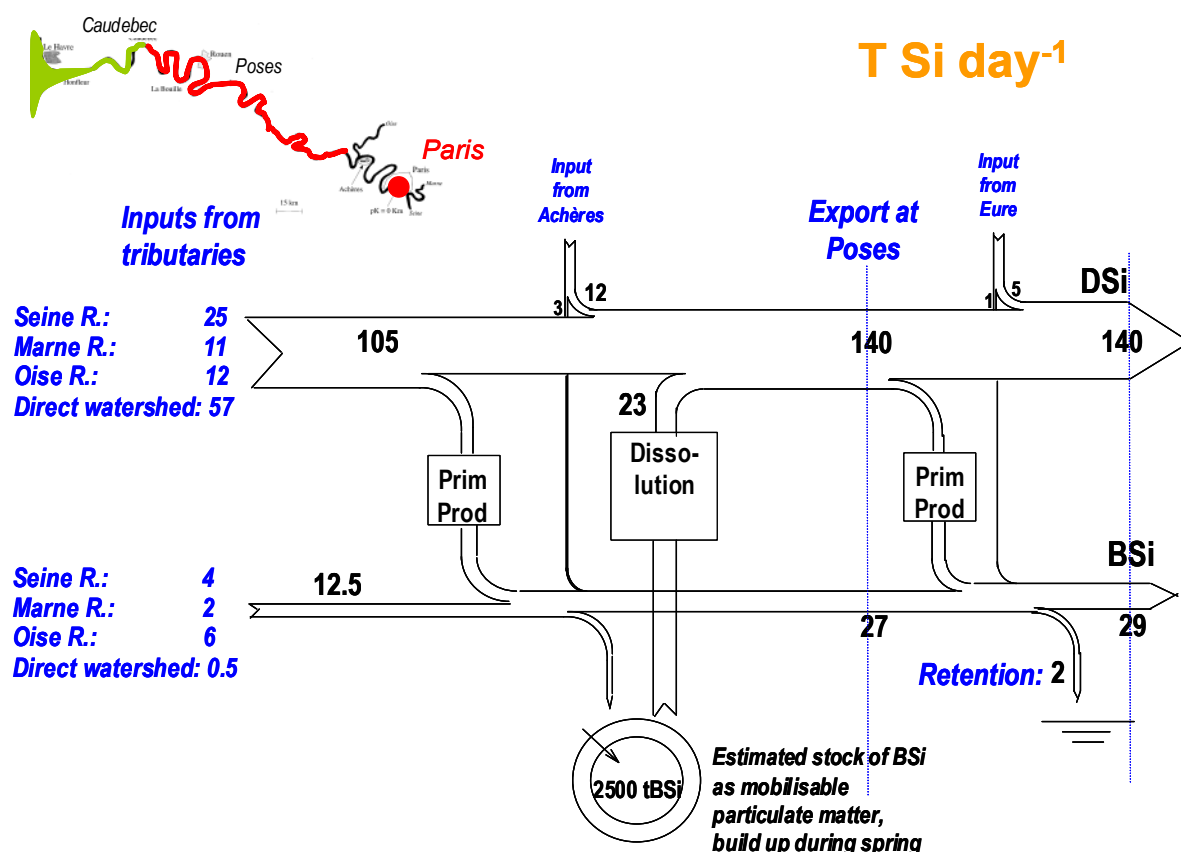


Figure 9. Bilan estival de la silice dans la Seine fluviale, des exutoires des sous-bassins à Caudebec pour l'année 2001. Unité en TSi j^{-1} .

Dans le secteur de Poses à Caudebec, la rétention, relativement faible, est probablement liée aux débits relativement élevés, les temps de séjour étant trop court pour que le phytoplancton forme des biomasses élevées dans ce secteur d'environ 110 km (Garnier et al., 1995, Garnier et al., 2001). L'établissement du bilan de silice dissoute dans ce secteur Poses-Caudebec entre 1993 et 2001 (Garnier et al., 2002) montre en effet que la rétention, calculée pour la période de juillet à septembre, est d'autant plus faible que le débit est élevé (Figure 10). Ainsi 6 % (2001) à 47 % (1993) de la silice dissoute peuvent être stockés (temporairement) dans ce secteur selon les conditions hydrologiques.

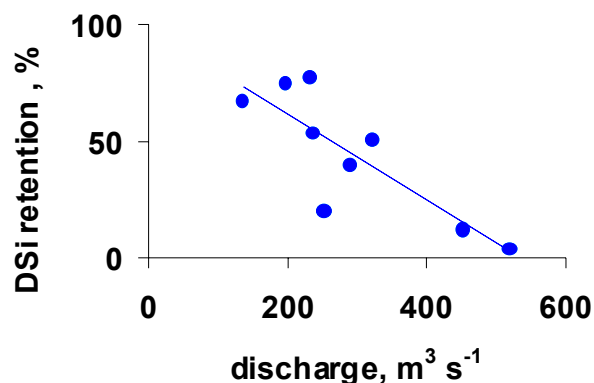


Figure 10. Variation de la rétention de la silice dissoute(% DSi) en fonction des débits($m^3 s^{-1}$). Période de juillet à septembre de 1993 à 2001.

Afin d'avoir une vue générale de ces bilans sur l'ensemble du continuum, des têtes de bassins à la zone côtière, des estimations de la dynamique de la silice ont été effectuées à partir d'une campagne réalisée en septembre 2001 dans le bouchon vaseux de la Seine dans le cadre du programme Seine Aval (Garnier et al., 2003 en préparation). Les résultats montrent que sur le stock de silice biogénique immobilisée dans le bouchon vaseux (de l'ordre de 2000 TBSi), une fraction assez faible serait remobilisée par dissolution, de telle sorte que le bouchon vaseux ne serait pas une source de silice pour la zone côtière, susceptible d'atténuer les phénomènes d'eutrophisation. Le flux de silice sortant dans le secteur des 15 pm de salinité serait du même ordre que le flux à Caudebec ($140 TDSi j^{-1}$). Ces résultats restent toutefois à confirmer dans le cadre du programme Seine-Aval.

4. Conclusions et perspectives

La partie méthodologique du travail réalisé au cours de cette année 2002 a permis de valider la méthode mise en œuvre au laboratoire depuis 1999, et d'en introduire une autre, aux résultats comparables, et plus facile d'utilisation. Elle permet notamment de travailler avec des petites quantités de matériel, ce qui est particulièrement adapté aux expériences de dissolution de la silice.

Du point de vue des expériences de dissolution de la silice biogénique et de la détermination de la constante de dissolution, nous avons mis au point un protocole adapté à nos objectifs de modélisation. Nous avons déjà testé plusieurs échantillons contenant de la silice biogénique d'origine différentes et pouvons d'ores et déjà fournir une gamme de variation de la valeur de cette constante. Il nous reste en 2003 à confirmer ces valeurs. Nous chercherons également à explorer un échantillon typique de silice biogénique en milieu fluvial : un stock de diatomés.

Plusieurs valeurs de la constante de dissolution de la silice biogénique ont été testées par le modèle. Les résultats montrent que si le modèle répond bien aux différentes valeurs de la constante, il semble

que la simulation de la silice dissoute par le modèle puisse être en outre améliorée par une meilleure prise en compte du compartiment des diatomées. En effet, si le bloom phytoplanctonique printanier est relativement bien simulé en relation avec la consommation de silice dissoute, les développements estivaux et les déficits en silice le sont moins bien. Outre une détermination plus précise de la constante de dissolution de la silice, nous allons aussi orienter nos investigations vers l'introduction d'un nouveau compartiment de diatomées d'automne.

Enfin, nous avons établi un bilan de la silice à l'échelle du bassin de la Seine, et précisé ces bilans à des échelles plus locales. Il apparaît que le silice biogénique représente une assez faible proportion des flux de silice, en 2001 au moins. Nous avons tous les éléments concernant les formes de la silice pour une étude comparative de ces bilans pour l'année 2002, année hydrologiquement plus sèche que 2001. Il nous manque à ce jour des valeurs de débits pour pousser plus loin notre analyse. Les bilans ont également montré que la rétention dans les réservoirs est relativement faible par rapport à celle que l'on peut calculer pour le réseau hydrographique. Cette rétention peut avoir des causes très diverses selon ce secteur du réseau. Dans les sous-bassins, la rétention peut être due aux prélèvements par les diatomées planctoniques qui sédimentent, mais aussi aux diatomées benthiques, composantes du périphyton particulièrement développé dans les petites rivières peu profondes. L'immobilisation par cette voie est assez temporaire, car les stocks de ces organismes sont mis (remis) en suspension lors des crues. Dans les grands axes, outre la sédimentation des diatomées planctoniques, il se produit une accumulation de la matière organique planctonique qui s'associe avec la matière organique d'origine domestique formant des agrégats qui amplifient l'immobilisation de la silice biogénique. Ce phénomène est typique du bouchon vaseux, dans l'estuaire aval.

Au total, nous poursuivrons les différents types d'approches, de toute évidence complémentaires et interactives, *in vitro*, *in vivo*, et celle de la modélisation, pour mieux comprendre la dynamique de la silice, élément qui doit être considéré comme un élément nutritif au même titre que le phosphore et l'azote si l'on veut comprendre et combattre les phénomènes d'eutrophisation dans le continuum aquatique, des têtes de bassin aux zones côtières.

5. Références bibliographiques

- Anderson, G. F., (1986). Silica, diatoms and a freshwater productivity maximum in Atlantic coastal plain estuaries. Chesapeake Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 22 : 183-197.
- Billen G., Garnier J. et Hanset Ph. (1994). Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia*, 289:119-137.
- Billen, G., Garnier, J., Meybeck, M., (1998). Les Sels nutritifs, l'ouverture des cycles. Chap 12. In : La Seine en son Bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé (Meybeck M., De Marsily G. & Fustec F. eds). Elsevier, Paris. p.531-575.
- Bonté Ph. & Mouchel JM (2002). Flux et temps de séjour des particules dans le bassin de la Seine. PIREN-Seine Rapp de synthèse 1998-2001cd ROM 77 pp.
- Conley, D.J., & Schelske, C.L., Stoermer, E.F., (1993). Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication., *Marine Ecology Progress series*, 101 : 179-192.
- Conley, D.J., (1998). An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments. *Marine Chemistry*, 63 : 39-48.
- Conley, D.J. & Schelske, C.L., (2001). Biogenic silica. In *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Biological Methods and Indicators*, Smol, J. P., H. J. B. Birks & W. M. Last, (Editors), Kluwer Academic Press, pp. 281-293.
- Conley, D.J., (2002). The global Silica Cycle. *Global Biogeochemical Cycles*. Unpublished document.
- Cugier Ph., Billen G., Garnier J., Menesguen A. & Guillaud J.-F. (2003). Modélisation des transferts des nutriments de la Seine vers la Baie de Seine et de l'eutrophisation côtière. Rapport PIREN-Seine, Phase 4, exercice 2002, 12p.
- DeMaster, D.J., (1981). The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim.* 45 : 1715-1732.
- D'Ayguevives A. (2002). Dynamique saisonnière de la silice dans un bassin hydrographique anthropisé (la Seine). Origine et devenir des formes dissoute et biogénique. Rapport DEA STE, Université Paris XII-Val de Marne, 50 p.
- Dixit S, Van Cappellen P, Van Bennekom A J (2001). Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*, 73: 333-352
- Eggiman, D.W., Manheim, F.T., Betzer, P.R., (1980). Dissolution and analysis of amorphous silica in marine sediments. *J. Sediment Petrol*, 50 : 215-225.
- Flipo N., Even S., Poulin M., Tusseau-Vuillemin M.-H. (2003). Le Grand Morin : contributions du benthos et du plancton aux bilans biogéochimiques. 2003. Rapport PIREN-Seine, Phase 4, exercice 2002, 12p.
- Garnier J., Leporcq B. Sanchez N. & Philippon (1999)- Biogeochemical budgets in three large reservoirs of the Seine basin (Marne, Seine & Aube reservoirs). *Biogeochemistry*, 47: 119-146
- Garnier J., Billen G., Sanchez N., & Leporcq B (2000a). Ecological functioning of a large reservoir in the upstream basin of the river Seine (Marne reservoir, France). *Regulated River*, 16:51-71.
- Greenwood, J.E., Truesdale, V.W., Rendell, A.R., (2001). Biogenic silica dissolution in seawater, in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography* 48 : 1-23.
- Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Bodungen, B.V. (1997). Effect of Danube River dam on Black Sea biochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386 : 385-388.
- Kamatani A. & Riley J.P. (1979). Biogenic silica dissolution in seawater, in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography*. 48 : 1-23. (in Greenwood, J.E., Truesdale, V.W., Rendell, A.R., 2001).
- Lawson, D.S., Hurd, D.C., et Pankratz, H.S., (1978). Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assemblages at various temperatures. *American Journal of Science* 278 : 1373-1393.
- Marshall, W.L., (1980). Amorphous silica solubilities I. Behavior in aqueous sodium nitrates solutions ; 25-300°C, 0-6 molal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,44 : 907-913.

- Ragueneau, O., & Treguer, P., (1994). Determination of biogenic silica in coastal waters : applicability and limits of the alkaline digestion method. *Mar. Chem.*, 45 : 43-51.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., (1963). The influence of organisms on the composition of sea water, in : *The Sea*, M.N. Hill, ed., vol.2, Wiley (Interscience), NewYork, pp.26-27.
- Rickert, D., Schlüter, M., et Wallmann, K. (2002). Dissolution kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (3) : 439-455.
- Rodier, J.,(1984). *L'analyse de l'eau*. 7ème édition. Dunot (ed). 1365pp.
- Tréguer, P., Nelson, D.M., Van Bennekom, A.J., DeMaster, D.J, (1995). The silica balance in the world ocean : a reestimate. *Science*, 268 : 375-379.
- Van Cappellen, P., (1996). Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea water. *Chemical Geology*, 132 : 125-130.
- Van Cappellen, P., Qiu, L., (1997). Biogenic silica dissolution in sediments of Southern Ocean. II. Kinetics. *Deep-Sea Research II*, 44 (5) : 1129-1149.