

Développement phytoplanctonique et dynamique des nutriments dans la Seine en 1999.

Garnier Josette, Xavier Philippon, Séverine Pinault, Anun Martinez et Julien Nemery

UMR Sisyphe 7619, CNRS/UPMC, Boite 123, Tour 26, étage 54 place Jussieu, 75005 Paris

Au cours de l'année 1999, des suivis saisonniers de la biomasse phytoplanctonique et des nutriments (phosphates, silice, nitrates et ammonium) ont été analysés aux exutoires de l'Oise, de la Seine et de Marne, aux stations de Méry, Neuilly et Choisy respectivement. La station de St Maurice dans la Marne, située à l'aval de Neuilly, à environ une douzaine de km. Les prélèvements ont été réalisés à une fréquence bi-hedomadaire, dès la baisse des débits au printemps.

Nous avons de plus, dans la Marne à St Maurice, analysé la silice biogénique pendant le bloom printanier et pendant la crue qui l'a précédé. La mobilité du phosphore a également été appréhendée à travers un travail expérimental en laboratoire et une analyse de données obtenues sur des sédiments du réseau hydrographique de la Seine.

1. Introduction

Les études que nous avons menées sur l'eutrophisation ont permis par la modélisation de montrer que la réduction du développement algal et l'amélioration de l'oxygénation nécessitait un traitement drastique du phosphore en station d'épuration, y compris dans les produits lessiviels. Peu d'attention a été portée au phosphore provenant des sols agricoles longtemps considéré comme immobile (Haygarth & Stephen, 1999). La mobilité potentielle du phosphore est un concept relativement nouveau. Comme le phosphore d'origine ponctuelle, le phosphore diffus participe à l'eutrophisation des eaux de surface. Alors que seul le phosphore inorganique soluble est directement accessible pour les végétaux, le phosphore particulaire et le phosphore dissous organique peuvent le devenir. L'hydrologie a évidemment un rôle important sur la mobilité, les variations temporelles de l'intensité de la pluie, la durée et l'intervalle entre deux pluies affectant le transfert du phosphore des sols vers les eaux de surface et de subsurface. Les processus biologiques contrôlent également la disponibilité du phosphore. Si de nombreuses études ont porté sur le rôle du phosphore dans les phénomènes d'eutrophisation des eaux continentales, les essais de restauration ont montré une méconnaissance à relier les apports en phosphore avec une description quantitative de la qualité de l'eau.

Nous avons également montré qu'aux concentrations en phosphore rencontrées dans la Seine, la silice pouvait devenir limitante dans le réseau hydrographique aux moments des blooms printaniers de diatomées, ce qui peut entraîner le développement d'espèce non désirables des Chlorophycées, voire -en milieux stagnants surtout- des Cyanophycées. 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 appréhendant les formes réellement biodisponibles des nutriments.

2. Stratégie d'investigations & matériel et méthodes

2.1. Les investigations en 1999

Au cours de l'année 1999, des suivis saisonniers de la biomasse phytoplanctonique et des nutriments (phosphates, silice, nitrates et ammonium) ont été analysés aux exutoires de l'Oise, de la Seine et de Marne, aux stations de Méry, Neuilly et Choisy respectivement. La station de St Maurice dans la Marne, située à l'aval de Neuilly, à environ une douzaine de km a également été échantillonnée.

Cette étude a été réalisée en même temps que l'étude des flux larvaires (cf Akopian *et al.*, ce rapport). Les prélèvements ont été réalisés à une fréquence bi-hedomadaire, dès la baisse des débits au printemps.

C'est à la station de St Maurice, que nous avons effectué les prélèvements pour analyser la silice sous sa forme biologique, c-à-d incorporée dans le frustule des diatomées.

Le phosphore biodisponible a été analysé ponctuellement dans différents types de sédiment, caractérisés par leurs contenus en phosphore total et en carbone.

2.2. Matériel et méthodes

Les variables de qualité "de routine"

La chlorophylle a été mesurée par la méthode de Lorenzen (1967). Phosphates, silice, nitrate et ammonium ont été analysés par des méthodes colorimétriques selon Eberlein et Kattner (1987), Rodier (1984) et Jones (1984) respectivement. Les MES ont été analysées par pesée après séchage à 50°C du matériel recueilli sur un filtre GF/F prépesé. Le carbone organique particulaire des matières en suspension a été analysé avec un analyseur DC-180 (Dohrman) sur des filtres de 12 mm de diamètre GF/F grillés à 500 °C.

La silice biogénique

La silice biogénique est déterminée par une extraction à la soude chaude (puis neutralisation à l'acide) sur des matières en suspension (au moins 100 mg recueilli par centrifugation d'environ 10 litres d'eau). L'extrait est dosé par la méthode classique (Rodier, 1984) en fonction du temps, environ toutes les 30 mn pendant 5-6 heures. La cinétique d'apparition de la silice montre deux phases, caractérisées par des pentes bien différenciées (Figure 1); La réalisation d'un plateau indique que la silice restante est moins soluble. 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 (Ragueneau & Tréguer, 1994).

Le phosphore mobile

La mobilité du phosphore a été déterminée par la méthode d'échange isotopique (Fardeau & Jappe, 1982; Fardeau *et al.*, 1991; Fardeau, 1993). Le phosphore isotopiquement échangeable est le compartiment où les végétaux puisent leur phosphore, et correspond donc au compartiment du phosphore assimilable. Cette méthode permet par rapport aux méthodes de spéciation chimique (William *et al.*, 1976) de s'affranchir de la non-spécificité des extractions et permet par rapport aux méthodes de bioessais (Williams *et al.*, 1980; Qotbi *et al.* 1996) d'obtenir des résultats à l'échelle de la journée; elle est donc utilisable en routine.

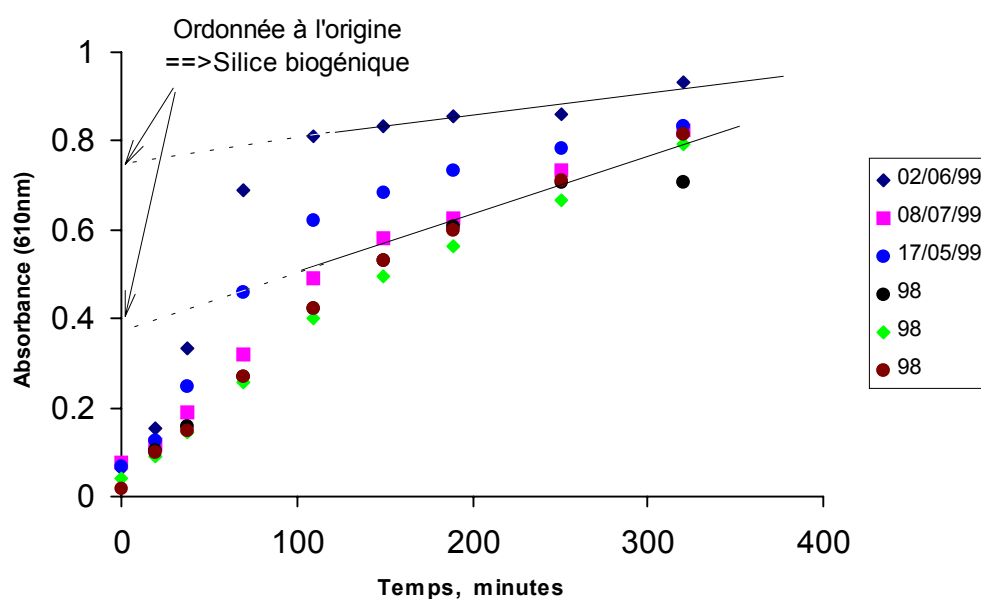


Figure 1. Cinétique en fonction du temps de la dissolution de la silice.

Un traceur (^{32}P) sous forme de PO_4^{3-} est injecté dans un système sédiment/MES et eau dans lequel on considère un compartiment d'ions libres instantanément échangeables et un compartiment d'ions non instantanément échangeables, mais mobiles. Le compartiment des ions phosphates libres comprend deux unités, l'une comprenant les ions en solution, l'autre comprenant des ions adsorbés qui passent de la phase adsorbée à la phase liquide en un temps très bref (Figure 2).

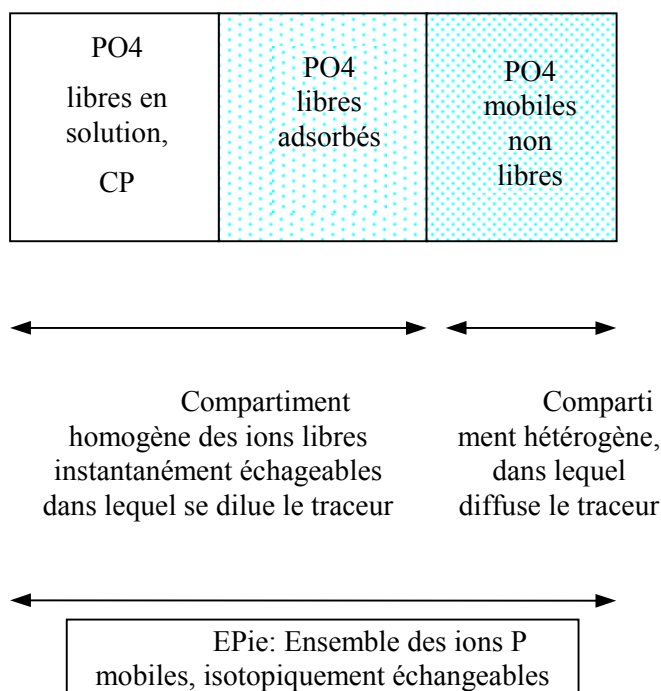


Figure 2. Représentation schématique des différents compartiments qui constituent l'ensemble des ions mobiles.

Expérimentalement, on injecte une quantité de traceur R0 dans une suspension en état d'équilibre (concentration en ^{31}P constante au cours du temps). La radioactivité restante est déterminée, par la technique de scintillation liquide, à différents intervalles de temps en prélevant quelques millilitres de suspension que l'on filtre immédiatement sur une membrane de porosité 0.22 μm .

La détermination expérimentale de la radioactivité au temps t0 et t (soit R0 et Rt) ainsi que la mesure de la concentration en ions P dans la solution (CP en $\mu\text{gP/gSédiment}$), permet de calculer la teneur en ions échangeables au temps t:

$$\text{EPIe}_t = \text{CP} / (\text{Rt}/\text{R0}) \quad (\mu\text{gP/gSédiment})$$

Les changements dans le temps de la concentration en ^{32}P dans la solution sont en théorie décrits par une fonction complexe qui se décompose en une somme d'exponentielles simples (Fardeau, 1981). Empiriquement on peut décrire ces échanges par la relation suivante (Fardeau, 1991):

$$\text{Rt}/\text{R0} = (\text{R}_1/\text{R0}) \cdot t^{-n}$$

avec 2 inconnues, 1) n, un paramètre caractérisant la cinétique de transfert des ions phosphates entre la phase solide et liquide, 2) R1/R0 fraction de la radioactivité injectée qui reste en solution après 1 minute (indice de la capacité de fixation du phosphore par le sédiment).

On peut ainsi calculer par exemple, la quantité d'ions isotopiquement échangeables entre 1 mn et 2 mois (Pool A), entre 2 mois et 1 an (Pool B), et en plus d'1 an (Pool C).

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques de l'année 1999

Conformément à nos observations précédentes, le développement phytoplanctonique se produit après la chute des débits hivernaux. Une crue tardive en avril, conduit une floraison de faible biomasse (47 $\mu\text{gChla l}^{-1}$ à St Maurice), et de très courte durée (Figure 3).

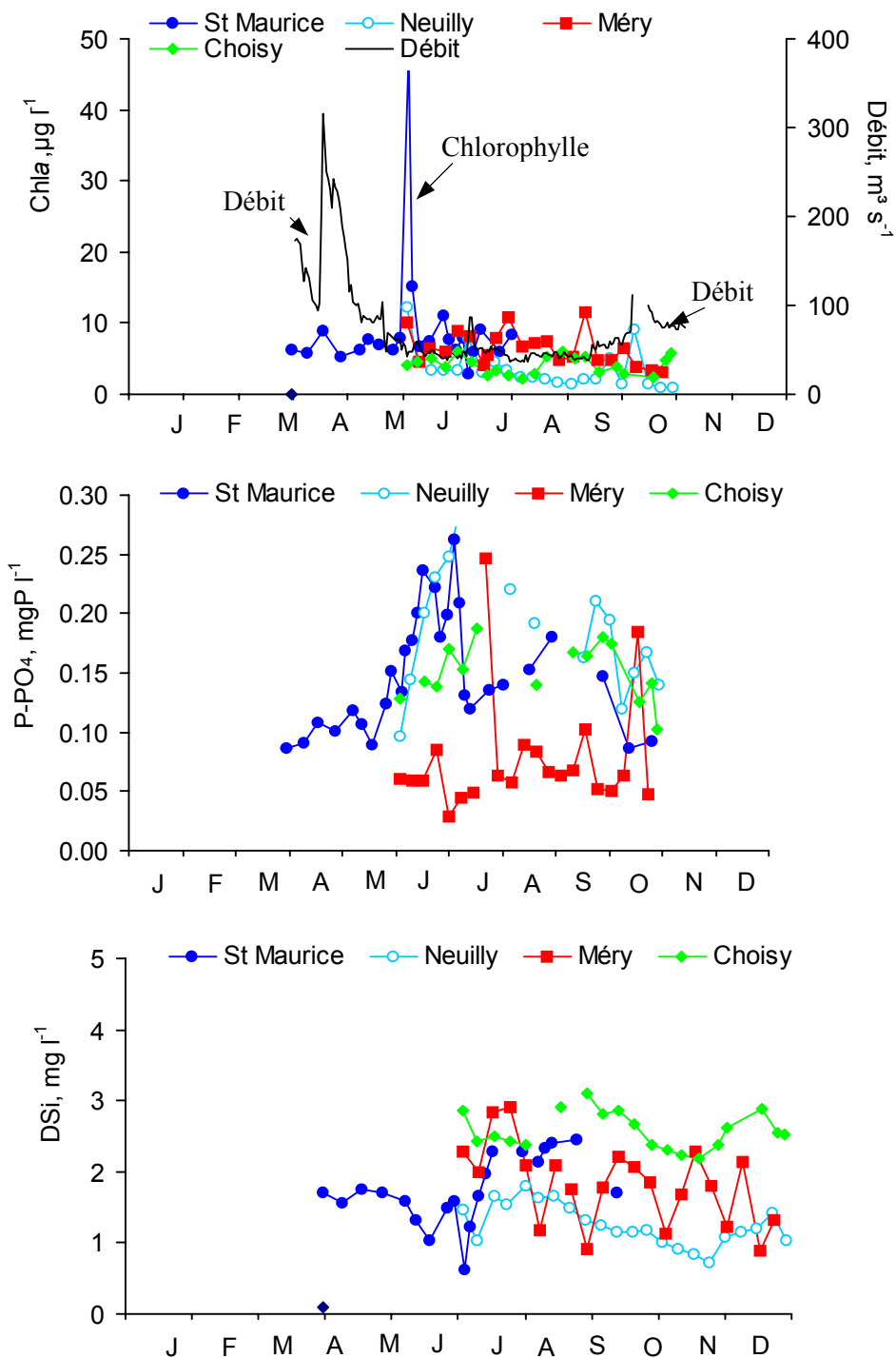


Figure 3. Variations saisonnières de la concentration en chlorophylle a (invariablement basse tout l'été quelques soient les stations), des phosphates et de la silice dissoute aux stations Neuilly et St Maurice à l'exutoire de la Marne, à Choisy à l'exutoire de la Seine et à Méry à l'exutoire de l'Oise.

Conformément au schéma général du développement phytoplanctonique (Garnier et al, 1995, cf. aussi Garnier et al., 1998), les concentrations en chlorophylle aux exutoires sont relativement basses pendant tout l'été.

Les concentrations en phosphates sont de l'ordre de 150 $\mu\text{gP l}^{-1}$ dans la Marne et dans la Seine, significativement plus faibles dans l'Oise (50 $\mu\text{gP l}^{-1}$), (Figure 3). Les niveaux augmentent dès

que la dilution par les débits diminue. Une diminution estivale (à St Maurice notamment) peut traduire une diminution des rejets ponctuels ou/et une consommation par le phytoplancton en amont.

Les concentrations en silice dissoute diminuent classiquement au moment de la poussée phytoplanctonique printanière (cf. St Maurice), montrant que le peuplement algal est composé de diatomées (Figure 3). Une diminution s'observe en novembre traduisant à nouveau un développement tardif de diatomées (cf. Neuilly et Méry). On remarquera les niveaux en silice plus élevés en Seine qu'en Marne et Oise, probablement dus à des différences lithologiques.

NB: quelques échantillons restent à analyser pour compléter les séries de données.

Les variations saisonnières en nitrates présentent une évolution connue, avec une diminution régulière du printemps à l'été, qui s'explique tant par une dénitrification estivale que par la contribution importante des eaux souterraines (moins chargées en nitrates), dans la Marne par exemple.

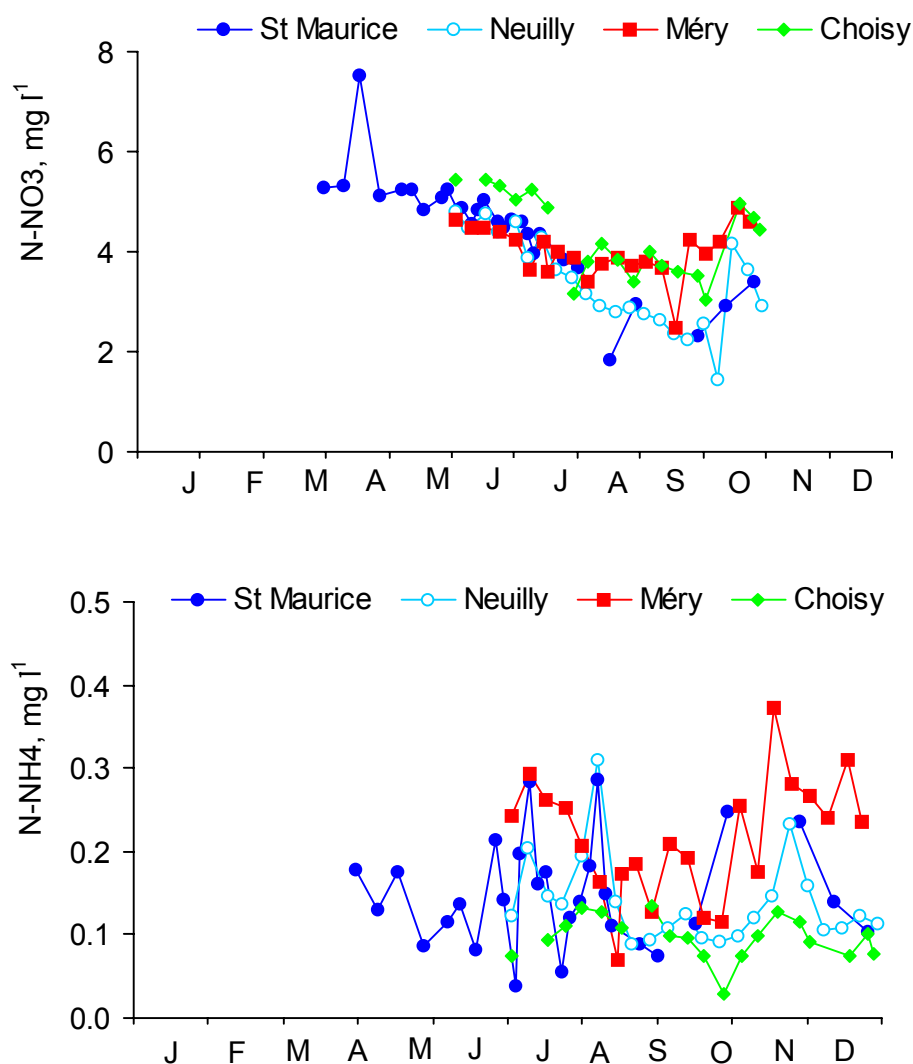


Figure 4. Variations saisonnières de la concentration en nitrate et en ammonium aux stations Neuilly et St Maurice à l'exutoire de la Marne, à Choisy à l'exutoire de la Seine et à Méry à l'exutoire de l'Oise

Les concentrations en ammonium sont les moins élevées dans la Seine, les plus élevées dans l'Oise. Les valeurs estivales sont plus faibles, différences sans doute tant liées à une alternance de production/dégradation qu'à une nitrification (Figure 4).

En matière de modélisation, cette nouvelle base de données de 1999, dont un des intérêts est de correspondre à une année à faible développement phytoplanctonique complétera celles des années antérieures, exploitées en 1998 avec le modèle SENEQUE, Riverstrahler (Billen et al., 1994) appliqué à la Seine. Cette base de données présente en outre l'intérêt de couvrir de nombreuses variables "classiques" de qualité, parfois mal exploitée d'un point de vue de la modélisation (c'est le cas de l'ammonium en particulier, mais aussi de la silice dont le dosage systématique est récent). Cette étude à haute fréquence de prélèvements permettra en outre de mieux différencier les bilans de nutriments des grands sous-bassins (cf. Billen et al., 1998). Les études nouvelles menées sur la silice biogénique et le phosphore biodisponible devraient enfin permettre d'affiner encore la dynamique du phytoplancton et des nutriments.

3.2. Variations saisonnières de la silice biogénique à St Maurice

Malgré la faible importance du bloom phytoplanctonique au printemps 1999, il existe une bonne coïncidence entre les variations de la concentration en chlorophylle *a* et celles de la silice biogénique (Figure 5a).

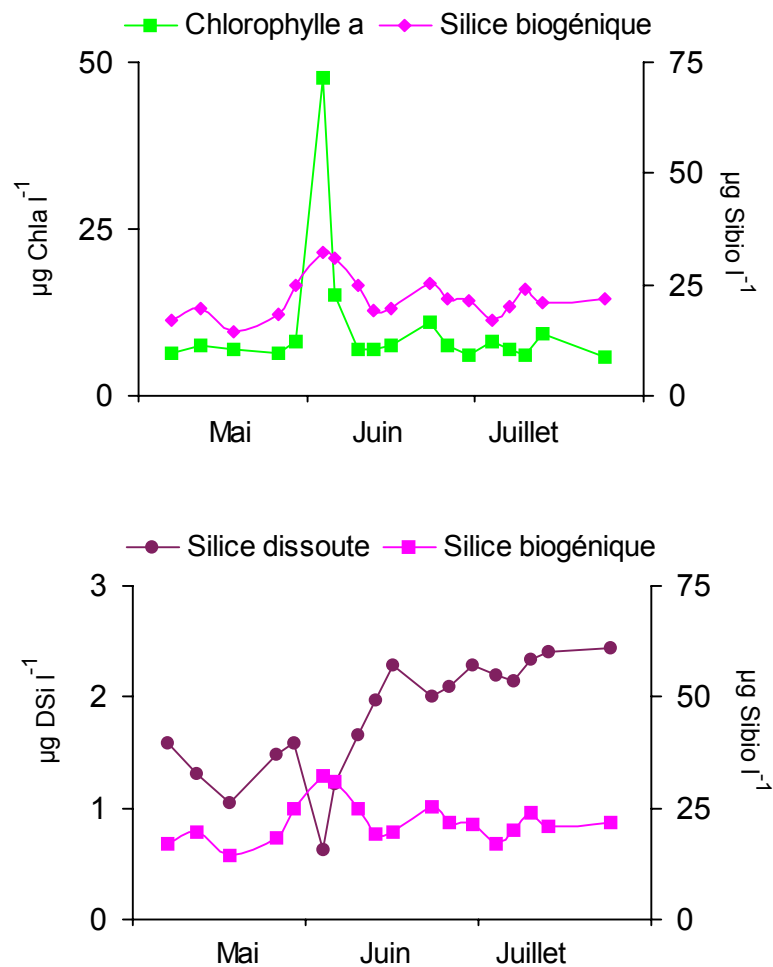


Figure 5. Variations de la concentration en silice biogénique (Sibio) pendant le bloom estival a) comparée à la concentration en chlorophylle (Chla), b) comparée à la concentration en silice dissoute (Dsi).

De même, il existe une bonne coïncidence entre l'augmentation de la silice biogénique et la diminution de la silice dissoute pendant la floraison algale. La reconstitution du stock de silice avec les apports d'amont s'effectue rapidement en raison de la courte durée de la poussée algale. La reconstitution du stock à un niveau estival plus élevé montre (comme pour les nitrates), la contribution significative des eaux souterraines -plus chargées en silice- aux eaux superficielles (Figure 5).

De manière inattendue, la crue printanière d'avril a contribué à une augmentation significative de la concentration en silice dans la colonne d'eau, les valeurs étant bien plus élevées que durant le bloom de silice (Figure 6).

Des expériences devront être mises en oeuvre pour comprendre s'il s'agit d'une reprise de matériel algal sédimenté dans le lit de la rivière ou encore d'apports par des zones latérales productives dont le matériel serait mis en circulation par l'inondation, ou encore de formes minérales extrêmement solubles.

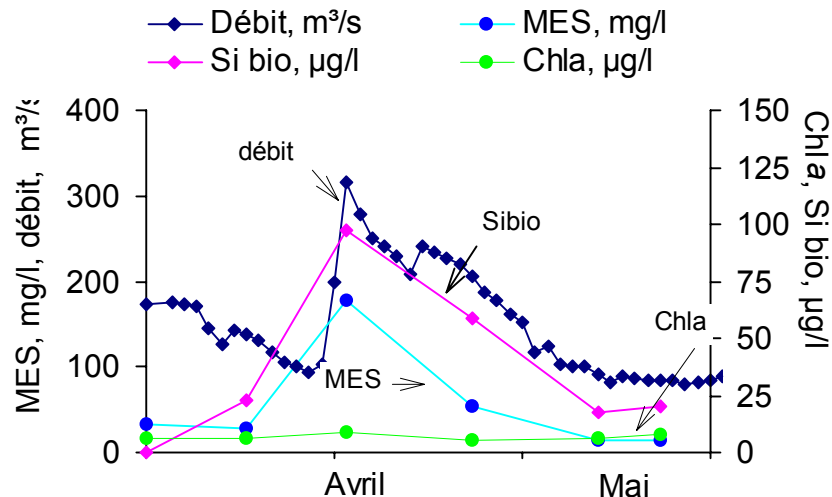


Figure 6. Variations de la concentration en silice biogénique (Sibio) pendant la crue du début avril. Représentation simultanée avec le débit, les matières en suspension (MES) et la concentration en chlorophylle (Chla).

3.2. La mobilité du phosphore

Dans une suspension

A titre d'exemple, les changements dans le temps de la concentration en ^{32}P en solution (R_t/R_0) pour un sol en suspension auquel on a ajouté des concentrations croissantes en phosphates (Morel et al., 1994; 1996) sont montrés à la figure 7.

La décroissance de la radioactivité dans la solution suit le même schéma quelque soit la concentration en phosphate: elle est rapide pendant les 10 premières minutes, plus lente ensuite.

La détermination expérimentale de la radioactivité au temps t_0 et aux temps 1, 10, 40, 70 et 100 mn ainsi que la mesure de la concentration en ions P dans la solution nous ont permis de calculer la teneur en ions échangeables aux différents temps (EPie_t), (Figure 8).

Si les cinétiques d'échange semblent très semblables pour les différentes concentrations en phosphates ajoutés, il apparaît que la quantité d'ion échangeable est d'autant plus grande que les concentrations sont élevés.

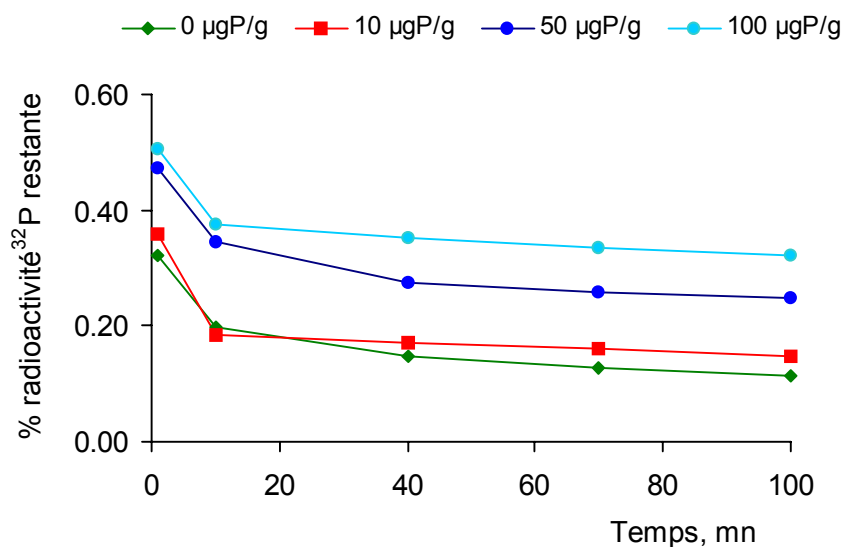


Figure 7. Pourcentage de décroissance de la radioactivité dans la solution pour différentes concentrations de phosphates ajoutés à la suspension.

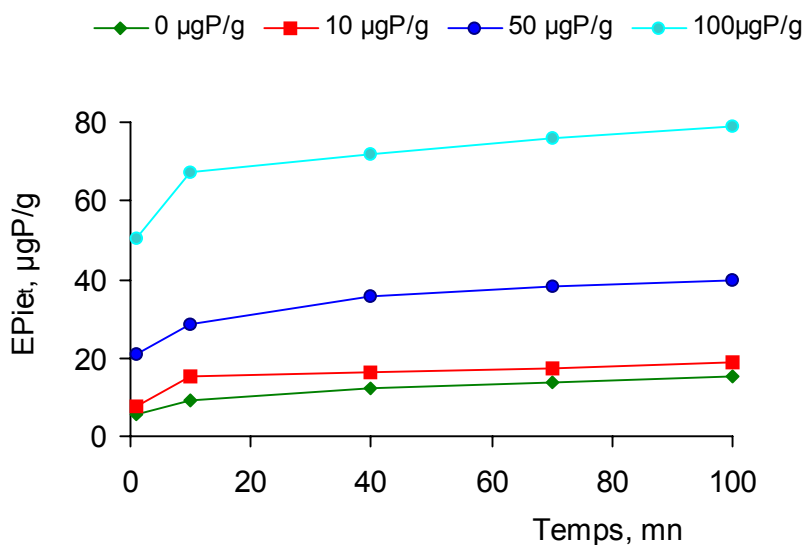


Figure 8. Quantité de phosphore échangeable (EP_{ie} ; $\mu\text{gP/g}$) aux temps de prélèvements pour la suspension aux différentes doses d'enrichissement en phosphore.

Dans les sédiments du réseau de la Seine

La quantité d'ions isotopiquement échangeables entre 1 mn et 2 mois (Pool A) d'une variété de sédiments de la Seine a été analysée en fonction de leur teneur en phosphore (Figure 9). Dans une gamme de la teneur en phosphore de quelques $\mu\text{gP/g}_{\text{sec}}$ à $6000 \mu\text{gP/g}_{\text{sec}}$, il apparaît un nuage orienté bien décrit par une relation linéaire dont l'ordonnée à l'origine indique qu'il existe un contenu en phosphore de base ($223 \mu\text{gP/g}_{\text{sec}}$) en deçà duquel le phosphore n'est pas échangeable dans cet intervalle de temps.

NB: Les plus fortes valeurs correspondent à des sédiments prélevés en aval d'Achères, les plus faibles à des sédiments de petites rivières.

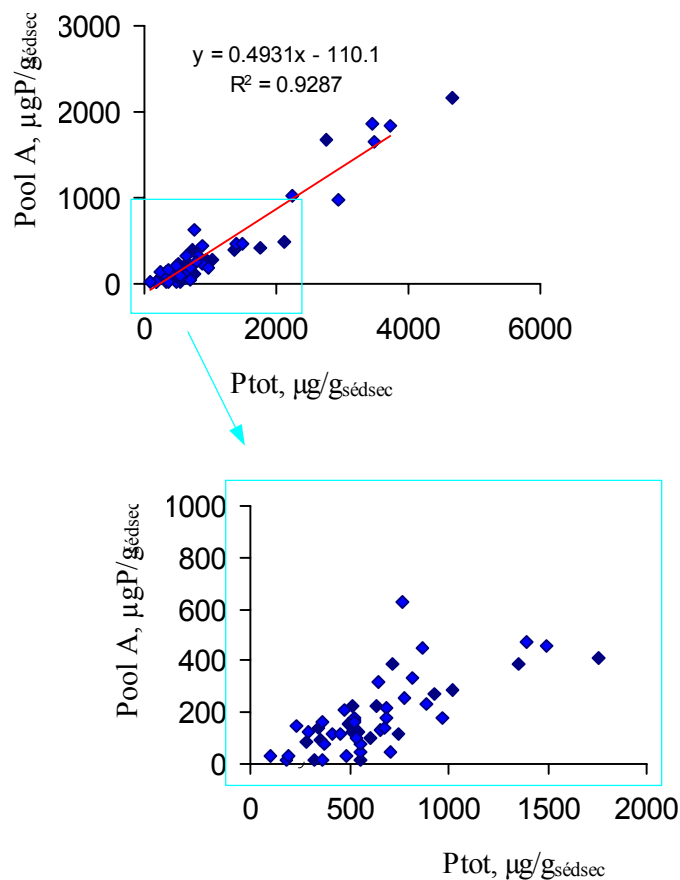


Figure 9. Quantité d'ions isotopiquement échangeables entre 1mn et 2 mois (Pool A) en fonction de la teneur en phosphore des sédiments.

En éclatant les échelles des axes x-y, on met en évidence la valeur de base du phosphore du sédiment, d'environ 200-250 $\mu\text{gP/g}_{\text{sec}}$ ainsi qu'une relation du pool A à la teneur en phosphore du sédiment qui n'est pas linéaire.

La quantité d'ions isotopiquement échangeables entre 1mn et 2 mois (Pool A) a pu être mise en relation avec le contenu en matière organique du sédiment pour une partie des échantillons (Figure 10).

Les résultats obtenus avec la matière organique sont similaires à ceux observés avec le contenu en phosphore des sédiments, c-à-d une relation linéaire significative quand on considère l'entièreté de la gamme de sédiments étudiés, avec une ordonnée à l'origine indiquant qu'en dessous de 1.5 $\text{mgC/g}_{\text{sec}}$, il n'y a pas de phosphore échangeable. Dans une gamme réduite de la teneur en matière organique, la liaison avec le pool A n'apparaît pas bien décrite par une relation linéaire.

Ces premières analyses permettent d'ores et déjà de montrer que le pool A augmente avec le contenu en phosphore et en carbone. Nous chercherons à montrer si la mobilité du phosphore résulte uniquement de phénomènes d'adsorption-désorption ou s'il existe des lois plus complexes.

Outre les sédiments, nous chercherons à comprendre la mobilité du phosphore dans d'autres substrats (les matières en suspension dans la colonne d'eau sus-jacente par exemple).

Au total, il s'agit de mieux représenter la dynamique du phosphore dans le modèle, et mieux comprendre son comportement et son impact dans la rivière. L'enjeu de gestion actuel est important; on constate en effet une diminution des phosphates dans les produits lessiviels, mais des phosphates

vont être par ailleurs introduits dans les eaux de distribution pour s'affranchir de l'effet du plomb des canalisations des habitations anciennes.

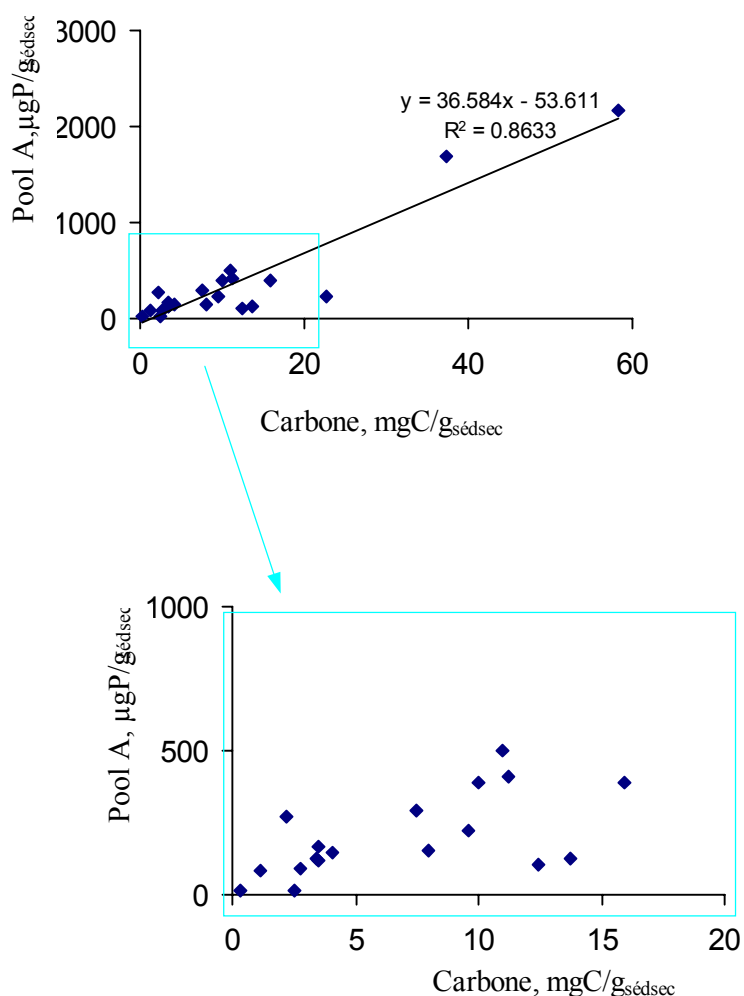


Figure 10. *Quantité d'ions isotopiquement échangeables entre 1mn et 2 mois (Pool A) en fonction de la teneur en carbone des sédiments.*

4. Conclusions et perspectives

Le travail réalisé en 1999, essentiellement basé sur l'expérimental et les observations en 1999 sera poursuivi en 2000. Nous réaliserons de nouveau un suivi saisonnier de la qualité de l'eau aux exutoires de différents sous-bassins. Dans ce cadre d'observations, nous poursuivrons nos investigations sur la silice, avec l'objectif de réaliser des bilans de silice dissoute et biogénique, ce qui permettra d'appréhender les phénomènes de sédimentation et de reprise par les crues. Nous poursuivrons également l'analyse de la dissolution de la silice. En ce qui concerne le phosphore, nous étudierons sa mobilité dans les différents compartiments source pour la rivière (sédiment, matière en suspension, laisses de crues, apports domestiques...).

L'objectif de ces travaux est au total de mieux simuler les observations par une représentation plus fine des processus, en particulier celles obtenues à haute fréquence de prélèvements (2 fois par semaine contre 2 fois par mois).

5. Références bibliographiques

- Billen G., Garnier J. & Meybeck M. (1998a). Les sels nutritifs: l'ouverture des cycles. Chapitre 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. 531-565
- 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. (1997). The Phison River Plume: coastal eutrophication in response to changes in land use and water management in the watershed. *Aquat. Microb. Ecol.*, 13 : 3-17.
- Conley D., Schleske C. Stoemer E. (1993). Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101:179-192.
- Eberlein K & Katter G (1984). Automatic method for the determination of orthophosphate and dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326: 354-357
- Fardeau J.C. & Jappe J., 1982. Intérêt des cinétiques d'échanges isotopiques pour la caractérisation du phosphore assimilable des sols. *Sci. Sol.* 2: 113-123.
- Fardeau J.C, Morel C. & Boniface R., 1991. Cinétique de transfert des ions phosphate du sol vers la solution du sol: paramètres caractéristiques. *Agronomie* 11:787-797.
- Fardeau J.C., 1993. Le phosphore assimilable des sols: sa représentation par le un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie* 13: 317-331.
- Garnier J., Billen G. & Coste M. (1995). Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the river Seine: Observations and modelling. *Limnol. Oceanogr.* 40: 750-765.
- Garnier J., Billen G., Hanset Ph., Testard P. & Coste M. (1998b). Développement algal et eutrophisation. Chapitre 14. In: *La Seine en son bassin Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé* (Meybeck M., De Marsily G & Fustec F. eds). Elsevier, Paris. p. 593-626.
- Humborg C, Ittekkot V, Cosiascu A & Bodungen BV (1997). Effect of Danube River dam on Black sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386: 385-388.
- Jones M.N. (1984). Nitrates reduction by shaking with cadmium, alternative to cadmium columns. *Water Res.* 18:643-646.
- Lorenzen CJ (1967). Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12: 343-346.
- Morel C., Tiessen H., Moir J. & Steward J.W. (1994). Phosphorus transformations and availability due to crop rotations and mineral fertilization assessed by an isotopic exchange method. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 58: 1439-1445.
- Morel C., Tiessen H. & Steward J.W. (1996). Sensitivity to equilibration periods of phosphate sorption and isotopic exchange method assessing Q/I relationship in soil. *Soil Sci.* 161: 459-467.
- Qotbi A., Dauta A., Sarpedonti V. & Promeyrat S. (1996). Estimation of the available phosphate for phytoplankton stored in the soft sediments of the river Lot. *Hydrobiologia*, : 1-5
- Ragueneau O. & Tréguer P. (1994). Determination of biogenic silica in coastal water: applicability and limits of the alkaline digestion methods. *Marine Chemistry*, 45:43-51.
- Rodier J (1984). *L'analyse de l'eau*. 7ème édition. Dunot (ed). 1365 p.
- Williams J.D.H., Jaquet J.-M. & Thomas R.L. (1976). Forms of phosphorus in surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 33: 413-429.
- Williams J.D.H., Shear H. & Thomas R.L. (1980). Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different form of phosphorus in sedimentary materials in Great Lakes. *Limnol. Oceanogr.* 25:1-11.

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes de la Compagnie Générale des Eaux qui ont participé à cette étude: MM. Hébert, Kruze et Leconte pour les prélèvements, M Brignon et Mme Rouquet pour les informations fournies au cours de l'étude