

Rapport de synthèse

Phase 7
(2015-2019)

Volume 5

Sources et dynamique
de la matière organique
dans le bassin de la Seine

Sommaire général

Introduction : Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine	4
Suivi de la dynamique spatio-temporelle de la matière organique dissoute du bassin de la Seine pendant une année par spectrométrie de fluorescence 3D	8
Approches combinées globales et moléculaires pour le suivi des caractéristiques de la matière organique dans le bassin de la Seine	50
Propriétés optiques de la matière organique dissoute (MOD) : traçage de ses sources et dynamique dans la plaine de la Bassée.	74
Dynamiques spatiales et temporelles des flux de carbone et du métabolisme des gravières de la Bassée.....	96
Assimilation des données de l’oxygène dissous en Seine par ProSe-PA	118

Introduction : Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine

G. Varrault¹, E. Parlanti², A. Goffin¹, A. Huguet³, S. Guillon⁴, S. Wang⁵

¹LEESU, Université Paris-Est (UMR MA 102), UPEC, Ecole des Ponts ParisTech, AgroParisTech, Créteil, France

² Université de Bordeaux, UMR EPOC 5805 CNRS, Talence

³ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619 Metis, Paris

⁴ MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de Géosciences, 77300 Fontainebleau

⁵ Université PSL, Mines ParisTech, Equipe Systèmes Hydrologiques et Réservoirs

La matière organique (MO) dans les systèmes aquatiques est un mélange très complexe et dynamique de composés organiques provenant de sources naturelles et d'apports anthropiques (Bauer et al., 2011 ; Cawley et al., 2012 ; Artifon et al., 2019). L'origine allochtone (débris végétaux et sols terrestres) ou autochtone (production aquatique *in situ*) de la MO naturelle influence sa composition et ses propriétés qui vont déterminer sa réactivité dans les écosystèmes aquatiques (Besemer et al., 2009 ; Lambert et al., 2017). La MO naturelle est principalement formée par des processus biogéochimiques tels que la photosynthèse, l'excrétion ou la sécrétion par les organismes, la dégradation de la biomasse végétale (Artifon et al., 2019). La concentration et la composition de la MO dépendent du bassin versant environnant (nature, occupation des sols) et elles dépendent également de la connectivité hydrologique entre le cours d'eau (lit mineur), sa plaine d'inondation et les eaux souterraines, qui contrôle le transfert de la MO terrestre et d'origine aquatique vers le cours d'eau (Besemer et al., 2009).

La MO joue un rôle essentiel dans les écosystèmes aquatiques de surface (Stedmon et al., 2003) en raison du nombre de processus dans lesquels elle intervient. Quelle que soit sa source, elle joue un rôle central sur la nature du métabolisme (hétérotrophe ou autotrophe) des cours d'eau. La MO influence également la spéciation, la solubilité, la toxicité et le transport des polluants organiques et inorganiques (Buffle, 1988 ; Campbell, 1995). Elle est aussi impliquée dans les réactions photochimiques aqueuses, le cycle et la disponibilité des nutriments (Bormann et Likens, 1967 ; Nebbioso et Piccolo, 2013). Les mécanismes impliqués dans tous ces processus dépendent fortement non seulement de la quantité de MO, mais aussi de sa nature chimique, de ses propriétés physico-chimiques et de sa composition. La MO est également une préoccupation majeure dans la potabilisation de l'eau (Baghoth et al., 2011 ; Liden et al., 2017) car elle affecte l'efficacité des procédés de traitement de l'eau, la couleur, l'odeur et le goût de l'eau, et peut entraîner la formation de sous-produits de désinfection (Bieroza et al., 2010, Baghoth et al., 2011 ; Liden et al., 2017). Les activités humaines, notamment pour la Seine qui est sous forte pression urbaine, modifient la nature de la MO en raison des apports provenant notamment des rejets de stations d'épuration des eaux usées (Matar et al., 2012). Malgré leur rôle clé dans les processus environnementaux, la composition et la réactivité de la MO sont encore trop peu connues

L'objectif de ce volume est ainsi de mieux caractériser les sources et la dynamique spatio-temporelle de la MO dans le bassin de la Seine. Dans le chapitre 1, la variabilité spatio-temporelle de la matière organique dissoute (MOD) en Seine, Marne et Oise en amont de l'agglomération ainsi que son évolution de l'amont à l'aval de l'agglomération Parisienne, selon un gradient d'urbanisation sont étudiées. La caractérisation de la MOD est effectuée grâce à l'étude de ses propriétés optiques notamment par spectroscopie de fluorescence 3D. Cette technique offre une cadence analytique élevée ainsi qu'un potentiel d'analyse en ligne et en temps réel de la MOD.

Dans le chapitre 2, afin d'appréhender la complexité physicochimique de la MO, une caractérisation structurale plus fine, mais également plus lourde, est couplée à l'étude des propriétés optiques de la MOD. Cette approche combinée, globale et moléculaire, nous permettra *in fine* d'augmenter notre degré d'expertise et capacité d'interprétation des propriétés optiques de la MOD. Les sites atelier de l'Orge, de l'axe de Seine et de la Bassée ont été étudiés.

Dans le chapitre 3, la MOD est caractérisée dans les nappes d'eau souterraine de la Bassée qui sont en connexion avec la Seine. L'échantillonnage s'est déroulé durant deux situations hydrologiques contrastées : hautes eaux en mars 2017 et basses eaux en novembre 2017. Les caractéristiques de la MOD sont étudiées par spectroscopie optique (absorbance UV-Visible et fluorescence 3D) dans les eaux de surface (Seine et gravières) et dans les nappes souterraines (alluvion et craie).

Dans le chapitre 4, le métabolisme de la gravière de la Cocharde est étudié. Cette gravière est considérée comme un exemple d'annexe hydraulique de la Seine dans la plaine alluviale de la Bassée. Les sources et les flux de carbone ainsi que leur variabilité temporelle sont étudiés permettant ainsi de caractériser la dynamique temporelle du métabolisme. L'obtention de ces résultats a nécessité des développements instrumentaux et méthodologiques innovants autour du suivi haute fréquence des paramètres physico-chimiques et des gaz dissous.

Dans le cinquième chapitre, ProSe-PA (ProSe en Parallèle et Assimilation de données) est appliqué sur des données réelles de concentration en oxygène dissous en Seine depuis l'amont de Paris jusqu'à l'estuaire. Avant d'assimiler ces mesures réelles, un diagnostic de la simulation des concentrations en oxygène dissous par le modèle direct est réalisé. L'objectif est d'affiner les clés de répartition de la matière organique dissoute (MOD) dans la rivière ainsi que la calibration des activités de la MOD biodégradable afin d'améliorer les concentrations en oxygène dissous simulées.

Principaux résultats et perspectives

Les travaux réalisés durant cette phase ont permis de caractériser pour la première fois la MO dissoute colloïdale et particulière à l'échelle globale mais aussi moléculaire dans le bassin de la Seine. Notre étude a montré une grande variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques de la MOD et de la MOP dans les sites ateliers de l'axe Seine, de l'Orge et de la Bassée. Cette variabilité traduit la grande hétérogénéité des constituants de la MO, de ses sources, naturelles et anthropiques, et des processus de transformation dans les eaux de surface. Les propriétés optiques de la MOD ont permis de discriminer les différents sites, mais aussi l'impact des conditions hydrologiques.

Le suivi à une fréquence hebdomadaire pendant un an (360 échantillons, 12 sites d'échantillonnage) associé à une caractérisation de la MOD en spectroscopie de fluorescence 3D a permis de mettre en évidence des caractéristiques communes de la MOD présente en Seine, Marne et Oise à l'amont de l'agglomération parisienne. Certaines différences de nature de MOD dans les trois cours d'eau ont également été soulignées. En outre, des différences importantes en termes de dynamique de la MOD ont été observées pour les trois cours d'eau. Par exemple, l'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques est très fortement corrélée avec le débit total et le débit ruisselé pour la Seine. Ces corrélations décroissent fortement dans le cas de la Marne et surtout dans le cas de l'Oise. Ces différences de dynamique la MOD selon le cours d'eau sont encore en cours d'interprétation. A l'aval de Paris, sur l'axe Seine, l'impact de l'agglomération et notamment celui des rejets des stations d'épuration sur la nature et la quantité de MOD a également été mis en évidence. En outre, en utilisant les 360 échantillons collectés, un modèle de prédiction du COD par des indicateurs issus de la spectroscopie de fluorescence 3D a pu être établi. Dans la prochaine phase du Piren Seine, le suivi de la MOD et de sa dynamique dans le bassin de la Seine pourrait être effectué à haute

fréquence grâce à l'utilisation d'une sonde de mesure *in situ* de la fluorescence actuellement dans son dernier stade de développement dans le cadre du programme Mocopée en collaboration avec le SIAAP.

Les analyses moléculaires, riches d'information mais plus lourdes que les analyses globales (fluorescence par exemple), initiées au cours de cette phase seront poursuivies lors de la phase à venir, permettant d'enrichir le jeu de données actuel, encore limité au vu du temps nécessaire pour la préparation et l'analyse des différents échantillons. Nous pourrions à terme croiser l'ensemble des résultats (analyses globales et moléculaires) afin de proposer (i) des indicateurs de sources de la MO et (ii) une cartographie de la MO le long du continuum terre-mer de la Seine.

L'étude des propriétés optiques de la MOD réalisée dans les eaux de surface (Seine et gravières) et les eaux souterraines (craie et alluvions) de la plaine de la Bassée en hautes eaux et en basses eaux ont montré des caractéristiques de MOD contrastées entre trois compartiments (eaux de surface, craie et alluvions) et entre les deux périodes d'étude. En période de crue, les sources terrigènes sont majoritaires pour les eaux de rivière tandis la MOD de la nappe de la craie démontre une forte activité biologique et de faibles apports terrestres. Un mélange de ces différentes sources est observé dans les alluvions. En période de basses eaux, la MOD des eaux de surface est toujours distincte de celle des eaux souterraines mais les sources terrigènes sont moins marquées et l'activité biologique et donc les sources autochtones plus importantes. Les propriétés optiques de la MOD varient nettement entre mars et novembre avec une contribution des sources autochtones plus importantes en basses eaux. Des similitudes des propriétés de la MOD observées entre les différents compartiments suggèrent des connexions entre eux. Afin d'approfondir ces interprétations, il est pertinent de réaliser d'autres observations dans différentes conditions hydrologiques et/ou saisonnières. Il serait également intéressant de pouvoir caractériser en parallèle la MOD des eaux poreuses des sols environnants, voire la matière organique des sols, pour pouvoir mieux appréhender les différentes sources et transferts vers les eaux de surface et souterraines.

Egalement dans la plaine de la Bassée, le métabolisme de la gravière de la Cocharde a été étudié. La quantification du bilan hydrique et du fonctionnement hydrologique de la gravière, préalable nécessaire à l'étude de son fonctionnement métabolique a été effectué. A l'échelle annuelle, le bilan hydrique présente un déficit net, et les gravières (et en particulier la gravière de la Cocharde) apparaissent alimentées par les eaux souterraines. A l'échelle saisonnière, l'intensité et le sens du flux gravière-nappe sont variables, avec en particulier un flux net depuis la gravière vers la nappe en période sèche. Les émissions nettes de CO₂ et de CH₄ par la gravière de la Cocharde ont été estimées à l'échelle annuelle. A l'échelle saisonnière, les flux varient en intensité et en sens. En période estivale, l'intensité des flux de méthane augmente alors que le CO₂ est pompé par la gravière. Ces effets contrastés seraient dus au fonctionnement en deux couches du plan d'eau stratifié thermiquement, combinant une minéralisation anaérobie pour le compartiment benthique (libérant du méthane capable de remonter jusqu'à l'interface eau-air) tandis qu'une forte activité photosynthétique a lieu dans la couche superficielle (consommant le CO₂ y compris celui diffusant depuis la couche profonde). Le suivi partiel dans une autre gravière semble confirmer ce fonctionnement. La première série temporelle haute fréquence de pression partielle de CO₂ dans l'eau a été acquise dans la gravière de la Cocharde en juillet-août 2018. Cette méthodologie innovante ouvre de nombreuses perspectives pour la compréhension du fonctionnement métabolique et du cycle du carbone. La dynamique mesurée du CO₂ dissous est cohérente avec celle de l'oxygène dissous et du métabolisme qui en est déduit. La mesure du pH en continu reste cependant nécessaire pour aller plus loin et estimer le métabolisme à partir de pCO₂.

Les données de l'oxygène dissous de l'année 2011 en Seine ont été assimilées par ProSe-PA après avoir redéfini les clés de répartition de la MOD et calibré les réactivités de la MOD. Les simulations des concentrations en O₂ dissous en Seine ont ainsi été sensiblement améliorées. Afin d'améliorer encore les performances de ProSe-PA, plusieurs pistes sont proposées. Par exemple, une meilleure caractérisation de la MOD en Seine permettrait sans doute d'améliorer la simulation des concentrations en O₂ dissous. Les clés de répartition de la MOD pourraient également être intégrées dans les paramètres dynamiques. Les simulations multi-espèces de phytoplancton et de bactérie pourraient également être testées.

Bibliographie

- Artifon V., Zanardi-Lamardo E., Fillmann G. (2019) Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of the Total Environment* 649 1620–1635
- Bagtho S.A., Sharma S.K., Amy G.L. (2011) Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation emission matrices and PARAFAC. *Water Research*, 45, 797-809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.005>
- Bauer JE and Bianchi TS (2011) Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation. In: Wolanski E and McLusky DS (eds.) *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Vol 5, pp. 7–67. Waltham: Academic Press.
- Besemer K., Luef B., Preiner S., Eichberger B., Agis M., Peduzzi P. (2009) Sources and composition of organic matter for bacterial growth in a large European river floodplain system (Danube, Austria). *Org Geochem.* 40(3): 321–331.
- Bieroza M. Z., Bridgeman J., Baker A. (2010) Fluorescence spectroscopy as a tool for determination of organic matter removal efficiency at water treatment works. *Drinking Water Engineering and Science*, 3, 63–70. <https://doi.org/10.5194/dwes-3-63-2010>
- Bormann F. H. and Likens G. E. (1967) Nutrient Cycling, *Science*, 155 (3761), pp. 424–429. <https://doi.org/10.1126/science.155.3761.424>
- Buffle J. (1988) *Complexation reactions in aquatic system: an analytical approach*. Ellis Horwood, New York, p 692
- Campbell PGC. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier A, Turner DR (eds) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Wiley, Chichester, Grande-Bretagne, pp 45–102
- Cawley K. M., Butler K. D., Aiken G. R., Larsen L. G., Huntington T. G., and M. McKnight D. (2012) Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed. *Mar. Pollut. Bull.*, 64(8), pp. 1678–1687.
- Lambert T., Bouillon S., Darchambeau F., Morana C., Roland F.A.E., Descy J-P., Borges A.V. (2017) Effects of human land use on the terrestrial and aquatic sources of fluvial organic matter in a temperate river basin (The Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry* 136, <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0387-9>
- Lidén A., Keucken A., Persson K.M. (2017) Uses of fluorescence excitation-emissions indices in predicting water treatment efficiency. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.003>
- Matar, Z (2012) *Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés*, Thèse Université Paris-Est, 258p.
- Nebbio A. and Piccolo A. (2013) Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 405 (1), pp. 109–124. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363>
- Stedmon C. A., Markager S., and Bro R. (2003) Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.*, 82 (3–4), pp. 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)

Suivi de la dynamique spatio-temporelle de la matière organique dissoute du bassin de la Seine pendant une année par spectrométrie de fluorescence 3D

Angélique Goffin^{1,2}, Sabrina Guérin², Vincent Rocher², Gilles Varrault^{1*}

1 LEESU, Université Paris-Est (UMR MA 102), UPEC, Ecole des Ponts ParisTech, AgroParisTech, Créteil, France

2 SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, Colombes, France

* varrault@u-pec.fr

Résumé

Un suivi de la dynamique spatio-temporelle de la matière organique dissoute du bassin de la Seine a été réalisé pendant une année par spectrométrie de fluorescence 3D. Pour ce faire, une campagne de prélèvement hebdomadaire a été réalisée en Seine, Marne et Oise sur un ensemble de 12 sites de prélèvement entre juillet 2015 et juin 2016 permettant la collecte de 373 échantillons.

Un modèle PARAFAC a été développé pour obtenir une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente. Dix composantes de fluorescence ont été identifiées avec six composantes de type substances humiques et quatre composantes de type protéique.

Nous avons pu mettre en évidence de nombreuses similitudes pour la MOD de la Seine, Marne et Oise en amont de l'agglomération même si des différences de qualité de MOD existent entre les 3 cours d'eau. L'Oise par exemple présente une signature plus humique. En outre une dynamique différente de la MOD a été observée dans les 3 cours d'eau lorsque le débit de la rivière augmente.

Un impact fort des rejets urbains de l'agglomération sur la MOD fluorescente de l'axe Seine, surtout sur les composantes de type protéique, a pu être observé. La composante C8, de type protéique semble d'ailleurs être un bon traceur des rejets de STEU.

Un modèle prédictif très satisfaisant de la concentration en COD dans le bassin de la Seine basé sur des mesures rapides d'absorbance UV et de fluorescence a également été mis en place.

Points clefs

- Des similitudes pour la MOD du bassin de la Seine en amont de l'agglomération mais une dynamique différente lorsque le débit de la rivière augmente.
- Impact fort des rejets urbains de l'agglomération sur la MOD fluorescente de l'axe Seine, surtout sur les composantes de type protéique. La composante C8, bon traceur des rejets urbains.
- Mise en place d'un modèle prédictif de la concentration en COD basé sur des mesures optiques rapides, amélioration du modèle grâce aux mesures de fluorescence.

Pour citer cet article : Goffin et al., *Suivi de la dynamique spatio-temporelle de la matière organique dissoute du bassin de la Seine pendant une année par spectrométrie de fluorescence 3D*, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5, 2019.

Sommaire

Introduction.....	10
1. Matériel et méthodes.....	11
1.1. Sites d'étude.....	11
1.2. Débits de la Seine, Marne et Oise.....	13
1.3. Décomposition des débits de la Marne, Seine et Oise.....	13
1.4. Carbone organique dissous et mesures optiques.....	13
2. Résultats et discussions.....	15
2.1. Modèle PARAFAC.....	15
2.2. Origine et typologie de la MOD observée en Marne, Seine et Oise à l'amont des principaux rejets urbains de l'agglomération parisienne.....	21
2.3. Evolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.....	35
2.4. Caractérisation de la MOD entre l'amont et l'aval de Paris par spectroscopie UV-visible.....	37
2.5. Evolution de la MOD fluorescente en Seine entre l'amont et l'aval de Paris.....	39
2.6. Prédiction de la concentration en COD par spectrofluorimétrie 3D dans les milieux aquatiques.....	44
3. Conclusion.....	46
Bibliographie.....	48

Introduction

Comme cela a été rappelé dans l'introduction de ce volume, la matière organique est ubiquiste dans l'environnement et au cœur de nombreux processus régissant la qualité des milieux aquatiques. Connaître finement la quantité et la qualité de matière organique dissoute (MOD) représente un enjeu important pour de nombreux acteurs du monde l'eau. Caractériser la nature de la MOD dans les eaux prélevées pour les usines de potabilisation permet d'anticiper sa traitabilité qui peut varier de façon saisonnière (crues, étiages) mais aussi de définir le risque de génération de sous-produits de désinfection toxiques pour la santé. La MOD influence également la biodisponibilité et la spéciation des micropolluants organiques et métalliques dans les milieux récepteurs.

Les méthodes utilisées à l'heure actuelle pour caractériser la MOD nécessitent souvent l'extraction et la purification de la MOD. Elles sont coûteuses et requièrent un temps long de préparation et d'analyse. Or dans un contexte opérationnel, la potabilisation des eaux par exemple, il est important d'être en mesure de caractériser la MOD à haute fréquence et en temps réel afin d'agir efficacement sur le fonctionnement des procédés de traitement. La spectrofluorimétrie 3D est un outil qui, outre sa rapidité d'analyse et sa grande cadence analytique, présente la possibilité ultérieure d'être utilisée *in situ* et à haute fréquence.

Ce chapitre traite de la variabilité spatio/temporelle de la MOD dans les zones amont de l'agglomération parisienne, tant en termes de quantité qu'en termes de nature. Pour ce faire des prélèvements ont été réalisés sur la Marne, la Seine et l'Oise en amont des principaux points de rejets des eaux usées traitées de l'agglomération Parisienne. Ce chapitre porte également sur la caractérisation de l'évolution de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne suite notamment aux rejets des stations d'épuration des eaux usées (STEU) de l'agglomération parisienne. Enfin, la possibilité d'utiliser la spectrofluorescence 3D pour estimer la concentration en carbone organique dissous (COD) a été évaluée. Tous les résultats présentés ici proviennent d'une campagne de prélèvement hebdomadaire menée durant un an entre juillet 2015 et juin 2016 par les équipes du SIAAP dans le cadre du réseau de mesure MeSeine.

1. Matériel et méthodes

1.1. Sites d'étude

Un suivi hebdomadaire de la MOD a été réalisé en Seine du 05 juillet 2015 au 28 juin 2016, pour un total de 373 échantillons. L'ensemble des prélèvements ont été réalisés par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) dans le cadre du réseau de mesure MeSeine (Mesure en Seine). Pour cette étude, 12 sites d'échantillonnages ont été retenus et couvrent la Seine de Choisy à Triel-sur-Seine, la Marne de Champigny-sur-Marne à Alfortville et enfin l'Oise avec un site à Conflans-Sainte-Honorine. L'emplacement des points de prélèvements de cette étude est présenté dans la Figure 1.

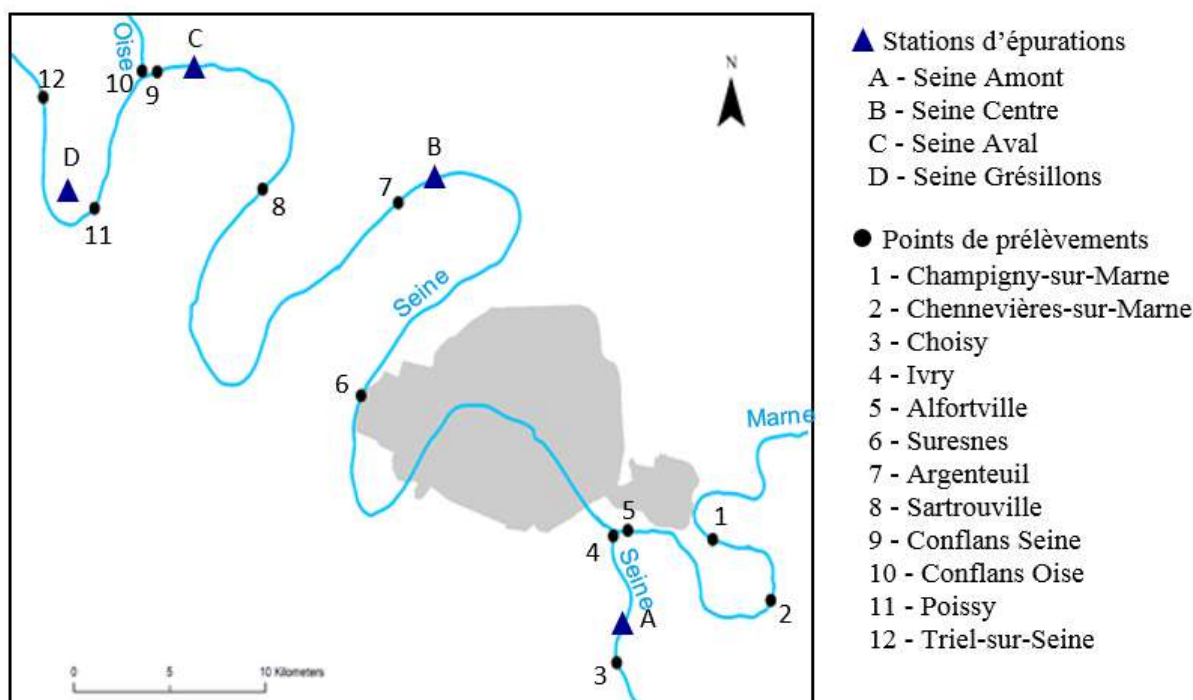


Figure 1 : Carte des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO

La zone étudiée comporte 4 STEU (Station d'épuration des eaux usées) traitant l'ensemble des eaux usées parisiennes (représentant un volume total de $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et compris entre $300\,000$ à $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ par STEU) qui se déversent dans la Seine ($\approx 20\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Dans tous les cas, les échantillons sont filtrés moins de 3h après leurs prélèvements, au laboratoire de la DIE du SIAAP, avec des filtres en fibre de verre d'une porosité de $0,7\ \mu\text{m}$ (GF/F, Whatman®) préalablement grillés à 500°C pendant 5h. Ces prélèvements sont conservés à l'obscurité au frais (4°C). Les analyses des paramètres globaux et optiques (Spectroscopie UV-visible et Spectrométrie de fluorescence 3D) sont réalisées le jour même en parallèle afin de limiter l'évolution des échantillons après le prélèvement.

➤ Sites choisis pour la caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise à l'amont des principaux rejets urbains de l'agglomération parisienne (cf. 3.2)

Cette partie porte sur l'étude qualitative et quantitative de la MOD dans trois cours d'eau : la Marne, La Seine et l'Oise. Seul le point de suivi situé le plus en amont de chacun des cours d'eau a été utilisé (Marne : Alfortville, Seine : Choisy, Oise : Conflans-Sainte-Honorine). Cette approche permet de caractériser la typologie de la MOD à l'amont de l'agglomération parisienne et donc provenant de zones moins impactés par l'urbanisation et par les rejets de stations d'épuration. Dans le cas de la Marne, les points

de Champigny et Chennevières n'étant échantillonnés que toutes les deux semaines, nous avons choisi le site d'Alfortville qui est échantillonné toutes les semaines. Ce point sera choisi comme référence « amont » de la Marne.

➤ **Sites choisis pour la caractérisation de l'évolution spatio-temporelle de la MOD de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne**

Pour cette partie, ce sont les sites d'Alfortville (Marne), Choisy (Seine), Sartrouville (Seine) et Conflans-Sainte-Honorine (Seine) qui ont été retenus. Le site d'Alfortville intègre les impacts urbains dus aux STEU situées dans le bassin versant de la Marne, il s'agit notamment :

- de la STEU de *Marne Aval* ($75\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) ;
- des autres STEU se déversant en Marne de l'agglomération parisienne entre la STEU *Marne aval* et Château-Thierry ($111\,740\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) ;
- des STEU se déversant en Marne localisées en amont de l'agglomération parisienne entre Château-Thierry et Chaumont-Chamarandes-Coignes ($61\,360\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

Le site de Choisy sur la Seine intègre les impacts urbains dus aux STEU situées dans le bassin versant de la Seine, il s'agit notamment :

- des STEU se déversant en Seine en amont de Choisy localisées dans l'agglomération parisienne jusqu'à Montereau-Fault-Yonne ($156\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) ;
- des STEU situées en amont de l'agglomération parisienne de Montereau-Fault-Yonne à Troyes ($83\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

Le choix du site de « Choisy » permet de ne pas prendre en compte l'impact potentiellement élevé de la STEU *Seine Amont* ($600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) localisé en aval du point de « Choisy ».

Ces deux sites d'Alfortville et de Choisy en amont de l'agglomération parisienne intègrent donc respectivement des rejets urbains qui représentent $248\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et $239\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ce qui est très inférieur aux rejets urbains observés en aval de l'agglomération parisienne (à Conflans-Sainte-Honorine) et qui représentent un volume total de $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$.

Afin d'étudier l'évolution de la signature de fluorescence de la MOD entre l'amont et l'aval de Paris, un point « fictif » représentant la Seine à l'amont de Paris a été reconstitué en combinant les sites d'Alfortville en Marne et de Choisy en Seine selon leur débit respectif. Les paramètres globaux ainsi que les données de fluorescence de ce point fictif ont été calculés à partir de ce qui a été obtenu expérimentalement pour Choisy et Alfortville en tenant compte de leurs débits respectifs.

Ce point fictif appelé dans la suite du document « Amont de Paris » intègre donc les impacts cumulés d'Alfortville et de Choisy soit $487\,000\text{ m}^3$ de rejets urbains par jour. Cela est relativement faible (19%) comparé aux apports de l'agglomération parisienne en aval de ce point qui représentent $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Nous pouvons donc considérer que ce point est sous pression urbaine modérée par rapport aux deux points situés en aval.

Les caractéristiques de la MOD en ce point fictif en amont de la Seine seront ensuite comparées à la MOD en Seine observée à l'aval de Paris à Sartrouville (aval des STEU *Seine Amont* $600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et *Seine Centre* $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et à Conflans-Sainte Honorine (aval STEU *Seine Aval* $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ainsi que des deux précédentes) afin caractériser l'impact des rejets de l'agglomération parisienne sur les qualités et quantités de MOD.

1.2. Débits de la Seine, Marne et Oise

Les mesures de débits ont été obtenues via l'utilisation de la base de données « Banque Hydro » (www.hydro.eaufrance.fr). Le Tableau 1 présente les stations sélectionnées pour le suivi des débits pour la Marne et Seine ainsi que leur coordonnées de géolocalisation.

Tableau 1 : Caractéristiques des stations de suivi de débits en Marne, Seine et Oise (source : Banque Hydro)

Cour d'eau	Nom	Code station	Bassin versant (km ²)	Localisation	
				X (m)	Y (m)
Marne	Créteil	H5841070	12816	609585	2423000
Seine	Alfortville	H4340020	30800	605979	2420343
	Pont Austerlitz	H5920014	43800	602130	2427440

Les débits de l'Oise ont été modélisés via le modèle Cawaqs (décrit dans la thèse de Labarthe, 2016) en raison de l'absence de station de mesures du débit à proximité du site de prélèvement de Conflans-Sainte-Honorine. La modélisation a été réalisée par Fulvia Baratelli (Centre géosciences des Mines ParisTech).

1.3. Décomposition des débits de la Marne, Seine et Oise

La décomposition des débits des trois cours d'eaux a été obtenue via l'utilisation du filtre de Chapman (également réalisée par Fulvia Baratelli). Cette méthode émet l'hypothèse d'une relation linéaire entre l'emmagasinement et la contribution des écoulements souterrains au débit des cours d'eau durant la période de récession. Cette relation peut être déduite de l'équation de Darcy en 1 dimension pour un aquifère confiné d'épaisseur constante (Chapman, 1999). Dans ces conditions, le débit en rivière durant la période de récession s'exprime de la manière suivante :

$$q_{out}(t) = q_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Avec : $q_{out}(t)$ le débit en rivière durant la période de récession, q_0 le débit de la rivière au pic de crue, τ le temps de retour du stock en aquifère et $\alpha = e^{-\frac{t}{\tau}}$ le paramètre de récession.

Le filtre de Chapman respecte cette équation durant la période de récession, et suppose que durant cette période l'ensemble du débit en rivière est fourni par l'aquifère. Lors des événements pluvieux, Chapman (1996) propose la formulation suivante pour exprimer le flux de base :

$$bf(t) = \alpha * bf(t - 1) + (1 - \alpha) * hf(t)$$

Avec : $bf(t)$ le flux de base en $m^3.s^{-1}$, α le paramètre de récession en T^{-1} et $hf(t)$ le ruissellement en $m^3.s^{-1}$.

Enfin, en remplaçant $hf(t)$ par le débit en rivière total le filtre de Chapman s'écrit :

$$bf(t) = \frac{\alpha}{2 - \alpha} bf(t - 1) + \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} q_{out}(t)$$

1.4. Carbone organique dissous et mesures optiques

La concentration en carbone organique dissous (COD) a été analysée selon les méthodes standardisées de l'AFNOR (NF EN 1484 + filtration) par le laboratoire interne du SIAAP certifié COFRAC. L'absorbance à 254 nm a été mesurée dans une cuve en quartz de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (UviLine 9400, Seconam). Pour chaque échantillon, le SUVA (Specific Ultra-Violet Absorbance) a été déterminé. Il s'agit de la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde fixée (ici 254 nm) normalisée par la concentration en COD :

$$SUVA = (Abs_{254} / [COD]) * 100$$

Pour lequel Abs_{254} signifie l'absorbance à 254 nm en cm^{-1} et $[COD]$, la concentration en COD en $mg.C.L^{-1}$. Le SUVA permet l'évaluation du caractère aromatique de la matière organique présente dans l'échantillon. Un SUVA à 254 nm inférieur à $3 L.mgC^{-1}.m^{-1}$ est caractéristique d'une eau contenant principalement de la matière organique non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire tandis qu'un

SUVA à 254 nm supérieur à $4 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ est caractéristique d'une eau contenant de la matière organique plus hydrophobe et aromatique avec un poids moléculaire important (Swietlik et Sikorska, 2005).

Les spectres de fluorescence sont obtenus grâce à un spectrofluorimètre 3D (Jasco FP-8300) équipé d'une lampe Xenon (150 W) comme source d'excitation. L'acquisition des spectres et leur exportation sont contrôlées par le logiciel Spectra Manager II. Les mesures ont été réalisées dans une cuve de 1 cm en quartz à une température contrôlée de 20°C pour éviter les phénomènes d'extinction de fluorescence (Watras et al., 2011). Les spectres de fluorescence ont été mesurés pour une plage de longueur d'ondes d'excitations (λ_{exc}) de 240 à 450 nm pour intervalle de 5 nm et une plage de longueur d'onde d'émission (λ_{em}) de 250 à 600 nm pour un intervalle de 2 nm, pour une vitesse de scan de 1000 nm/min, un temps de réponse de 0,1s et un voltage de 387 V pour le photomultiplicateur (PMT). Afin d'éviter tout effet de filtre interne, les échantillons sont dilués avec de l'eau ultra pure pour que leur absorbance UV ne dépasse pas 0,05 à 254 nm.

Après soustraction du blanc, les spectres de fluorescences ont été normalisés par l'aire du pic Raman selon la méthode développée par Lawaetz et Stedmon (2009). Les composantes de fluorescences ont été obtenues via un algorithme de déconvolution des spectres de fluorescence nommée PARAFAC (parallel factor analysis). Cette procédure, développée par Murphy et al. (2013), a été utilisée grâce à la toolbox « DrEEM » sous Matlab R2013b (MathWorks, USA). L'identification des composantes PARAFAC a été réalisée après comparaison avec la base de données OpenFluor mais également avec les données de littérature. A titre indicatif, les principaux fluorophores définis dans la littérature sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Principaux fluorophores de la matière organique issus de la littérature

Fluorophores (Coble, 1996)	Fluorophores (Parlanti et al., 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
C	α	330 – 350	420 - 480	Substances type humiques
A	α'	250 – 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
M	β	310 – 320	380 - 420	Matériel récent, composante biologique
B	γ	270 – 280	300 - 320	Tyrosine
T	δ	270-280	320-380	Tryptophane ou protéines + activité bactérienne

2. Résultats et discussions

2.1. Modèle PARAFAC

2.1.1. Construction du modèle

La construction du modèle PARAFAC des eaux de surface du bassin de la Seine est basée sur le protocole de Murphy et al. (2013). Après le prétraitement des données, celles-ci sont normalisées par division de la somme de la valeur au carré de toutes les variables (intensités de fluorescences à chaque couple de longueurs d'ondes d'excitation-émission) de l'échantillon 1.

Des modèles PARAFAC de 3 à 12 composantes ont été testés avec une contrainte de non-négativité. Le choix du nombre de composantes a été dans un premier temps basé sur le pourcentage d'explication du modèle. Plus celui-ci est important, plus le modèle est susceptible d'expliquer l'ensemble du signal de fluorescence observé. Dans le cadre de cette étude, il atteint son maximal pour le modèle à 10 composantes (99,974 %). Les modèles à 11 et 12 composantes, ne présentant aucune amélioration du pourcentage d'explication du jeu de données, ont été mis de côté. Les graphiques de « loadings » (vecteurs de la base de décomposition) d'excitation-émission des composantes de chacun des modèles testés, ont été observés afin d'écarter tous les modèles dont les « loadings » des composantes présentaient des allures dites « suspectes » (chutes abruptes, doubles pics d'émissions, déconvolution incomplète, duplicatas de composantes). Cette analyse nous permet d'éliminer les modèles inférieurs à 6 composantes qui comportaient ce type de problèmes (Murphy et al., 2013).

2.1.2. Composantes PARAFAC

Un modèle de 10 composantes PARAFAC a été développé pour les 12 sites de prélèvements (n=373) incluant des échantillons issus de la Seine, l'Oise et la Marne couvrant la période de juillet 2015 à juin 2016. Le modèle à 10 composantes obtenu est présenté ci-après dans les Figures 2 et 3 ainsi que dans le Tableau 3 rassemblant les caractéristiques des composantes.

De par la nature complexe de la MOD, chaque composante identifiée ne représente pas un fluorophore spécifique, mais un groupement de fluorophores comportant des caractéristiques similaires. Pour ces raisons, nous utiliserons l'appellation « type » pour chaque composante identifiées.

Dans une première approche, la localisation des composantes PARAFAC a été comparée avec l'emplacement des zones de fluorescences traditionnelles (Coble 1996, Parlanti et al., 2000). Les composantes C7, C8, C9 et C10 présentent des emplacements de longueurs d'onde d'excitation-émission similaires à celles des composés fluorescents de type protéique (pic T et B). À l'inverse, les composantes C1, C2, C3 et C4 présentent des maximums de fluorescence localisés dans la zone de fluorescence des composés de type substances humiques (pic C et A) de diverses maturités. Enfin les composantes C5 et C6 présentent un maximum de fluorescence situé dans la zone de fluorescence des composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (pic M).

Ainsi, après comparaison avec la littérature et la banque de données Open Fluor (Murphy et al., 2014), les 10 composantes peuvent être classées en trois familles distinctes de composés constitutifs de la matière organique : la MOD de type substances humiques, la MOD de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et enfin, la MOD de type protéique.

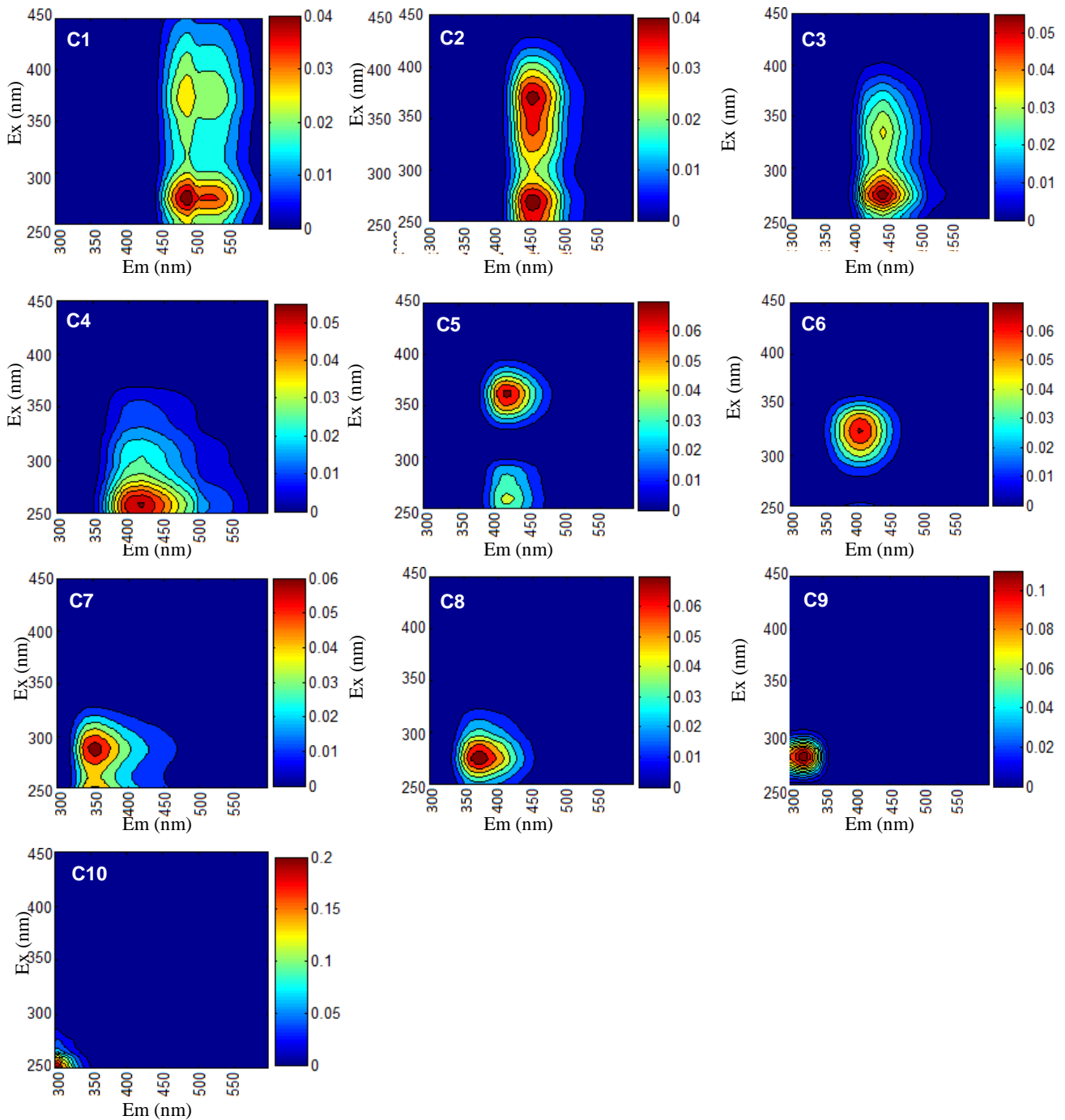


Figure 2 : Composantes PARAFAC identifiées pour l'ensemble des échantillons prélevés lors du suivi de la MOD en Seine, Marne et Oise de juillet 2015 à juin 2016

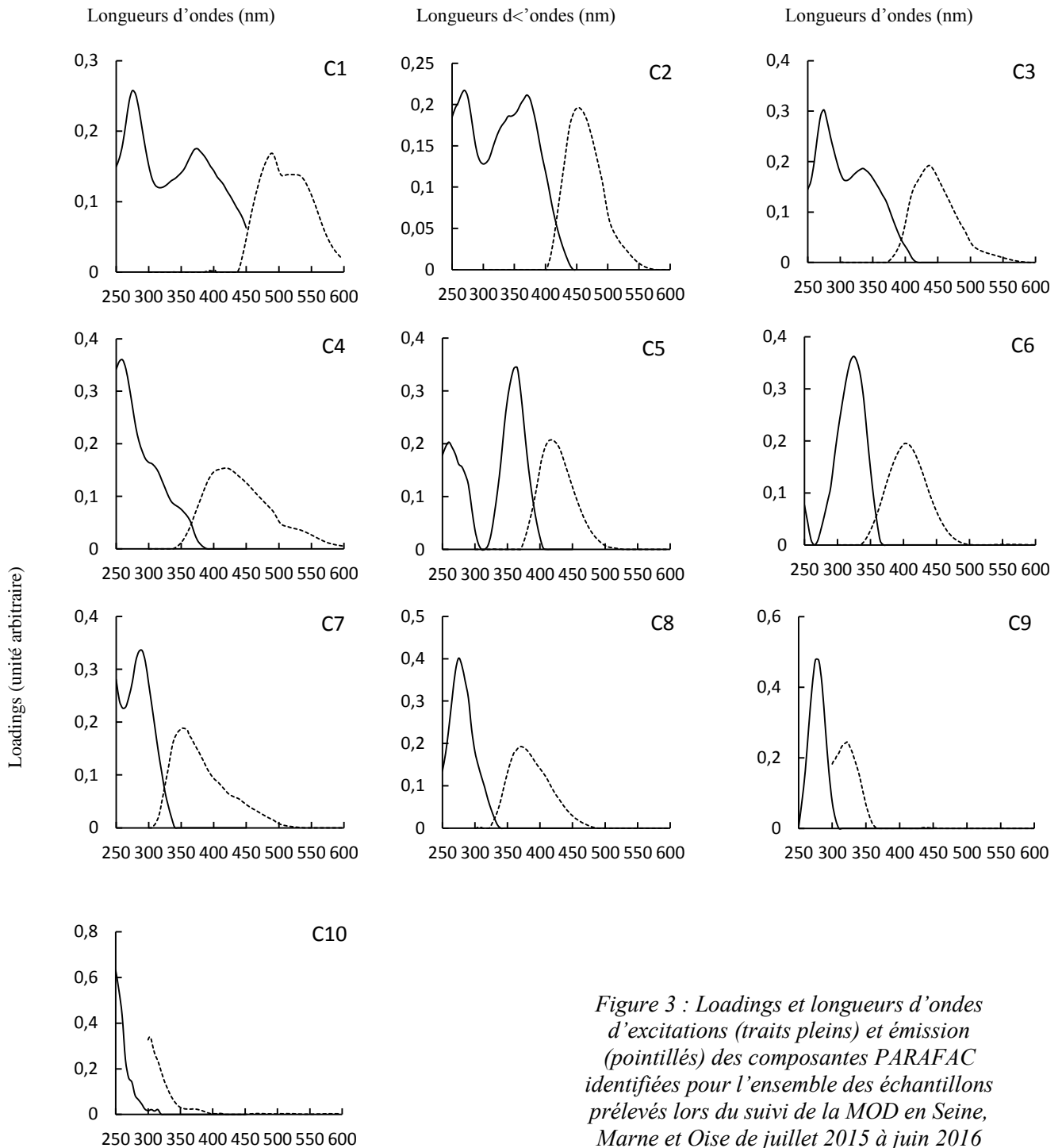


Figure 3 : Loadings et longueurs d'ondes d'excitations (traits pleins) et émission (pointillés) des composantes PARAFAC identifiées pour l'ensemble des échantillons prélevés lors du suivi de la MOD en Seine, Marne et Oise de juillet 2015 à juin 2016

Tableau 3 : Localisations et identification des composantes PARAFAC identifiées en Seine, Marne et Oise

Cette étude			Etudes similaires		
Composantes	Ex/Em (nm)	Origine supposée	Ex/Em (nm)	Origine selon les auteurs	Références
C1	275 (375)/490	Type substances humiques terrestres sous forme réduite	265 (370)/488 270 (360)/478 270 (380)/475 275 (375)/492	Substances humiques terrestres Quinone sous forme réduite/semi-quinone (SQ2) Substances humiques	Walker et al., 2009 Stedmon et al., 2003 Cory et Mcknight, 2005 P.T.Nguyen, 2014
C2	270 (370)/452	Type substances humiques terrestres sous forme oxydée (potentiellement photo réfractaires)	<250 (360)/440 <260 (340)/450 <250/450 <260/454	Substances humiques terrestres ubiquitaires issues du bassin versant Quinone sous forme oxydée Substances humiques terrestres photo réfractaires, quinone sous forme oxydée (Q2)	Stedmon et Markager, 2005 Graeber et al., 2015 Cory et Mcknight, 2005 Yamashita et al., 2010
C3	275 (335)/436	Sous-produit de dégradation des substances humiques terrestres	275 (345)/436 <250 (340)/436 270 (330)/438	Substances humiques terrestres photodégradables Syringaldéhyde issu de la dégradation de la lignine/ eaux impactées par présence forestière (MOD terrestre) Substances humiques inconnues d'origine microbienne	Lapierre et Del Giorgio.,2014 Murphy et al., 2014 P.T.Nguyen, 2014
C4	260/418	Type substances humiques terrestres type acides fulviques	<240/416 <250 (305)/412 <260 (305)/416	Substances humiques terrestres, type acides fulviques	Stedmon et al., 2003 Stedmon et Markager, 2005 Yamashita et al., 2010
C5	(260) 365/418	Humique microbien	(260) 360/422 (260) 360/424 (265) 345/420	Substances humiques issues de transformation microbiennes Issue de la dégradation microbienne de composés terrestres Quinone sous forme réduite/semi-quinone (SQ3)	William et al., 2010 Williams et al., 2013 Cory et Mcknight, 2005
C6	(<250) 325/402	Type substances humiques, ubiquitaires, origine anthropique + agriculture dérivé Humique microbien, issu de STEU	(<250) 320/400 325/406	Substances humiques d'origine anthropique: ou MOD issue de zones agricoles (épandage déjections animales) et photolabile	Stedmon et Markager, 2005 Yamashita et al., 2010
C7	(<250) 290/352	Tryptophane issus d'une production microbienne	290/352 (<240) 290/360	Tryptophane Protéine et tryptophane issue d'une production microbienne	Murphy et al., 2011 Graeber et al.,2012
C8	275/370	Tryptophane, issus de rejets de STEU	(<250) 270/370 275/378	Tryptophane issue production microbienne récente Tryptophane eaux brutes de STEU	William et al., 2010 Goffin, 2017
C9	275/320	Tryptophane	275/326 275/328	Tryptophane/protéine issu du périphyton et des lixiviats de plantes supérieures Type protéine (potentiels apports souterrains)	Yamashita et al., 2010 Kothawala et al., 2014
C10	<250/302	Tyrosine- autochtone	230/305	Autochtone qui ressemble à la tyrosine mais qui peut être sous forme libre ou combinée à des amino-acides	Coble et al., 2014

➤ **Composantes de type substances humiques (C1 à C4)**

La composante 1 (C1) est localisée à $\lambda_{\text{ex-em}} = 275 (375)/490$ nm. Sa localisation est décalée d'environ 10 nm par rapport à la localisation des bandes α et α' , associées aux composés de type substances humiques (Parlanti et al., 2000). La thèse de Phuong Thanh Nguyen (2014) a mis en évidence une composante similaire ($\lambda_{\text{ex-em}} = 275 (375)/492$ nm) dans le bassin de la Seine, entre 2011 et 2013. Cette étude a aussi mis en évidence de plus fortes contributions de cette composante dans les zones forestières de l'Oise (20 % du signal de fluorescence total) qu'en Seine et en Marne (10 à 15 % du signal de fluorescence total). Les études réalisées par Stedmon et al., (2003) et Walker et al., (2009), associent la composante C1 à une MOD de type substances humiques terrestres présentant une similitude avec la composante SQ2 de l'étude de Cory et McKnight (2005) associée à des composés de type quinone sous forme réduite.

La composante 2 (C2) est située à $\lambda_{\text{ex-em}} = 270 (370)/452$ nm. Stedmon et Markager (2005) ont identifié la présence d'une composante présentant un décalage bathochrome vis-à-vis de la composante C2 de cette étude. Ils l'ont associée aux composés de type substances humiques d'origine terrestre ubiquitaire dans les cours d'eau, tout comme l'étude de Graeber et al., (2015). Cette composante est également similaire à celles observées par les études de Cory et McKnight (2005) ainsi que de Yamashita et al., (2010). Ceux-ci ont relié des composantes de longueurs d'onde proches à la fluorescence de composés de type substances humiques terrestres photo réfractaires sous forme oxydée.

La composante 3 (C3) présente deux pics d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = (275) 335/436$ nm. L'étude réalisée par Lapierre et Del Giorgio (2014) classe cette composante comme des substances humiques sensibles à la photodégradation. À l'inverse de Murphy et al., (2014) qui présente une composante similaire reliée à la fluorescence du syringaldéhyde, un composé organique aromatique issu de la dégradation de la lignine. Cette étude précise également la présence naturelle de ces composés dans les eaux en zone forestière. Une composante similaire ($\lambda_{\text{ex-em}} = 270 (330)/438$ nm) a également été identifiée dans le bassin de la Seine entre 2011 et 2013 dans la thèse de P.T.Nguyen (2014). L'auteur de cette étude a supposé que cette composante était de type substances humiques inconnues issue d'une production microbienne.

La composante 4 (C4) présente un seul pic d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = 260/418$ nm. Celui-ci est localisé dans la même plage de longueurs d'onde d'excitation-émission que le pic A, traditionnellement associé aux composés de type substances humiques. L'étude de Stedmon et al., (2005) présente une composante similaire de type humique terrestre, issue de cours d'eau d'un bassin versant sous influence forestière. Cette composante est également identifiée dans d'autres études d'eaux de surface (Stedmon et al., 2003; Yamashita et al., 2010).

➤ **Composantes de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C5 et C6)**

La composante 5 (C5) est localisée à $\lambda_{\text{ex-em}} = (260) 365/418$ nm. Deux études réalisées par Williams et al. (2010, 2013) ont rattaché cette composante à des substances humiques dérivées de l'activité microbienne. On notera également la similitude avec la signature de fluorescence des produits de type semi-quinone réduite (Cory et McKnight, 2005).

La composante 6 (C6) comporte deux pics d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = (<250) 325/402$ nm. Cette composante est similaire à la fluorescence du pic M ($\lambda_{\text{ex-em}} = 310 - 320/380 - 420$ nm), traditionnellement associée à de la matière organique d'origine récente, peu humifiée, issue d'une composante biologique (Coble et al., 1998). D'autres études associent également cette composante à des composés organiques d'origine anthropique issus de la dégradation de MOD terrestre provenant de zones agricoles sujettes aux épandages de déjections animales ou encore à de la MO issue d'eaux usées de STEU (Stedmon et Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2010).

Composantes de type protéique (C7 à C10)

La composante 7 (C7) est située à $\lambda_{\text{ex-em}} = (<250) 290/352$ nm. Cette composante présente des similitudes avec la fluorescence des composés de nature protéique de type tryptophane identifiés dans les études de Murphy et al., (2011) et Graeber et al., (2012).

La composante 8 (C8) présente un seul pic d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/370$ nm. Elle est reliée à la fluorescence de composés de nature protéique type tryptophane, issus de l'activité bactérienne récente dans les eaux continentales (William et al., 2010). Cependant, cette composante est également proche de la fluorescence des composés protéiques précédemment identifiés dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre (C1 $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/378$ nm) identifiée dans les travaux de Goffin (2017).

La composante 9 (C9) est localisée à $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/320$ nm et semble également être reliée aux composés de type tryptophane. Néanmoins, celle-ci semble être issue d'apports externes comme la lixiviation de plantes supérieures (Yamashita et al., 2010) ou encore les eaux d'origine souterraines (Kothawala et al., 2014).

La composante 10 (C10) présente également un unique pic d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = <250/302$ nm. Cette composante se trouve en bordure de la zone de fluorescence investiguée dans le cadre de cette étude. Il est possible que cette composante soit en réalité la périphérie d'un pic de fluorescence localisé à des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 250 nm et donc en dehors de notre zone de travail. Ainsi, on ne peut exclure que les intensités de fluorescences obtenues pour cette composante soit assez fortement dépendantes de l'intensité maximale du pic (en dehors de notre zone d'étude) mais aussi de son emplacement. Bien que le modèle PARAFAC ait mis en évidence cette composante, la robustesse de celle-ci peut être remise en question du fait de sa localisation. Il est possible que le pic en question soit similaire au pic B2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 230/302$ nm) d'origine autochtone qui ressemble à la tyrosine mais qui peut être également sous forme libre ou combinée à des amino-acides.

➤ **Nomenclature des composantes PARAFAC**

Ces travaux ont été en partie présentés dans le cadre de ce programme dans des rapports d'étape (Goffin et al., 2016 et 2017), toutefois la nomenclature des composantes (C1 à C10) a été modifiée dans ce rapport de synthèse de façon à ce que les composantes de type substances humiques soient numérotées C1 à C4, les composantes de type substances humiques issues d'une activité biologique récente C5 et C6 et enfin les composantes de type protéiques numérotées C7 à C10. Les observations et interprétations ne sont en rien modifiées par ce changement de nomenclature. La correspondance entre ces nomenclatures est présentée dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Correspondance des nomenclatures des composantes Parafac employées dans ce rapport de synthèse et dans les rapports précédents en 2016 et 2017.

Nomenclature employée dans ce rapport de synthèse	Nomenclature employée dans les rapports Piren 2016 et 2017
C1	C4
C2	C2
C3	C7
C4	C1
C5	C6
C6	C3
C7	C5
C8	C8
C9	C9
C10	C10

2.2. Origine et typologie de la MOD observée en Marne, Seine et Oise à l'amont des principaux rejets urbains de l'agglomération parisienne

Cette partie porte sur l'étude qualitative et quantitative de la MOD observée en Marne, Seine et l'Oise à l'amont de l'agglomération parisienne et donc provenant de zones moins impactées par l'urbanisation et les rejets de STEU.

2.2.1. Évolutions et décomposition des débits en Marne, Seine et Oise

Les figures 4, 5 et 6 présentent l'évolution du débit total mesuré ainsi que la proportion du débit total provenant du ruissellement et des écoulements de base obtenus grâce au filtre de Chapman pour la Marne (Créteil), Seine (Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) de juillet 2015 à juin 2016.

➤ *Débits observés en Marne (Créteil)*

De juillet 2015 à juin 2016, les débits observés en Marne (Créteil) sont compris entre 23 et 410 m³.s⁻¹ (Figure 4). Une période de basses eaux est observée entre le 08/07/15 et le 18/11/15, avec des débits mesurés entre 23 et 64 m³.s⁻¹ (débit moyen: 39 m³.s⁻¹).

Du 08/07/15 au 04/11/15, d'importants apports du lac réservoir du « Der-Chantecoq » sont observés. Ceux-ci peuvent représenter entre 60 et 86 % du débit total mesuré ($\approx 23 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Le reste du débit est réparti de manière équivalente entre le ruissellement et les écoulements de base. Puis du 04/11/15 au 18/11/15, les apports du lac réservoir diminuent de 60 à 0 % avec l'arrêt du soutien des débits de la Marne. Sur la même période, une augmentation des contributions au débit total des écoulements de base (20 - 40 %) et du ruissellement est observée (20 - 50 %) avec des moyennes de débits respectifs de 11 m³.s⁻¹ et 8 m³.s⁻¹.

En période de hautes eaux (18/11/15 au 28/06/16), les débits de la Marne sont compris entre 34 et 410 m³.s⁻¹ (débit moyen : 142 m³.s⁻¹). On notera que cette période de hautes eaux peut comprendre de courtes périodes au cours desquelles de faibles débits sont observés. Entre le 18/11/15 et le 14/03/16, les apports liés aux ruissellements constituent entre 40 et 70 % ($\approx 70 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) des débits totaux observés. Cette tendance s'inverse entre le 14/03/16 et le 22/04/16 où les apports d'écoulements de base constituent entre 55 et 75 % ($\approx 80 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Enfin, entre le 22/04/16 et le 30/05/16, les apports du ruissellement et de l'écoulement de base présentent des pourcentages équivalents du débit total, avec une moyenne respective de 55 % ($\approx 86 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) et 45 % ($\approx 70 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera enfin, la présence d'une période de crue entre le 30/05/16 et le 28/06/16 où le ruissellement peut contribuer jusqu'à 67 % du débit de la Marne le 03/06/16 ($\approx 397 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

➤ *Débits observés en Seine (Alfortville)*

Pour l'ensemble du suivi en Seine (Figure 5), les débits observés à Alfortville varient entre 62 et 1390 m³.s⁻¹ (débit moyen : 260 m³.s⁻¹).

Une période de basses eaux est observée entre le 08/07/15 et le 18/11/15, avec des débits mesurés compris entre 62 et 144 m³.s⁻¹ (débit moyen : 90 m³.s⁻¹). Le débit total observé en basses eaux est principalement constitué de l'écoulement de base pour une moyenne de 45 % ($\approx 40 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) et d'apports ponctuels de ruissellement pour une moyenne de 40 % ($\approx 37 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera, comme en Marne, que les débits de la Seine sont soutenus par les apports d'un lac réservoir (ici lac d'Orient) en période d'étiage. Ceux-ci représentent en moyenne 15 % du débit total ($\approx 14 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

La Seine présente une période de hautes eaux du 18/11/15 au 30/06/16 pour une gamme de débits allant de 102 à 1390 m³.s⁻¹ (débit moyen : 394 m³.s⁻¹). On notera que cette période de hautes eaux peut comprendre de courtes périodes au cours desquelles de faibles débits sont observés. Entre le 18/11/15 au 14/03/16, les apports liés aux ruissellements constituent entre 40 et 76 % ($\approx 154 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) des débits totaux observés, ce qui est nettement plus élevé que ce qui est observé en période des basses eaux. Cette tendance s'inverse entre le 14/03/16 et le 30/05/16, où les apports de la nappe constituent entre 45 et 78 % ($\approx 225 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) du débit total mesuré en Seine, illustrant alors des apports majeurs de la nappe alimentant la Seine. On notera cependant un important apport de ruissellement constituant entre

57 et 76 % ($\approx 784 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) du débit total entre le 30/05/16 et le 09/06/16. C'est également pour cette période que les débits mesurés en Seine sont les plus importants, avec un pic de débit de $1390 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ observé le 03/06/16 (Crue de la Seine).

➤ **Débits observés en Oise (Conflans-Sainte-Honorine)**

A l'inverse des suivis réalisés en Marne et en Seine, les valeurs de débits de l'Oise utilisées ci-après sont issues de la modélisation des débits de l'Oise via le logiciel Cawaqs pour le site de Conflans-Sainte-Honorine. Ce choix a été motivé par l'absence de station de mesures à proximité du site de prélèvements. Les débits modélisés en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) sont compris entre 55 et $361 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (débit moyen : $138 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sur l'ensemble de la période étudiée (Figure 6).

Une période de basses eaux est observée entre le 08/07/15 et le 18/11/15, avec des débits modélisés entre 55 et $106 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (débit moyen : $72 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Le débit total en basses eaux provient à part égale des écoulements de base et du ruissellement avec des pourcentages moyens respectifs de 51 % ($\approx 35 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et 49 % ($\approx 33,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

L'Oise présente une période de hautes eaux du 18/11/15 au 29/06/16, avec une gamme de débits allant de 102 à $361 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (débit moyen : $84 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). On notera que cette période de hautes eaux peut comprendre de courtes périodes au cours desquelles de faibles débits sont observés.

Entre le 18/11/15 au 11/03/16, les apports liés aux ruissellements constituent entre 50 et 71 % ($\approx 99 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) des débits totaux observés en hautes eaux. Ces valeurs sont plus élevées que celles observées en période de basses-eaux. Cette tendance s'inverse entre le 11/03/16 et le 12/05/16 où l'écoulement de base constitue entre 50 et 77 % ($\approx 95 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) du débit total mesuré en Oise. Cela illustre des apports importants de la nappe alimentant l'Oise pour cette période. Entre le 12/05/16 et le 10/06/16, la contribution du ruissellement au débit total augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 51 et 71 % ($\approx 125 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Enfin, les apports de la nappe redeviennent majoritaires avec des contributions de l'ordre de 60 % ($\approx 112 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) entre le 10/06/16 et le 29/06/16.

Ainsi pour l'ensemble des cours d'eaux étudiés, on remarquera la présence d'une période de basses eaux (08/07/15 - 18/11/15) et hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16). Avec une contribution moyenne de 60 % des écoulements de base en période de basses eaux. A l'inverse en période de haut débit, une alternance des contributions issues de l'écoulement de base et du ruissèlement est observée.

2.2.2. Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissout en Marne, Seine et Oise

Les valeurs de conductivité, concentrations en COD observées en Marne (Alfortville), Seine (Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) ainsi que la décomposition modélisée des débits sont présentées dans les Figures 4, 5 et 6.

➤ **Marne : site d'Alfortville**

La Figure 4 présente les évolutions des concentrations en COD et de la conductivité en Marne à Alfortville ainsi que, la décomposition modélisée de l'origine des débits de la Marne à Créteil, de juillet 2015 à juin 2016.

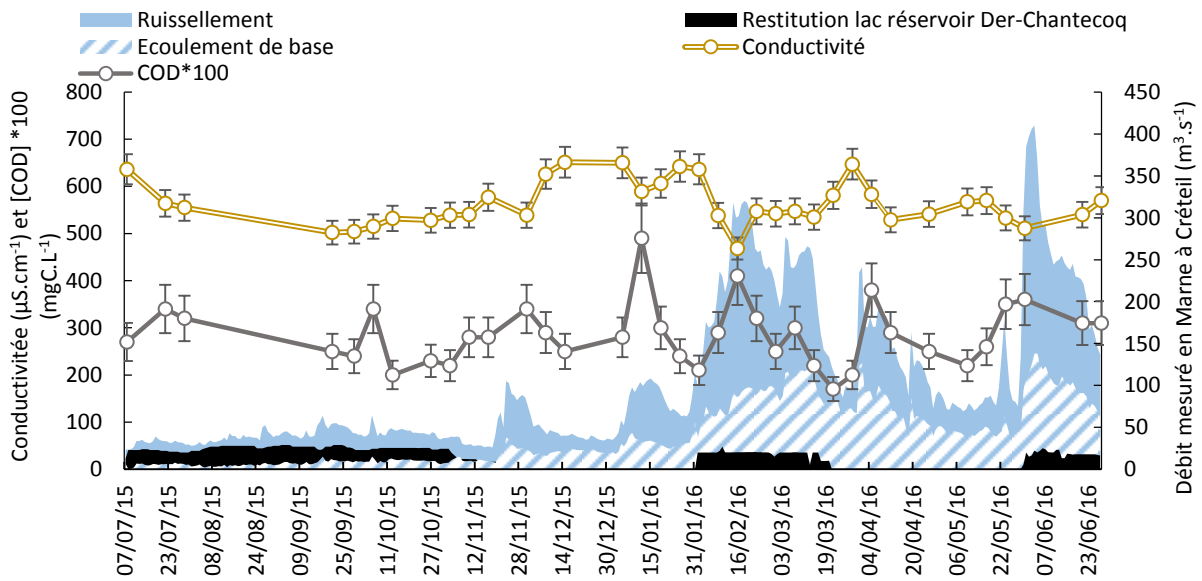


Figure 4 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures à Alfortville, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Créteil en Marne de juillet 2015 à juin 2016.

Entre juillet 2015 et juin 2016, la concentration en COD mesurée en Marne (Alfortville) est comprise entre 1,7 et 4,9 mgC.L⁻¹. Sur l'année (Figure 4), six pics de concentrations importants en COD ont été observés le : 06/10/15 (3,4 mgC.L⁻¹), 01/12/15 (3,4 mgC.L⁻¹), 12/01/16 (4,9 mgC.L⁻¹), 16/02/16 (4,0 mgC.L⁻¹), 05/04/16 (3,8 mgC.L⁻¹) et le 30/05/16 (3,6 mgC.L⁻¹). Ces pics de concentration en COD sont tous liés à des pics de débit avec un apport de ruissellement supérieur à 60 % du débit total. On notera, pour la crue de juin 2016, que le pas de prélèvements hebdomadaire effectué n'a pas permis de mesurer la concentration en COD au pic de la crue.

Les valeurs de conductivité mesurées en Marne sont comprises entre 447 µS.cm⁻¹ et 651 µS.cm⁻¹ sur l'ensemble de la période étudiée. En période de hautes eaux, contrairement à ce qui été observé pour les concentrations en COD, les valeurs de conductivités baissent lors des pics de débit. Ce phénomène est sans doute causé par la dilution par les eaux de ruissellement qui induisent une faible conductivité. Cette tendance est visible du 04/11/15 au 28/06/16.

En période de basses-eaux, entre le 22/07/15 et le 04/11/15, on observera une évolution des mesures de conductivités et de débits de la Marne allant dans le même sens. Ce phénomène peut être lié à la contribution majeure du lac réservoir « Der-Chantecoq », qui présente une faible conductivité, aux débits de la Marne (60 à 86 %) mesurés sur la même période (Figure 4).

Le soutien du lac réservoir au débit total de la Marne diminue entre le 04/11/15 au 18/11/15 (60 à 0 %). L'arrêt du soutien des débits de la Marne entraîne une augmentation globale de la conductivité.

Ces observations sont en cohérence avec les corrélations identifiées en périodes de bas débits, où la conductivité mesurée est liée aux débits de la Marne ($r^2 = 0,587$; $p < 0,001$; $n = 12$) ainsi qu'aux débits du lac de Der ($r^2 = 0,511$; $p < 0,001$; $n = 12$).

➤ Seine : site de Choisy

La Figure 5 présente les évolutions des concentrations en COD et de la conductivité en Seine à Choisy ainsi que la décomposition modélisée de l'origine des débits de la Seine à Alfortville, de juillet 2015 à juin 2016.

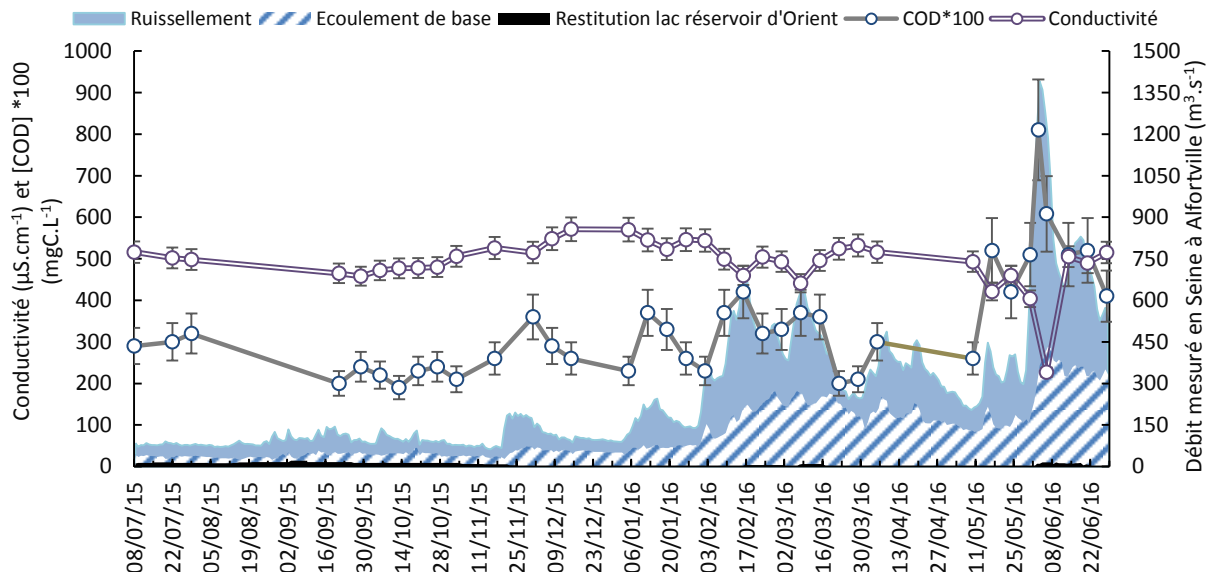


Figure 5 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures à Choisy, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Alfortville, en Seine de juin 2015 à juillet 2016.

Les concentrations en COD mesurées en Seine, à Choisy (Figure 5), couvrent une gamme de valeurs comprises entre $1,9 \text{ mgC.L}^{-1}$ et $8,1 \text{ mgC.L}^{-1}$. On observe huit pics de COD, entre Juillet 2015 et Juin 2016 : le 01/12/15 ($3,6 \text{ mgC.L}^{-1}$), 12/01/16 ($3,7 \text{ mgC.L}^{-1}$), 16/02/16 ($4,2 \text{ mgC.L}^{-1}$), 08/03/16 ($3,7 \text{ mgC.L}^{-1}$), 05/04/16 ($3,0 \text{ mgC.L}^{-1}$), 17/05/16 ($5,2 \text{ mgC.L}^{-1}$), 03/06/16 ($8,1 \text{ mgC.L}^{-1}$), 21/06/16 ($5,2 \text{ mgC.L}^{-1}$).

Ceux-ci sont tous associés à des débits élevés avec une forte contribution du ruissellement (57 à 76 % du débit total). Cette tendance est confirmée par la corrélation entre les valeurs de COD mesurées avec les débits de la Seine ($r^2 = 0,590$; $p < 0,001$; $n = 35$) sur l'ensemble de la période étudiée.

Les valeurs de conductivité sont comprises entre $227 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $571 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$. Entre le 08/07/15 et le 17/11/15 (basses eaux), une valeur moyenne de conductivité de $470 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ est mesurée. La conductivité observée évolue dans le même sens que les valeurs de COD et les débits de la Seine. Ce phénomène est lié au soutien du débit de la Seine par le lac réservoir d'Orient, en période de basses eaux. On observe également une corrélation entre les apports du lac réservoir d'Orient et les mesures de conductivité en période de bas débits ($r^2 = 0,551$; $p < 0,01$; $n = 11$). Cet apport a pour effet de diluer les concentrations présentes et de diminuer les valeurs de conductivité et de COD observées.

Du 08/12/15 au 28/12/16 (hautes eaux), une conductivité moyenne de $400 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ est mesurée. Les plus basses valeurs de conductivité sont observées en crue avec notamment la plus faible valeur mesurée le 06/06/16 à $227 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$. Les apports de faible conductivité liés au ruissellement entraînent la baisse de la conductivité mesurée en Seine.

➤ Oise : Site de Conflans-Sainte-Honorine

La Figure 6 présente les évolutions des concentrations en COD et de la conductivité en Oise à Conflans-Sainte-Honorine, de juillet 2015 à juin 2016 ainsi que, la décomposition modélisée de l'origine des débits de l'Oise.

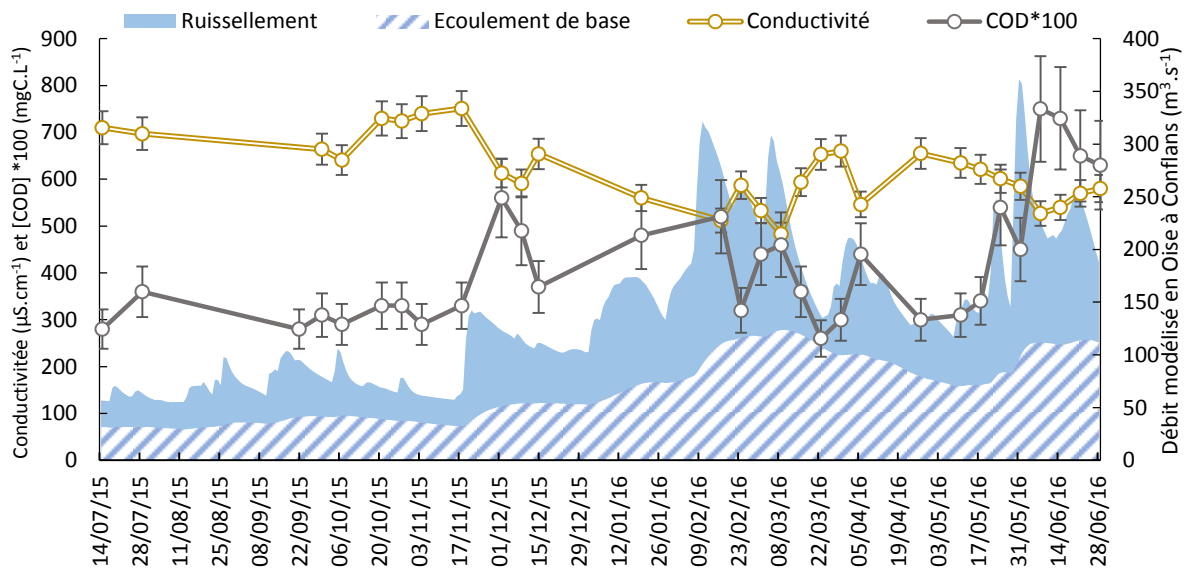


Figure 6 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures, ainsi que les débits modélisés avec modélisation de l'origine de ces débits à Conflans-Sainte-Honorine, en Oise de juillet 2015 à juin 2016.

En Oise, à Conflans-Sainte-Honorine, les concentrations en COD sont comprises entre $2,6 \text{ mgC.L}^{-1}$ et $7,5 \text{ mgC.L}^{-1}$. Les concentrations de COD mesurées en Oise comportent, comme le débit, deux phases distinctes. En période de basses-eaux (débits $< 100 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), le COD présente une moyenne de $3,0 \text{ mgC.L}^{-1}$ et une variabilité assez faible. En période de hautes eaux ($100 < \text{débits} < 350 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), la concentration en COD est en moyenne de $4,6 \text{ mgC.L}^{-1}$ et présente une variabilité beaucoup plus importante en lien avec le débit.

On note six pics de COD associés à un pic de débit en Oise pour lesquels l'apport du ruissèlement représente 50 à 71 % du débit total : le 02/12/15 ($5,6 \text{ mgC.L}^{-1}$), 17/02/16 ($5,2 \text{ mgC.L}^{-1}$), 09/03/16 ($4,6 \text{ mgC.L}^{-1}$), 06/04/16 ($4,4 \text{ mgC.L}^{-1}$), 25/05/16 ($5,4 \text{ mgC.L}^{-1}$), 08/06/16 ($7,5 \text{ mgC.L}^{-1}$). Certains pics de débits ne sont pas associés avec un pic de COD ou présentent un décalage dans le temps avec de COD mesuré. Cela est sans doute dû au pas de prélèvements retenu qui n'a pas permis de mesurer les concentrations en COD pour ces événements.

Les conductivités mesurées en Oise, sont comprises entre $483 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $710 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$. Contrairement à la Seine et à la Marne, aucune baisse des valeurs de conductivité n'est observée en basses eaux, car il n'y a pas de lac réservoir sur l'Oise. Ainsi les valeurs de conductivité en Oise évoluent inversement au débit et à la concentration en COD sur l'ensemble du suivi. Une anticorrélation entre le débit de l'Oise et la conductivité mesurée ($r^2 = 0,630$; $p < 0,001$; $n = 29$) est observée sur l'ensemble du suivi. En outre, les valeurs de conductivités sont également corrélées avec les débits issus de l'écoulement de base pour cette même période ($r^2 = 0,613$; $p < 0,001$; $n = 29$).

2.2.3. Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectroscopie UV-visible

Ces résultats ne sont pas présentés dans ce rapport de synthèse mais figurent dans la thèse d'Angélique Goffin (2017).

2.2.4. Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectrométrie de fluorescence 3D

2.2.4.1 Suivi de la MOD fluorescente en Marne à Alfortville

Pour l'ensemble du suivi, la matière organique fluorescente observée en Marne est dominée par les composés type substances humiques (C4) pour une moyenne de 20 % du signal de fluorescence total (Tableau 5). La composante C4 de type substances humiques est ubiquitaire dans les milieux aquatiques (Stedmon et Markager, 2005). Elle présente ici une intensité de fluorescence moyenne annuelle de 0,21 R.U (min : 0,13 R.U ; max : 0,41 R.U).

Les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C6), présentent la seconde contribution majeure au signal de fluorescence total observé en Marne (17 %). Les intensités de fluorescence de C6 sont en moyenne de 0,17 R.U (min : 0,11 R.U ; max : 0,31 R.U) de Juillet 2015 à Juin 2016. Enfin, la troisième contribution majeure au signal de fluorescence moyen annuel est observée pour C3 (10 %) avec une valeur moyenne d'intensité de 0,11 R.U (min : 0,07 R.U ; max : 0,17 R.U). C2 présente une contribution similaire à C3 (10 %) avec une intensité moyenne de 0,11 R.U (min : 0,06 R.U ; max : 0,22 R.U). Les autres composantes présentent toutes des contributions moyennes annuelles inférieures à 10 %.

Tableau 5 : Intensités moyennes de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l'ensemble du suivi en Marne (Alfortville) ainsi qu'en période de basses et hautes basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques						Type protéique			
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Intensité moyenne (R.U)	Année de suivi	0,07	0,11	0,11	0,21	0,10	0,17	0,08	0,06	0,06	0,08
	Basses eaux (08/07/15-17/11/15)	0,05	0,07	0,11	0,15	0,08	0,14	0,09	0,07	0,08	0,10
	Hautes eaux (17/11/15-28/06/16)	0,08	0,12	0,10	0,24	0,11	0,19	0,08	0,06	0,05	0,07

Des différences d'intensités de fluorescence sont observées en Marne selon les conditions hydrologiques (Tableau 5 et Figure 7). C'est en période de basses eaux (08/07/15 - 17/11/15) que les plus faibles intensités de fluorescence sont observées, pour des valeurs moyennes d'intensités comprises entre 0,05 et 0,15 R.U. Celles-ci sont plus importantes en période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), avec une gamme moyenne d'intensités comprises entre 0,05 et 0,24 R.U selon les composantes observées.

L'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmente en période de hautes eaux d'environ 40 % par rapport à la période de basses eaux. Pour les composantes de type protéique, au contraire, une diminution est observée d'environ 10 à 15 % pour C7 et C8 et d'environ 30 % pour C9 et C10. Le signal de fluorescence est donc nettement plus associé à de la MOD de type humique en période de hautes eaux.

Des modifications de la signature de fluorescence de la MOD sont donc visibles entre ces deux périodes. La contribution des composantes PARAFAC de type protéique (C7 à C10) au signal total de fluorescence, passe de 36 % à 23 % entre les périodes de basses et hautes eaux (Figure 7). A l'inverse, la MOD fluorescente en Marne présente une contribution des composantes de type substances humiques (C1 à C6) plus importante pour les hautes eaux (77 %) que pour les basses eaux (64 %).

En période de bas débits, aucune composante de fluorescence (normalisée ou non par le COD) n'est corrélée aux débits des différentes sources d'eau de la Marne (lac du Der, écoulements de base, ruissellements).

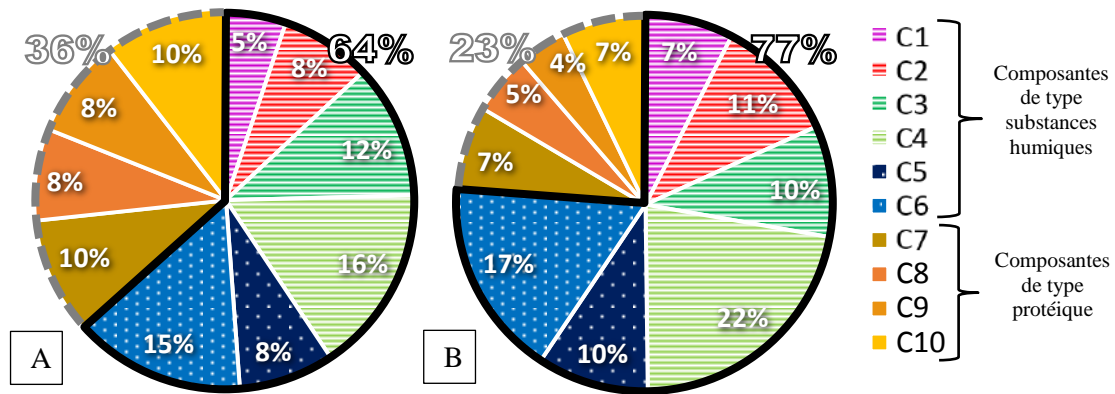


Figure 7 : Pourcentages de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses (08/07/15-17/11/15) et B) hautes eaux (17/11/15-28/06/16) en Marne à Alfortville (type protéique : plein, type substances humiques issues d'une activité biologique récente : petits points, type substances humiques : hachures)

En période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), la proportion du débit total provenant du ruissellement ou des écoulements de base varie fortement lors des différents événements de crue ce qui entraîne des variations qualitatives de la MOD. Les composantes C4 ($r^2 = 0,547$; $p < 0,001$; $n = 24$) et C6 ($r^2 = 0,517$; $p < 0,001$; $n = 24$) sont corrélées avec les débits issus du ruissellement en période de haut débits. Ces observations sont en cohérence avec la nature supposée de ces composantes. En effet, C4 est ubiquiste, de type substances humiques et évolue en concomitance avec les débits. Enfin, C6 est de type substances humiques issues d'une activité biologique récente. Sa présence en période de hautes eaux, peut être expliquée par des apports de composés biodégradables d'origine anthropique issus de ruissèlements sur des terres agricoles. C2 n'est pas corrélée avec les débits de ruissellement ou d'écoulement de base. Cette composante de type substance humique d'origine terrestre sous forme oxydée, présente son maximum pour les pics de débits.

Sur l'ensemble du suivi réalisé, les évolutions de débits de la Marne sont corrélées à C4 ($r^2 = 0,600$; $p < 0,001$) et C1 ($r^2 = 0,548$; $p < 0,001$). Ces deux composantes sont aussi corrélées aux débits de ruissellement (C4 : $r^2 = 0,651$; $p < 0,001$; $n = 36$ et C1 : $r^2 = 0,615$; $p < 0,001$; $n = 36$). On notera que C2 est uniquement liée aux débits de ruissellement, avec un coefficient de détermination r^2 de 0,551 ($p < 0,001$; $n = 36$). Ainsi, les composantes de type substances humiques terrestres semblent logiquement être apportées par l'eau de ruissellement.

Les rapports C1/COD ($r^2 = 0,596$; $p < 0,001$; $n = 36$) et C4/COD ($r^2 = 0,542$; $p < 0,001$; $n = 36$) présentent également une corrélation avec le débit total mesuré sur le site d'Alfortville, signifiant que la proportion de MOD de type substances humiques augmente avec les débits mesurés en Marne. Le rapport C1/COD est corrélé avec le débit de ruissellement ($r^2 = 0,551$; $p < 0,001$; $n = 36$) et les débits issus de l'écoulement de base ($r^2 = 0,554$; $p < 0,001$). À l'inverse, le rapport C4/COD est uniquement lié aux débits de la Marne issus des écoulements de base ($r^2 = 0,643$; $p < 0,001$; $n = 36$) illustrant l'aspect ubiquitaire de cette composante en Marne.

En Marne, l'ensemble du suivi réalisé à Alfortville montre la présence majoritaire de composés de type substances humiques ($\approx 73\%$). On observera cependant différentes qualités et quantités de MOD fluorescente en fonction des débits, saisons, ou encore des conditions hydrologiques.

Les périodes de hauts débits sont dominées par des apports de composantes de type substances humiques avec par ordre de contribution décroissante les composantes C4, C6, C2, C3 et C1. Celles-ci sont majoritairement issues du ruissellement. En période de bas débits, une MOD de type protéique (C10) peut être ponctuellement observée lors d'importantes activités bactériennes autochtones.

2.2.4.2 Suivi de la MOD fluorescente en Seine à Choisy

Pour l'ensemble du suivi, la matière organique fluorescente observée en Seine (Tableau 6) est dominée par les composés type substances humiques (C4) pour une moyenne de contribution au signal de fluorescence total de 24 % (Figure 8). Comme l'illustre le Tableau 6, la composante C4 présente une intensité de fluorescence moyenne annuelle de 0,27 R.U (0,15 – 0,57 R.U).

La composante C6 de type substances humiques issues d'une activité biologique récente, présente la seconde contribution majeure au signal de fluorescence total observée en Seine (16 %), avec des intensités de fluorescence moyennes de 0,19 R.U (0,11 - 0,36 R.U) entre juillet 2015 et juin 2016. Enfin, la troisième contribution majeure au signal de fluorescence moyen annuel est observée pour la composante C2 de type substances humiques terrestres (11 %) avec une valeur moyenne d'intensité de 0,13 R.U (0,07 - 0,28 R.U). Les autres composantes présentent toutes des contributions moyennes annuelles inférieures à 10 %.

Des différences d'intensités de fluorescence sont observées en Seine entre les périodes de basses et hautes eaux (Tableau 6). En période de basses eaux (08/07/15 - 17/11/15), on observe les plus faibles intensités de fluorescence moyennes (0,05 - 0,17 R.U). Celles-ci sont plus importantes en période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), où l'on observe selon les composantes, une gamme d'intensités de fluorescence moyenne comprises entre 0,05 et 0,32 R.U. Les intensités de fluorescence mesurées en Seine sont donc plus faibles en période de bas débits qu'en période de hauts débits.

L'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmente considérablement en période de hautes eaux (environ 100 %) par rapport à la période de basses eaux. Pour les composantes de type protéique, l'intensité de fluorescence varie peu avec une diminution en période de hautes eaux d'environ 20 à 30 % pour C7 et C9, une stabilité pour C8 et même une légère augmentation d'environ 10 % pour C10. En période de hautes eaux le signal de fluorescence est donc nettement plus associé à de la MOD de type humique.

Tableau 6 : Intensités moyennes de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l'ensemble du suivi en Seine (Choisy) ainsi qu'en période de hautes et basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques						Type protéique			
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Intensité moyenne (R.U)	Année de suivi	0,09	0,13	0,08	0,27	0,10	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
	Basses eaux (08/07/15-17/11/15)	0,05	0,08	0,04	0,17	0,06	0,12	0,10	0,05	0,07	0,08
	Hautes eaux (17/11/15-28/06/16)	0,11	0,16	0,10	0,32	0,12	0,22	0,08	0,05	0,05	0,09

La contribution des composantes de type protéique (C7 à C10) au signal de fluorescence total, passe de 37 % à 22 % (Figure 8) entre la période de basses et hautes eaux. Les composantes de type substances humiques (C1 à C6) représentent une proportion plus importante au signal total de fluorescence de la MOD en hautes eaux (78 %) qu'en basses eaux (63 %).

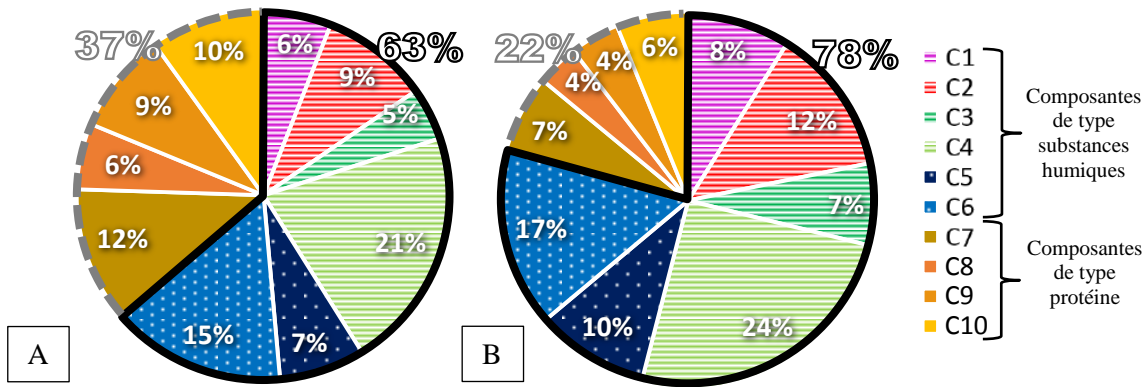


Figure 8 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses eaux (08/07/15-17/11/15 et B) hautes eaux (17/11/15-28/06/16) en Seine à Choisy (type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures)

Sur l'ensemble du suivi, le débit total de la Seine et le débit ruisselé sont fortement corrélés aux composantes de type substances humiques tels que : C1 ($r^2 = 0,768-0,770$; $p < 0,001$; $n = 35$), C3 ($r^2 = 0,751-0,647$; $p < 0,001$; $n = 35$), C4 ($r^2 = 0,738-0,674$; $p < 0,001$; $n = 35$), C2 ($r^2 = 0,732-0,765$; $p < 0,001$; $n = 35$), C6 ($r^2 = 0,690-0,717$; $p < 0,001$; $n = 35$) et C5 ($r^2 = 0,623-0,692$; $p < 0,001$; $n = 35$) (Goffin, 2017). En ce qui concerne les composantes de type protéique, aucune corrélation n'est observée avec les données de débits ainsi que de ruissellement.

Les rapports C3/COD ($r^2 = 0,697$; $p < 0,001$; $n = 35$) et C1/COD ($r^2 = 0,630$; $p < 0,001$; $n = 35$) sont corrélés avec le débit total mesuré à Choisy, signifiant que la MOD de type substances humiques représente une proportion plus importante de la MOD totale lorsque les débits mesurés en Seine augmentent.

Le suivi réalisé en Seine à Choisy, a permis de mettre en évidence une MOD principalement de type substances humiques pour l'ensemble de la période étudiée ($\approx 75\%$). Néanmoins, différentes qualités et quantités de MOD fluorescente sont observées en fonction des débits, saisons, ou encore des conditions hydrologiques de la Seine. Les périodes de hauts débits sont dominées par des apports de composantes de type substances humiques terrestres provenant du ruissellement (C1). On observe par ordre décroissant de contributions les composantes : C4, C6, C1, C2 et C3.

2.2.4.3 Suivi de la MOD fluorescente en Oise à Conflans-Sainte-Honorine

Pour l'ensemble du suivi, la matière organique fluorescente observée en Oise (Tableau 7) est dominée par les composés de type substances humiques (C4) pour une moyenne de 24 % du signal de fluorescence total (Figure 9). Comme l'illustre le Tableau 7, C4 de type substances humiques présente une intensité de fluorescence moyenne annuelle de 0,39 R.U (0,20 - 0,83 R.U).

Les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C6), présentent la seconde contribution majeure au signal de fluorescence total observé en Oise (17 %). Les intensités de fluorescence de C6 sont en moyenne de 0,27 R.U (0,14 - 0,46 R.U) de juillet 2015 à juin 2016. La troisième contribution majeure au signal de fluorescence moyen annuel est observée pour C2 (12 %) avec une valeur moyenne d'intensité de 0,19 R.U (0,10 - 0,36 R.U). Enfin, C5 représente 10 % du signal de fluorescence moyen annuel observé en Oise avec une valeur de 0,16 R.U (0,08 - 0,26 R.U). Les autres composantes présentent toutes des contributions moyennes annuelles inférieures à 10 %.

Tableau 7 : Intensités moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l'ensemble du suivi en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) ainsi qu'en période de hautes et basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques						Type protéique			
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Intensité moyenne (R.U)	Année de suivi	0,14	0,19	0,12	0,39	0,16	0,27	0,11	0,07	0,07	0,09
	Basses eaux (15/07/15- 18/11/15)	0,08	0,12	0,06	0,24	0,11	0,21	0,11	0,08	0,09	0,10
	Hautes eaux (18/11/15- 29/06/16)	0,16	0,21	0,14	0,44	0,17	0,29	0,11	0,06	0,07	0,09

Des différences d'intensités de fluorescence sont observées en Oise entre les périodes de basses et hautes eaux (Tableau 7). En période de basses eaux (08/07/15 - 18/11/15), pour les composantes de type substances humiques, les plus faibles intensités de fluorescence sont observées avec des valeurs d'intensités moyennes comprises entre 0,06 et 0,24 R.U. L'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmente considérablement en période de hautes eaux, de 50 % environ pour C5 à 100 % pour C1. Pour les composantes de type protéique, l'intensité de fluorescence varie peu avec une diminution en période de hautes eaux d'environ 20 à 30 % pour C8 et C9, 10 % pour C10 et une stabilité pour C7.

Outre des variations d'intensités de fluorescence, des modifications de la signature de fluorescence de la MOD en Oise sont également visibles pour ces deux périodes. Entre les basses et hautes eaux, la contribution des composantes PARAFAC de type protéique (C7 à C10) au signal de fluorescence total, passe de 33 à 20 % (Figure 9). Ainsi, les composantes de type substances humiques (C1 à C6) présentent une contribution plus importante au signal total de fluorescence de la MOD en hautes eaux (80 %) qu'en basses eaux (67 %).

En période de hautes eaux (18/11/15-29/06/16), la MOD fluorescente observée en Oise est composé en moyenne de 80 % de composantes de type substances humiques avec un signal de fluorescence dominé par les contributions de C4 (25 %), C6 (16 %), C2 (12 %) et C3 (8 %). Le reste du signal de fluorescence total est composé à 20 % de composantes de type protéique. Contrairement à ce qui est observé en Marne et surtout en Seine, il n'existe pas de corrélations entre les intensités de fluorescence des différentes composantes et le débit total, le débit ruisselé ou le débit écoulé. Les variations de débit observées en Oise ainsi que l'origine des eaux (ruissellement ou écoulement) ne semblent pas influencer fortement les qualités et quantités de MOD fluorescente présente.

Sur l'ensemble du suivi ou en basses eaux, aucune composante de fluorescence n'est corrélée avec les débits de l'Oise et ses différentes contributions (écoulement de base, ruissellement).

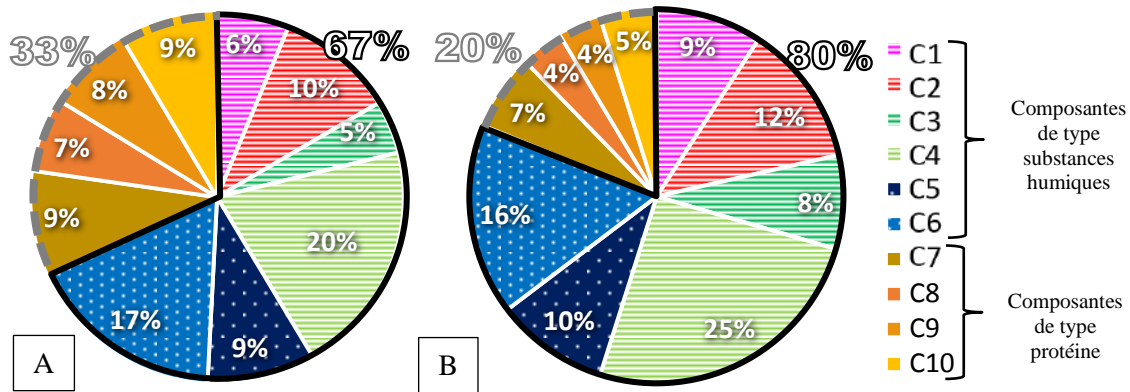


Figure 9 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses eaux (08/07/15-18/11/15) et B) hautes eaux (18/11/15-29/06/16) en Oise, à Conflans-Sainte-Honorine (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

2.2.4.4 Comparaison de la MOD fluorescente observée en Marne, Seine et Oise

Il s’agit ici de comparer la MOD présente dans ces trois cours d’eau. Les intensités moyennes de fluorescence des composantes observées sur l’ensemble du suivi mais également en hautes et basses eaux pour les points localisés en amont de la Marne (Alfortville), la Seine (Choisy) et l’Oise (Conflans-Sainte-Honorine) sont présentées ci-dessous (Tableau 8).

Tableau 8 : Intensités de fluorescence moyennes des composantes PARAFAC observées pour la Marne (Alfortville), Seine (Choisy) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) sur l’ensemble du suivi ainsi qu’en hautes et basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques						Type protéique				
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	
Intensité moyenne de fluorescence (R,U)	Année de suivi	Marne	0,07	0,11	0,11	0,21	0,10	0,17	0,08	0,06	0,06	0,08
		Seine	0,09	0,13	0,08	0,27	0,10	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
		Oise	0,14	0,19	0,12	0,39	0,16	0,27	0,11	0,07	0,07	0,09
	Basses eaux (08/07/15-18/11/15)	Marne	0,05	0,07	0,11	0,15	0,08	0,14	0,09	0,07	0,08	0,10
		Seine	0,05	0,08	0,04	0,17	0,06	0,12	0,10	0,05	0,07	0,08
		Oise	0,08	0,12	0,06	0,24	0,11	0,21	0,11	0,08	0,09	0,10
	Hautes eaux (18/11/15-29/06/16)	Marne	0,08	0,12	0,10	0,24	0,11	0,19	0,08	0,06	0,05	0,07
		Seine	0,11	0,16	0,10	0,32	0,12	0,22	0,08	0,05	0,05	0,09
		Oise	0,16	0,21	0,14	0,44	0,17	0,29	0,11	0,06	0,07	0,09

Sur l'ensemble du suivi, indépendamment du cours d'eau étudié, les composantes de type substances humiques (C1 à C6) présentent une gamme d'intensités moyennes de fluorescence plus élevées (0,08 - 0,39 R.U) que les composantes de type protéique (0,05 - 0,11 R.U). Les intensités moyennes annuelles des composantes de type protéique (C9 et C10) sont très proches en Marne, Seine et Oise. Pour les composantes C7 et C8 des écarts d'environ 40 % sont observés respectivement entre la Marne et l'Oise et entre la Seine et l'Oise. L'Oise présente systématiquement les intensités de fluorescence les plus élevées pour les composantes de type protéique alors que la Seine présente au contraire les valeurs les plus faibles (hormis C7).

En ce qui concerne les composantes de type substances humiques, les écarts observés entre les trois rivières sont beaucoup plus importants que ceux observés pour les composantes de type protéique. Globalement, c'est l'Oise encore qui présente les valeurs le plus élevées et la Marne les valeurs les plus faibles, hormis pour la composante C3 pour laquelle c'est la Seine qui présente la plus faible valeur. Pour les composantes C1, C2 et C4, l'intensité de fluorescence augmente de 70 à 100 % entre la Marne et l'Oise et de 30 à 60 % pour les composantes C3, C5 et C6.

Le signal de fluorescence peut varier de manière assez importante entre les périodes de basses eaux et de hautes eaux avec globalement des intensités plus faibles en hautes eaux pour les composantes de type protéique, alors qu'elles sont nettement plus élevées pour les composantes de type substances humiques. Dans le cas de composantes protéiques, les intensités sont plus faibles en hautes eaux qu'en basses eaux. La composante C7 baisse de 10 à 20 % en hautes eaux en Marne et en Seine alors qu'elle reste constante dans l'Oise. La composante C10 baisse de 30 % en Marne alors qu'elle augmente de plus de 10% en Seine entre les basses eaux et les hautes eaux. Les composantes de type substances humiques augmentent globalement de 60 à 100 % en hautes eaux pour les trois rivières sauf dans le cas de la composante C3 en Marne qui est stable alors qu'elle augmente de plus de 100 % en Seine et Oise. Ainsi l'Oise présente une signature plus humique que la Seine et la Marne.

➤ **Répartition du signal de fluorescence total sur l'ensemble du suivi**

Sur l'année, la répartition du pourcentage de fluorescence total entre les composantes de type substances humiques et les composantes protéiques est similaire pour les trois rivières (Figure 10). Les composantes fluorescentes de type substances humiques (C1 à C6) constituent 73 et 75 % du signal total de fluorescence de la MOD en Marne et la Seine indiquant la présence majoritaire de MOD fluorescente de type substances humiques pour ces deux cours d'eaux. Pour l'Oise, le caractère humique est légèrement plus élevé avec un pourcentage plus important pour ce type de composantes (79 %).

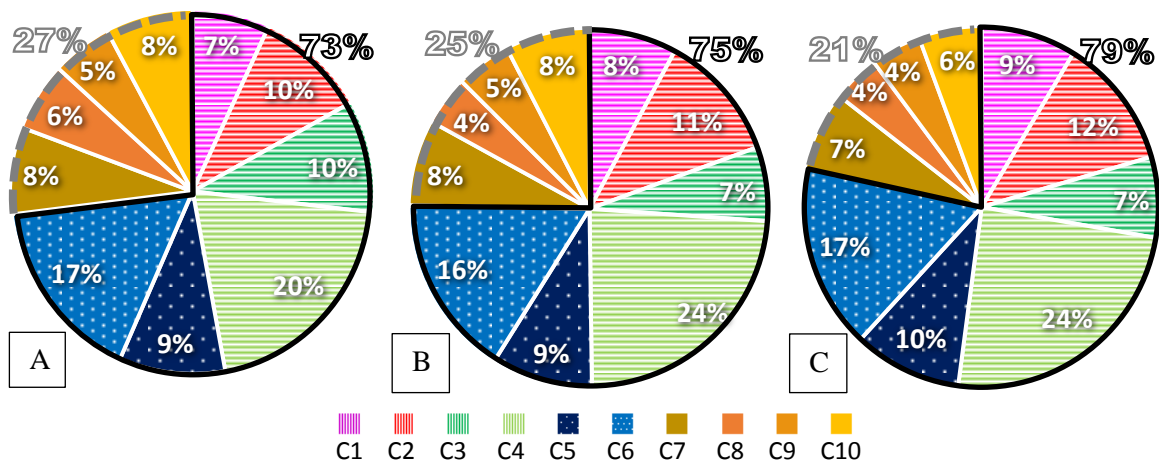


Figure 10 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne (Alfortville), (B) Seine (Choisy), (C) Oise (Conflans-Sainte-Honorine) moyenné sur l'ensemble du suivi de juillet 2015 à juin 2016 avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique.

Les composantes C4 (20 - 24 %) et C6 (17 %) dominent le signal de fluorescence total pour les trois rivières avec toutefois des valeurs 20 % plus faibles pour C4 en Marne. On peut observer que les composantes les plus humiques C1 et C2 présentent leurs plus importantes contributions en Oise (9 et 12 %) en comparaison des autres cours d’eaux.

La composante C3 de type substances humiques (sous-produits de dégradation) est nettement plus élevée en Marne, sa contribution au signal de fluorescence total (10 %) est près de 50 % plus élevée que pour la Seine et l’Oise (7 %). La composante C8 est 50 % plus élevée en Marne comparée à la Seine et à l’Oise.

➤ **Répartition du signal de fluorescence total en période de bas débits**

Tout comme pour le suivi global, on observe pour la période des bas débits (Figure 11), une contribution des composantes de type substances humiques plus élevée en Oise (67 %) qu’en Marne (64 %) et en Seine (63 %). Une proportion plus importante du signal de fluorescence total est attribuée aux composantes de type protéique en Marne (36 %) et en Seine (37 %) qu’en Oise (33 %).

On observera également des différences de répartitions du signal de fluorescence de certaines composantes pour les trois cours d’eau étudiés. En Marne, la composante C3 représente 12 % du signal de fluorescence moyen en basses eaux, alors que C3 ne représente que 5 % du signal en Oise et en Seine. La Seine et l’Oise présentent un pourcentage de C4 plus élevé (21 – 20 %) qu’en Marne (16 %). Enfin, on notera que la contribution de C2 est la plus importante en Oise (10 %) qu’en Marne (8 %) et en Seine (9 %).

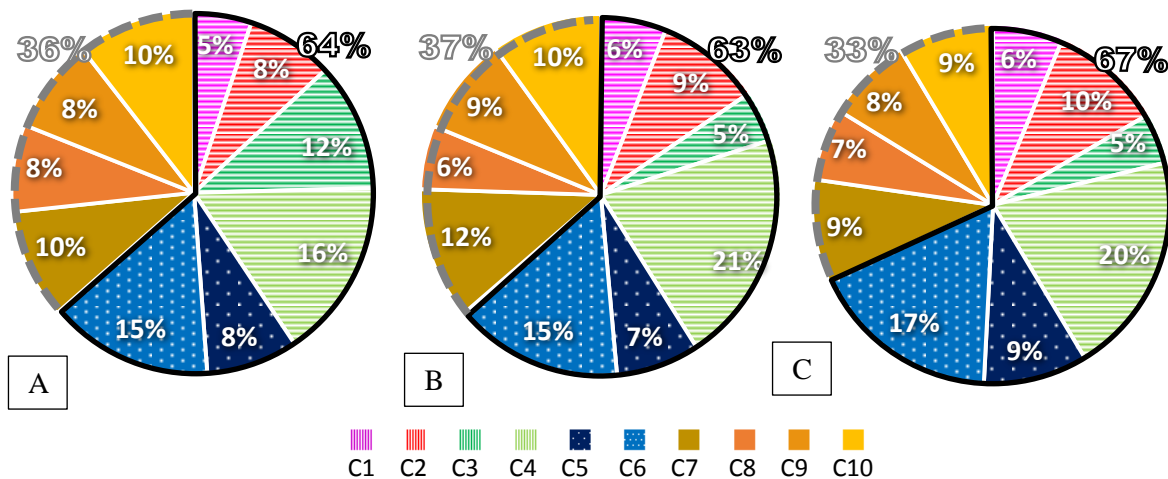


Figure 11 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne, (B) Seine, (C) Oise moyenné sur l’ensemble de la période des bas débits (08/07/15-18/11/15) avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique.

➤ **Répartition du signal de fluorescence total en période de hauts débits**

En période de hauts débits (Figure 12), on observe un signal de fluorescence moyen dominé par les composantes de type substances humiques pour les trois cours d’eau. La MOD observée en Oise présente les plus importantes contributions de C4 (25 %), C2 (12 %) et C1 (9 %). On observera néanmoins que la Marne présente la contribution la plus importante en C3 (10 %) comparée aux autres cours d’eau (7 %).

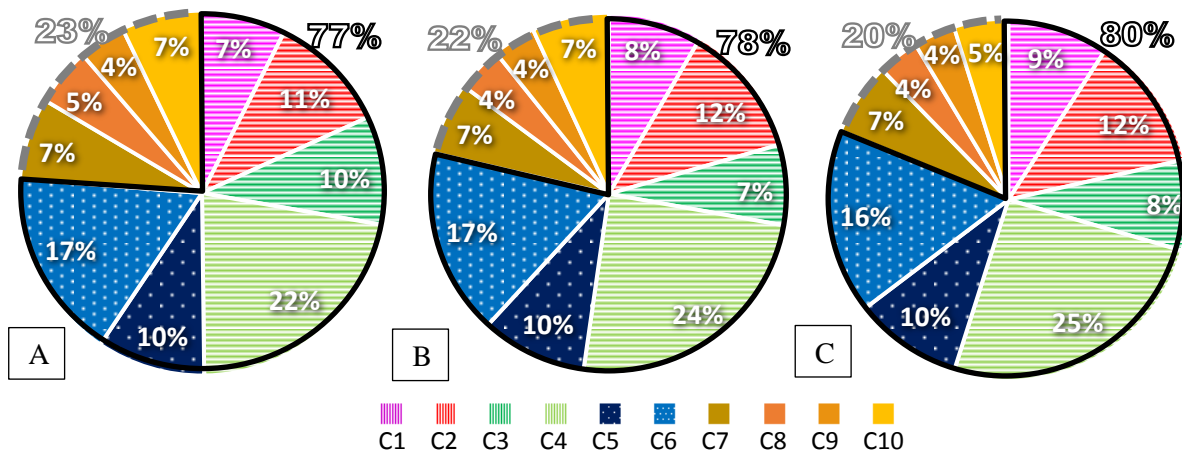


Figure 12 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne (Alfortville), (B) Seine (Choisy), (C) Oise (Conflans-Sainte-Honorine) moyenné sur l'ensemble de la période des hauts débits (18/11/15 - 29/06/16) avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

➤ Conclusion

Le suivi à une fréquence hebdomadaire pendant un an associé à une caractérisation de la MOD en spectroscopie de fluorescence 3D a permis de mettre en évidence des caractéristiques communes de la MOD présente en Seine, Marne et Oise à l'amont de l'agglomération parisienne.

Nous avons pu observer la présence d'une MOD majoritairement de type substances humiques ($\approx 76\%$ du signal total), indépendamment du point de prélèvement et de la période suivie. On notera cependant une augmentation moyenne de 59% du pourcentage de composés de type protéique entre la période de hauts ($\approx 22\%$), et de bas débits ($\approx 35\%$) pour les trois cours d'eau.

Malgré ces tendances communes, des spécificités propres à la Marne, la Seine et l'Oise ont été identifiées. L'Oise présente par exemple la signature de fluorescence la plus humique des trois cours d'eau étudiés, indépendamment de la période. La Seine est similaire à la Marne. Cependant, la Marne présente le pourcentage de contribution de C3 le plus élevé (10%) indépendamment des débits observés.

En outre, des différences importantes en termes de dynamique de la MOD ont été observées pour les trois cours d'eau. Par exemple, les composantes de fluorescence de type substances humiques sont très fortement corrélées avec le débit total et le débit ruisselé pour la Seine. Ces corrélations décroissent fortement dans le cas de la Marne et surtout dans le cas de l'Oise. Contrairement au cas de la Seine, les variations de débit observées en Oise ainsi que l'origine des eaux (ruissellement ou écoulement) ne semblent pas influencer fortement les qualités et quantités de MOD fluorescente présente. Ces différences de dynamique la MOD selon le cours d'eau sont encore en cours d'interprétation

2.3. Evolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne

L'objectif est de caractériser les évolutions spatio-temporelles de la MOD observées en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne de Juin 2015 à juillet 2016. Pour ce faire, un point « fictif » représentant la Seine à l'amont de Paris a été reconstitué (cf. 1.1). Celui-ci est une combinaison selon leurs débits respectifs des sites d'Alfortville en Marne et de Choisy en Seine. Ce point fictif est impacté par des rejets de STEU localisés en amont qui représentent $487\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Cette valeur est faible en comparaison des apports de l'agglomération parisienne en aval de ce point représentant $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$.

La MOD en ce point fictif en amont de la Seine sera ensuite comparée à la MOD en Seine observée à l'aval de Paris aux points de Sartrouville (aval des STEU *Seine Amont* $600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et *Seine Centre* $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et Conflans-Sainte Honorine (aval STEU *Seine Aval* $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ainsi que des deux STEU précédentes) afin caractériser l'impact des rejets de l'agglomération parisienne sur les qualités et quantités de MOD.

2.3.1. Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissous entre l'amont et l'aval de Paris

➤ Conductivité de l'amont à l'aval de Paris

La figure 13 présente l'évolution de la conductivité entre l'amont et l'aval de Paris en Seine.

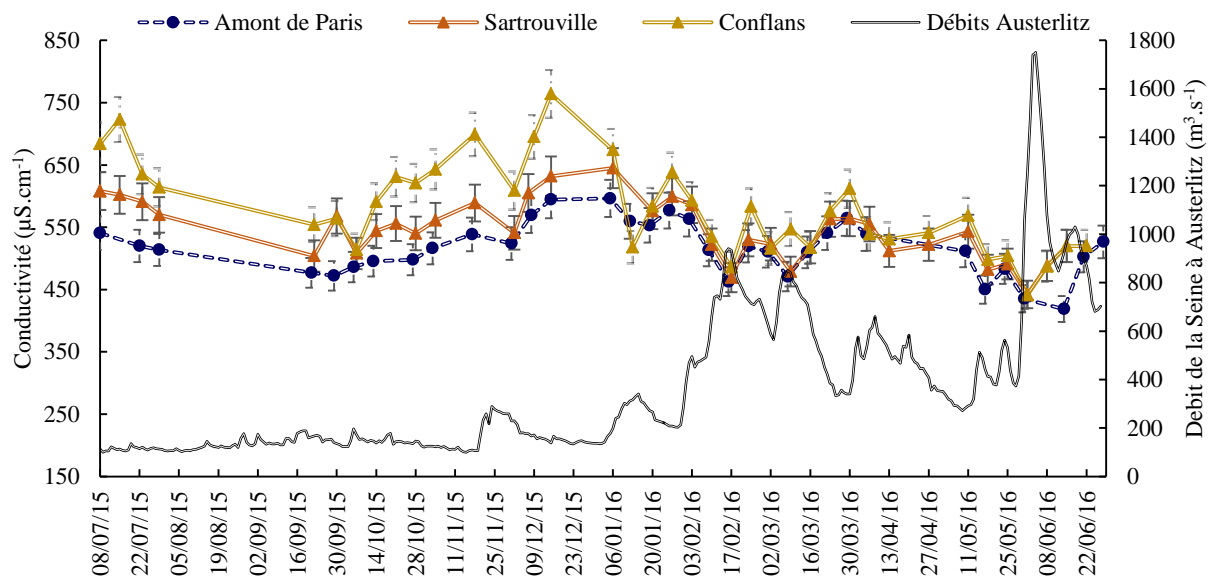


Figure 13: Chronique de la conductivité mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Les valeurs de conductivités observées en amont de Paris sont comprises entre $418\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $596\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Celles-ci présentent une gamme de valeurs inférieures à celles observées en aval de Paris. Les valeurs de conductivités mesurées à Sartrouville sont comprises entre $442\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $645\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et entre $441\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $764\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à Conflans-Sainte-Honorine. Différents schémas d'évolution de la conductivité peuvent être mis en évidence entre les différents lieux d'échantillonnages et selon la période étudiée.

Entre le 08/07/15 et le 07/10/15, la conductivité moyenne mesurée en Seine décroît en moyenne de 17,2 % ($619 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $512 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) indépendamment de la localisation des points de prélèvements alors que le débit de la Seine augmente de 27 % (112 à $153 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Du 06/10/15 au 05/01/16, une augmentation de 17 % de la conductivité est observée en amont de Paris ($486 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $586 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) alors que le débit de la Seine augmente de 29 % (173 à $245 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Une tendance similaire est observée à l'aval de Paris, avec une augmentation moyenne de 22 % de la conductivité mesurée à Sartrouville ($514 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $645 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à Conflans-Sainte-Honorine ($514 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $674 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ainsi, en période de bas débit, la conductivité ne suit pas les variations du débit de la Seine. Cette observation est liée aux apports du lac réservoir d'Orient, qui diluent les eaux de la Seine et provoquent une diminution des valeurs de conductivité observées.

Entre l'amont de Paris et Sartrouville, un écart moyen de 8 % est observé en basses eaux, illustrant le faible impact des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) en Seine. Entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, un écart moyen de $110 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (16 %) est mesuré. Cet écart de valeur est majoritairement imputable à la présence du rejet de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$), en amont du point de prélèvement. Celui-ci pouvant représenter jusqu'à 20 % du débit en Seine pour cette période. Les valeurs de conductivités les plus élevées sont observées à Conflans-Sainte-Honorine au cours d'une période de maintenance du traitement biologique de la STEU *Seine Aval*, réalisée du 01/10/15 au 31/12/15.

A partir du 19/01/16 jusqu'au 29/06/16, les écarts de conductivité mesurés entre les points en amont et en aval de Paris diminuent pour atteindre une valeur de 9 %. Les débits de la Seine sont plus élevés ($>200 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), permettant une meilleure dilution des rejets urbains des différentes STEU parisiennes. Pour cette période, l'ensemble des valeurs de conductivités mesurées présentent des variations reliées à l'évolution du débit de la Seine : pour chaque augmentation du débit, une décroissance de la conductivité est observée. Les plus faibles valeurs de conductivité ont été relevées lors de la crue du 30/05/16 au 22/06/16 pour toutes les stations étudiées.

➤ **Concentration en carbone organique dissout de l'amont à l'aval de Paris**

La Figure 14 présente l'évolution de la concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris en Seine. Les concentrations en COD observées en Seine en amont de Paris sont comprises entre $1,9 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ et $6,7 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$. Des plages de valeurs similaires sont observées en aval de Paris pour une gamme de concentrations allant de $2,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ à $6,8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ de juillet 2015 à juin 2016.

En période de basses eaux (08/07/15-17/11/15), les concentrations moyennes en COD observées à l'amont ($2,5 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) et l'aval ($2,8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) immédiat de Paris (Sartrouville) pour cette période présentent un écart moyen de 10 % sans doute dû aux apports des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$). Une augmentation moyenne beaucoup plus importante de 39 % est observée entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine ($3,9 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) liée aux apports de la STEU *Seine Aval* qui représente 10 - 19 % du débit total sur la période.

Entre le 02/12/15 et le 27/01/16, les écarts de COD observés entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville) restent faibles. A l'inverse, des écarts de valeurs compris entre 1 et $3,8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ sont observés entre l'amont de Paris et Conflans-Sainte-Honorine sur cette période. En effet, les valeurs de COD mesurées à Conflans-Sainte-Honorine augmentent pour atteindre $6,5 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$. Cela est lié aux interventions de maintenance réalisées sur la station de *Seine Aval* (maintenance effectuée entre le 01/10/15 - 31/01/16) combiné à la faible dilution des rejets de la STEU en période de faibles débits de la Seine (débits Seine $< 200 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

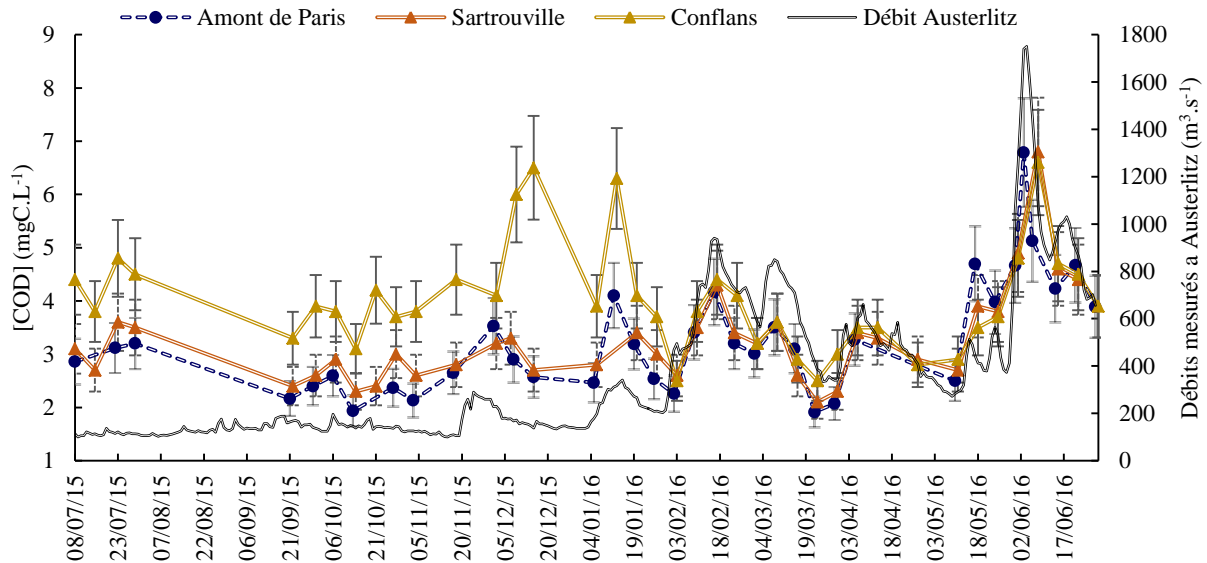


Figure 14: Chronique de la concentration en carbone organique dissout mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

A partir du 03/02/16 et jusqu'au 29/06/16, de plus faibles écarts (12 %) de concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris sont observés. Ceci est sans doute dû à l'augmentation importante du débit de la Seine pendant cette période ($250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} < \text{débit Seine} < 1750 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) entraînant une plus forte dilution des rejets de station d'épuration. De manière générale, les variations de concentration en COD semblent suivre celle des débits en hautes eaux. Ainsi, les plus fortes concentrations en COD ont été relevées lors de la crue du 03/06/16 ($6,8 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$) pour la globalité des stations étudiées indépendamment de leur localisation.

2.3.2. Caractérisation de la MOD entre l'amont et l'aval de Paris par spectroscopie UV-visible

➤ Evolution de l' Abs_{254} de l'amont à l'aval de Paris

La Figure 15 présente les variations de l' Abs_{254} et des débits mesurés en Seine de l'amont à l'aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016. Les valeurs d' Abs_{254} mesurées en amont de Paris sont comprises entre $0,04 \text{ cm}^{-1}$ et $0,27 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs mesurées en aval de Paris couvrent une gamme de valeur de $0,04 \text{ cm}^{-1}$ à $0,18 \text{ cm}^{-1}$ à Sartrouville et de $0,05 \text{ cm}^{-1}$ à $0,28 \text{ cm}^{-1}$ à Conflans-Sainte-Honorine. En période de bas débits (08/07/15-18/11/15), les Abs_{254} moyennes mesurées à l'amont ($0,05 \text{ cm}^{-1}$) et à l'aval immédiat de Paris ($0,06 \text{ cm}^{-1}$) présentent une faible différence (20 %) illustrant le faible impact des rejets des STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*.

Une augmentation de 33 % de l' Abs_{254} moyenne en Seine, est visible entre Sartrouville ($0,06 \text{ cm}^{-1}$) et Conflans-Sainte-Honorine ($0,08 \text{ cm}^{-1}$). Cette augmentation est liée aux rejets de la STEU *Seine Aval* qui apportent des composés aromatiques dans la Seine. En effet, des valeurs élevées sont observées dans les eaux en sortie de dénitrification des STEU de *Seine Amont* ($0,14 \text{ cm}^{-1}$) et *Seine Grésillon* ($0,18 \text{ cm}^{-1}$) dans les travaux de Goffin (2017).

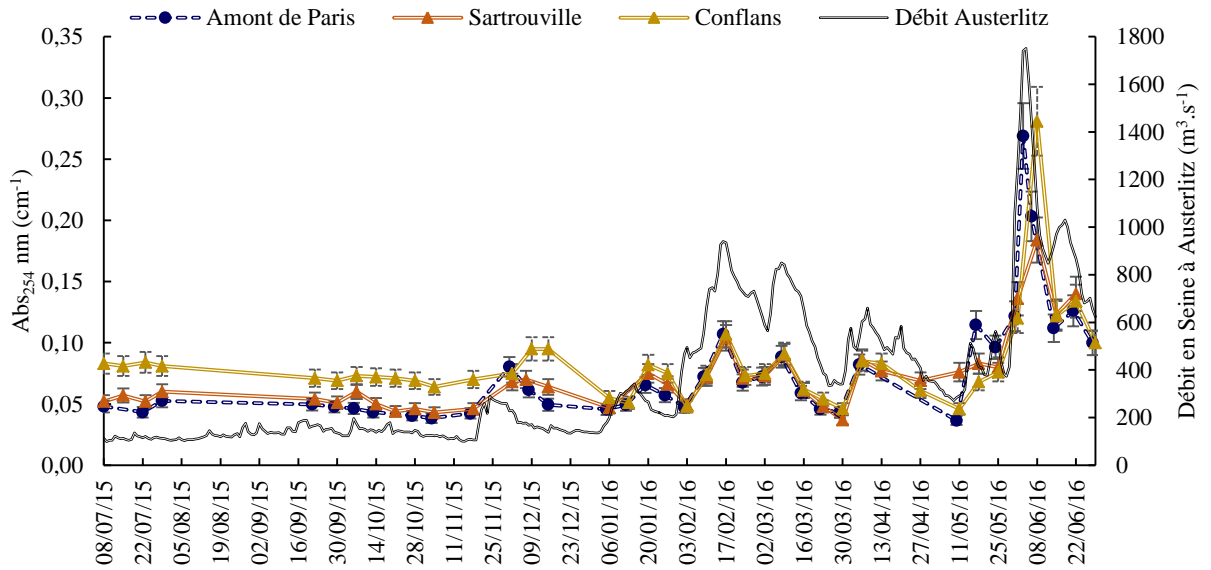


Figure 15: Chronique de l'Abs₂₅₄ mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Entre le 18/11/15 et le 07/01/16, l'impact de la maintenance de la STEU Seine Aval est visible via l'Abs₂₅₄ mesurée en Seine. Celle-ci augmente de 50 % entre Sartrouville (0,06 cm⁻¹) et Conflans-Sainte-Honorine (0,09 cm⁻¹) pour cette période. Pour le reste de la période des hautes eaux (27/01/16 - 29/06/16), en raison de la dilution des effluents urbains dans la Seine, les mesures d'absorbance 254 nm ne présentent plus de différences significatives (<10 %) entre l'amont et les points aval de Paris. Les plus hautes valeurs d'absorbances sont alors mesurées pour la crue du 03/06/16 avec une absorbance de 0,27 cm⁻¹. La Seine présente plus de composés aromatiques en hautes eaux qu'en basses eaux, probablement apportés par le ruissellement.

➤ Evolution du SUVA₂₅₄ de l'amont à l'aval de Paris

La Figure 16 présente les variations de SUVA₂₅₄ et des débits mesurés en Seine de l'amont à l'aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016. En amont de Paris, les valeurs de SUVA₂₅₄ sont comprises entre 1,21 L.mgC⁻¹.m⁻¹ et 3,34 L.mgC⁻¹.m⁻¹ (Figure 16). Des valeurs d'ordre similaire sont observées en aval de Paris pour des valeurs de SUVA comprises entre 0,81 L.mgC⁻¹.m⁻¹ et 4,26 L.mgC⁻¹.m⁻¹.

Entre le 08/07/15 et le 18/11/15, le SUVA₂₅₄ ne présente pas de différences entre l'amont et l'aval de Paris et présente des valeurs moyennes de 1,90 L.mgC⁻¹.m⁻¹. Cette valeur étant inférieure à 3 L.mgC⁻¹.m⁻¹, la MOD observée en basses eaux est composée d'un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire. Des valeurs similaires sont observées dans les eaux en sortie de dénitrification des STEU de *Seine Amont* (1,92 L.mgC⁻¹.m⁻¹) et *Seine Grésillon* (1,80 L.mgC⁻¹.m⁻¹) dans les travaux de Goffin (2017).

Du 18/11/15 au 27/01/16, le SUVA₂₅₄ moyen observé à Conflans-Sainte-Honorine est plus faible (1,20 L.mgC⁻¹.m⁻¹) que celui observé pour l'amont et l'aval direct (2,00 L.mgC⁻¹.m⁻¹) de Paris à Sartrouville. Cela permet d'illustrer l'impact de la maintenance de la STEU *Seine Aval* est en Seine qui apporte une MOD plus hydrophile que la MOD issue de l'amont de Paris.

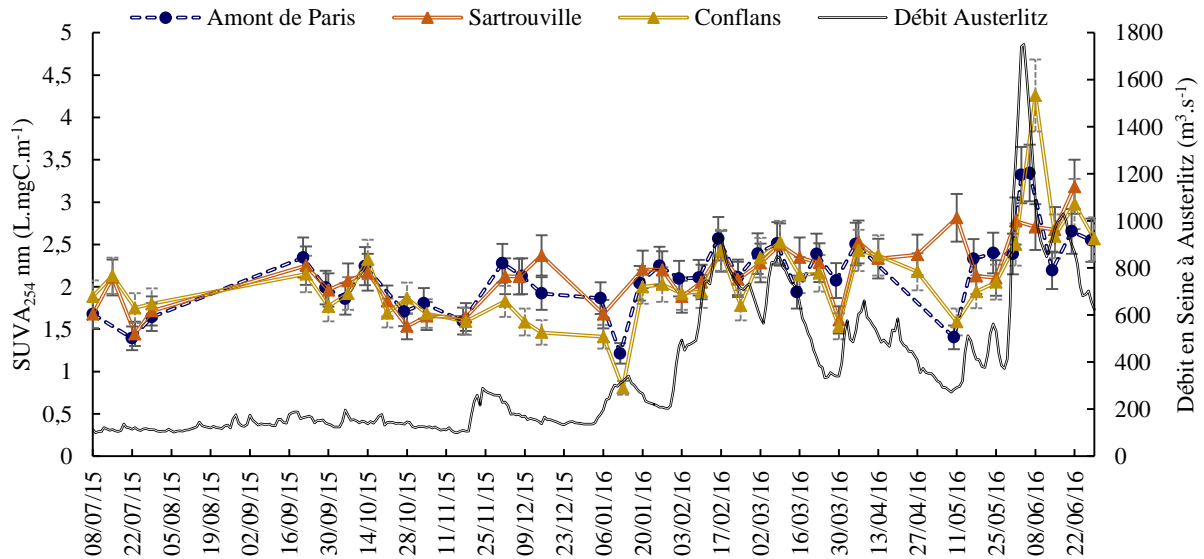


Figure 16: Chronique du SUVA₂₅₄ nm mesuré en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016.

Du 27/01/16 à la fin du suivi, le SUVA ne présente plus d'écarts entre l'amont et l'aval de Paris et présente une valeur moyenne de $2,5 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. En période de hautes eaux, le SUVA₂₅₄ moyen observé est donc plus élevé qu'en période de basses eaux. On notera que l'épisode de crue du 28/05/16 au 29/06/16 (débit Seine $> 1000 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) présente des valeurs maximales de $3,6 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Les valeurs de SUVA₂₅₄ étant inférieures à $4 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$, un mélange de différents types de MOD aquatique comprenant un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire est observé. Des apports de composés aromatiques de type humique issus des eaux de ruissellement sur les sols seraient à l'origine de cette augmentation (Hood et al., 2009, Vidon et al., 2008).

2.3.3. Evolution de la MOD fluorescente en Seine entre l'amont et l'aval de Paris

Le Tableau 9 présente les intensités de fluorescence moyennes mesurées pour chaque composante PARAFAC en Seine, pour l'amont de Paris et l'aval de Paris (Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine). Ces valeurs moyennes sont présentées pour l'ensemble du suivi (Juillet 2015 - Juin 2016) mais également en période de basses (08/07/15 - 17/11/15) et hautes eaux (17/11/15 - 29/06/16). Il faut noter que le site de Sartrouville est potentiellement impactée par les rejets des STEU *Seine-Amont* et *Seine-Centre* tandis que le site de Conflans-Sainte-Honorine subi l'impact supplémentaire de la STEU *Seine-Aval*.

➤ Evolution amont-aval de Paris de la MOD sur l'ensemble du suivi

Sur l'année de suivi (Tableau 9), les composantes de type substances humiques présentent des intensités de fluorescence moyennes (0,09 - 0,34 R.U) supérieures à celles observées pour des composantes de type protéique (0,05 - 0,18 R.U), indépendamment de la localisation amont-aval des prélèvements. Les intensités de fluorescence moyenne des composantes C4 (0,28 - 0,30 R.U) et C3 (0,07 - 0,09 R.U) sont similaires entre les trois sites signifiant l'origine amont de cette composante en Seine sur l'année. Les composantes de type substances humiques C2 (0,15 R.U) et C1 (0,09 R.U) ont des intensités de fluorescence moyenne du même ordre entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville). Elles augmentent cependant respectivement de 40 et 33 % entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine pour atteindre 0,21 R.U (C2) et 0,12 R.U (C1). Ce sont les composantes de type substances humiques d'origine biologique récente (C5: 67 %; C6: 61 %) qui présentent les plus

importantes augmentations de l'ensemble des composantes de type substances humique entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine.

Pour les composantes de type protéique (C7, C8, C9) une augmentation moyenne de 32 % est observée entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville). A Conflans-Sainte-Honorine, à l'aval des rejets de la STEU Seine-Aval, les valeurs moyennes d'intensités de fluorescence augmentent respectivement de 157, 75 et 45 % pour les composantes de type protéique C8, C9 et C7. Parmi les composantes de type protéique, on notera de plus faibles augmentations pour la composante C10 : 10% entre l'amont et l'aval immédiat de Paris et 30% à Conflans-Sainte-Honorine.

Sur la totalité de l'année de suivi, l'impact des rejets urbains et particulièrement ceux de la STEU Seine-Aval, est visible sur l'intensité moyenne de fluorescence des différentes composantes, en particulier pour les composantes de type protéique.

Tableau 9 : Intensités de fluorescence moyennes observées sur l'ensemble du suivi, en hautes et basses eaux à l'amont et à l'aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine).

Composantes PARAFAC			Type substances humiques						Type protéique			
			C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Intensité moyenne de fluorescence (R.U)	Année de suivi	Amont de Paris	0,10	0,15	0,09	0,29	0,12	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
		Sartrouville	0,09	0,15	0,08	0,28	0,12	0,21	0,11	0,07	0,08	0,10
		Conflans	0,12	0,21	0,07	0,30	0,20	0,34	0,16	0,18	0,14	0,13
	Basses eaux (08/07/15-18/11/15)	Amont de Paris	0,05	0,08	0,06	0,17	0,07	0,13	0,10	0,06	0,08	0,09
		Sartrouville	0,06	0,10	0,05	0,19	0,10	0,17	0,13	0,08	0,11	0,12
		Conflans	0,12	0,26	0,03	0,25	0,28	0,49	0,26	0,30	0,24	0,17
	Hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16)	Amont de Paris	0,12	0,17	0,11	0,34	0,14	0,22	0,09	0,05	0,06	0,08
		Sartrouville	0,11	0,16	0,09	0,32	0,14	0,23	0,10	0,07	0,06	0,09
		Conflans	0,12	0,19	0,09	0,32	0,16	0,28	0,12	0,12	0,10	0,12

La Figure 17 illustre sur la période totale de suivi (basses eaux + hautes eaux) l'évolution des pourcentages de contribution de chaque composante de fluorescence au signal de fluorescence total entre l'amont et l'aval de Paris. La MOD présente en Seine est majoritairement de type substances humiques avec une proportion de composantes de ce type proche entre l'amont (76 %) et Sartrouville (73 %). Cette proportion décroît plus sensiblement à Conflans-Sainte-Honorine (66%).

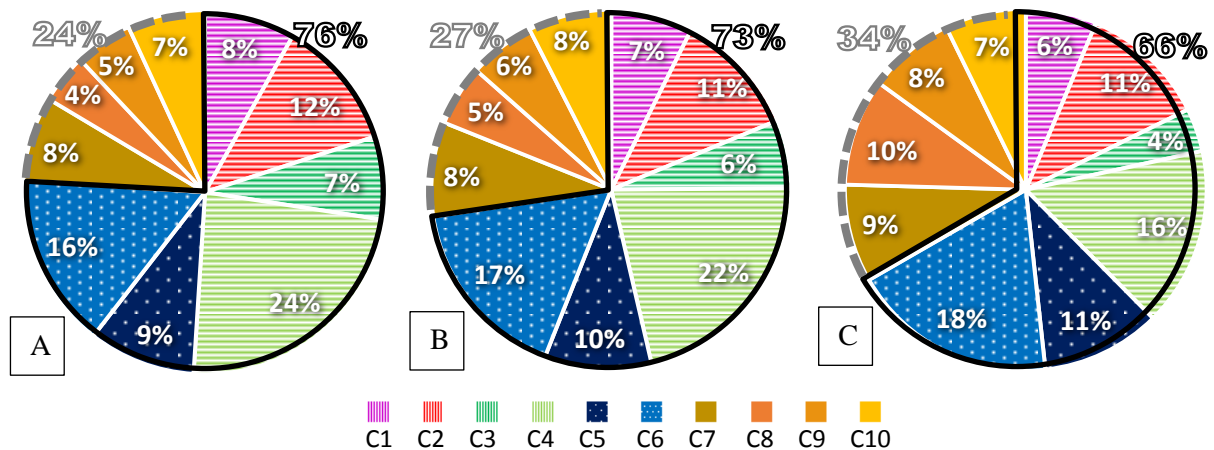


Figure 17 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l'ensemble de la période de suivi entre Juillet 2015 et Juin 2016, avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

Une augmentation de la proportion du signal de fluorescence de type protéique et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente est observée entre l'amont et l'aval. En effet, à l'amont de Paris, les composantes protéiques (C7, C8, C9, C10) et les composantes de type humique d'origine biologique récente (C5 et C6) représentent 49% du signal total de fluorescence contre 63% à Conflans-Sainte Honorine, soit une augmentation de près de 30% à la traversée de l'agglomération.

➤ **Evolution amont-aval de Paris de la MOD en période de bas débits**

En période de bas débits (08/07/15 - 18/11/15), les intensités de fluorescence moyenne observées en amont de Paris sont comprises entre 0,05 et 0,17 R.U selon les composantes. Une plage similaire d'intensités de fluorescence est observée à Sartrouville (0,06 - 0,19 R.U). Enfin, une plage d'intensités de fluorescence moyenne plus importante est observée à Conflans-Sainte-Honorine (0,03 - 0,49 R.U) (Tableau 9). L'intensité des composantes de fluorescence augmente légèrement entre l'amont et Sartrouville. On peut noter en effet, hormis pour la composante C3, une augmentation de 10% à 30% du signal de fluorescence des différentes composantes. Entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, l'intensité de fluorescence augmente de manière considérable : augmentation de \approx 50% pour C4 et C10, augmentation de \approx 100% pour C1, C7 et C9, augmentation, augmentation de \approx 200% pour C2, C5 et C6 et de 300% pour C8. Seule la composante C3 diminue d'environ 40%. Cette augmentation particulièrement forte de fluorescence entre l'amont et l'aval de l'agglomération observée en basses eaux est probablement due à la moindre dilution des rejets de STEU, en particulier ceux de la STEU *Seine-Aval*. Notons que ces augmentations de fluorescence sont nettement supérieures à l'augmentation du COD (+39% entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine) ou de l'absorbance UV₂₅₄ (+33%). Les rejets de STEU apportent donc une MOD plus fluorescente que les autres sources de MOD.

La Figure 18 présente les contributions des composantes PARAFAC au signal de fluorescence total observée entre l'amont et l'aval de Paris. D'une manière générale, pour tous les sites, le pourcentage de contribution des composantes de type protéique est élevé (36% à 41% de l'amont à l'aval) comparé à ce qui observé en hautes eaux (Figure 19). Cela est sans doute dû, au moins en

partie, à la production de MOD récente d'origine autochtone qui est favorisée à cette époque de l'année. Pour cette raison et malgré la faible dilution des rejets de STEU, seulement une faible décroissance du pourcentage total de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont et l'aval de Paris en passant de 64 % à 59 %.

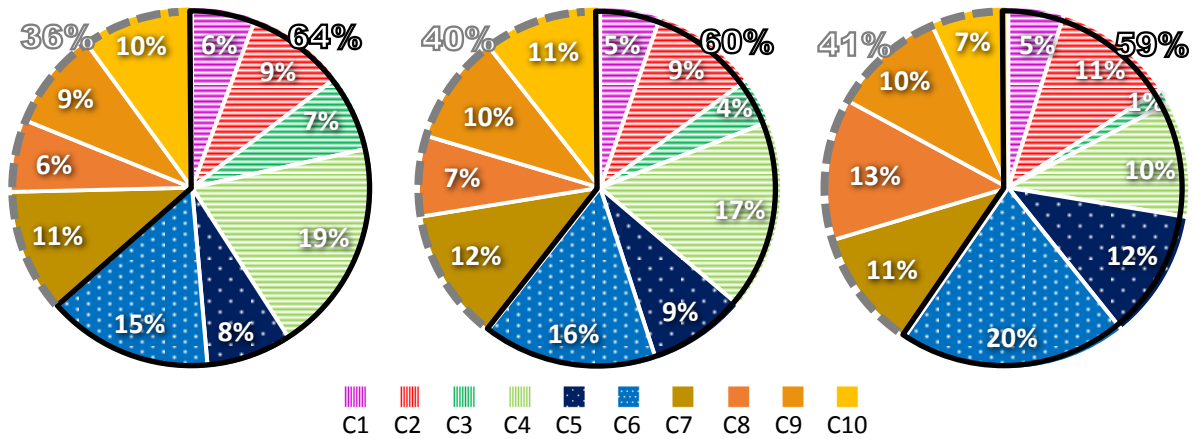


Figure 18 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyennés sur l'ensemble de la période de bas débits (08/07/15-18/11/15), avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

Plus en détail, dans le groupe des composantes de type protéique, l'évolution de la proportion des composantes de l'amont à l'aval de Paris varie selon la composante. D'une manière générale, la proportion des différentes composantes au signal total de fluorescence est quasi inchangée entre l'amont et Sartrouville. C'est entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, à l'aval de la STEU *Seine-Aval*, que des changements apparaissent. La contribution des composantes de type protéine-tryptophane C9 (10 %) et C7 (11 %) reste quasi stable mais la composante C10, liée à l'activité autochtone et aux écoulements de base présente une diminution de 35% de sa contribution au signal de fluorescence total entre ces deux points aval de Paris. La composante C8, similaire à la fluorescence des composés de type tryptophane observés en entrée de STEU (Goffin, 2017), présente une très forte augmentation (85%) de sa contribution au signal de fluorescence total en passant de 7 % à 13 %.

La contribution des composantes les plus humiques, C1 (6 %) et C2 (10 %) reste quasiment stable entre l'amont et l'aval de Paris. Seuls les pourcentages de contributions moyens de C4 (19 % -> 10 %) et C3 (7 % -> 1%) diminuent entre l'amont et l'aval de Paris. Enfin, les pourcentages de contribution des composantes de type substances humiques issues d'une activité biologique récente passent de 15 à 20 % pour C6 et de 8 à 12 % pour C5. L'augmentation de C5 et C6 semble liée aux différents rejets de STEU localisés entre l'amont et l'aval de Paris. Comme pour les composantes de type protéique, les principaux changements apparaissent entre Sartrouville et Conflans Sainte-Honorine.

➤ **Evolution amont-aval de Paris de la MOD en période de hauts débits**

En période de hauts débits (18/11/15 - 29/06/16), les intensités de fluorescences moyennes sont comprises entre 0,05 et 0,34 R.U, selon les composantes, en amont de Paris. En aval immédiat de Paris, les intensités de fluorescence moyennes couvrent une gamme équivalente comprise entre 0,06 et

0,32 R.U. Une gamme d'intensités de fluorescence proche (0,09 - 0,32 R.U) est également observée en aval du rejet de la STEU *Seine Aval* (Tableau 9). L'intensité des composantes de fluorescence de type substances humiques est relativement stable entre l'amont et Sartrouville. En effet, les variations d'intensité de fluorescence sont inférieures à 10% sauf pour la composante C3 qui diminue de près de 20% entre l'amont et Sartrouville. Pour les composantes de type protéique, les évolutions sont faibles également sauf pour la composante C8 qui augmente de 40%. De Sartrouville à Conflans Sainte-Honorine, l'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques (C1 à C6) varie encore une fois assez peu. Pour les composantes de type protéique, une augmentation importante est observée pour les composantes C10 (33%), C9 (+66%) et C8 (+ 70%). Les variations d'intensité de fluorescence sont cependant nettement plus faibles que celles observées en période de bas débit sans doute en raison de de la dilution plus forte des rejets de STEU.

La Figure 19 illustre le pourcentage de répartition des composantes PARAFAC entre l'amont et l'aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine). La répartition du signal de fluorescence observée en Seine entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville) présente des contributions similaires des composés fluorescents de type substances humiques (79 - 77 %) et protéiques (21 - 23 %). Le site de Conflans-Sainte-Honorine présente une contribution des composés de type substances humiques (72 %) légèrement plus basse que ces deux sites amont. Ceci est dû à la forte augmentation de l'intensité de fluorescence de certaines composantes protéiques et notamment des composantes C8 et C9 dont l'augmentation de leur proportion par rapport au signal total de fluorescence atteint respectivement 100% et 50% entre l'amont et Conflans-Sainte-Honorine.

En période de hauts débits, malgré la forte dilution des rejets des STEU, leur impact, surtout celui de *Seine Aval* (1 700 000 m³.j⁻¹), est encore visible sur la qualité de la MOD. Certaines composantes, C8 notamment, apparaissent être de bon traceurs de rejets de STEU en Seine. Cette composante est similaire aux composés de type tryptophane observés dans les eaux d'entrée de STEU (Goffin, 2017).

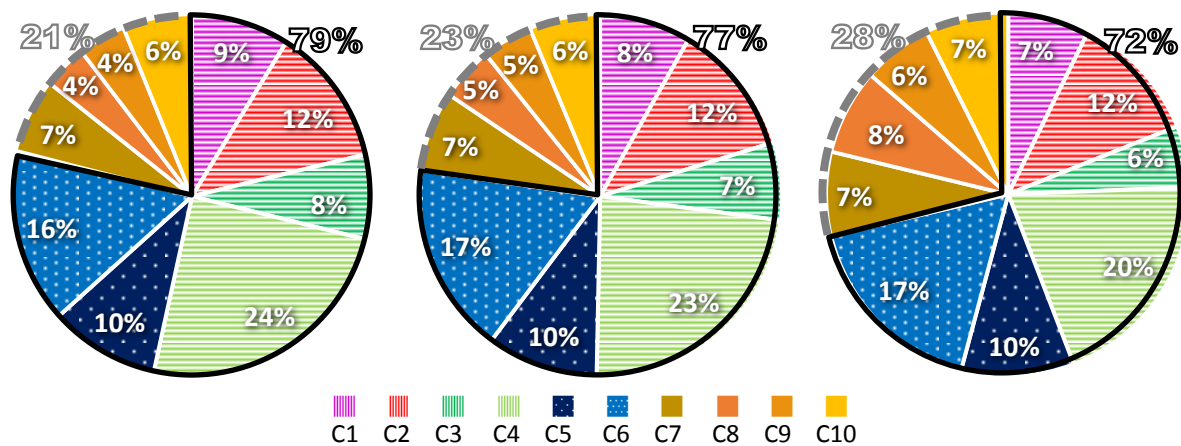


Figure 19 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyennés sur l'ensemble de la période de hauts débits (18/11/15-29/06/16), avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

2.4. Prédiction de la concentration en COD par spectrofluorimétrie 3D dans les milieux aquatiques

Après avoir identifié la sensibilité de la spectrofluorimétrie 3D afin de définir des variations de qualité et de quantités de MOD fluorescente en Seine, Oise et Marne, des corrélations entre les concentrations en COD mesurées et des indicateurs issus des spectres de fluorescence 3D ainsi que l'absorbance à 254 nm, ont été étudiées pour un total de 369 échantillons pour l'ensemble des 13 sites. Ces résultats sont présentés ci-après.

La relation entre l'absorbance à 254 nm et la concentration en COD présente un coefficient de corrélation significatif avec un $r^2 = 0,785$; $p < 0,0001$ (Figure 20).

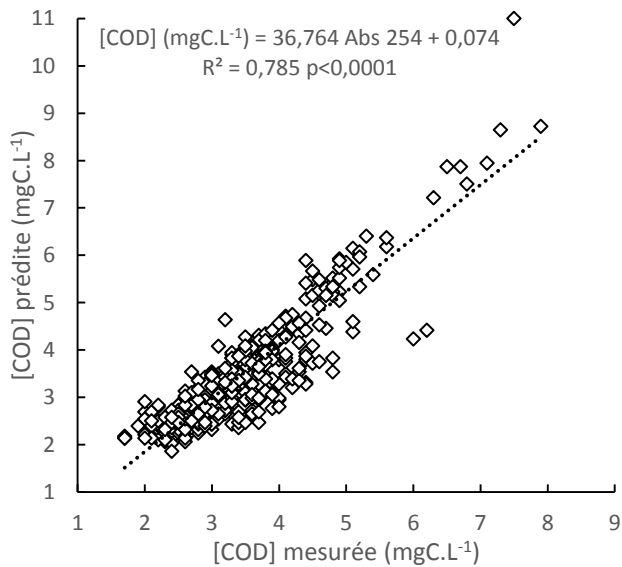


Figure 20: Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir l'Absorbance à 254 nm et les valeurs de COD observées

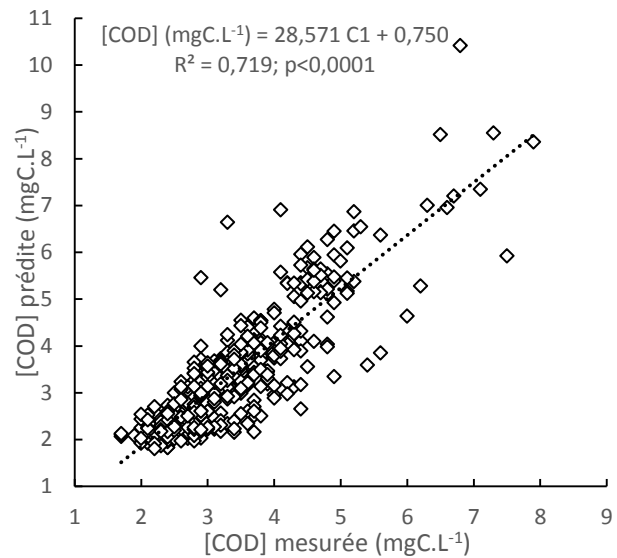


Figure 21: Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir la composante C1 et les valeurs de COD observées

De nombreuses composantes de fluorescence, notamment celles associées aux composés de type substances humiques de différentes maturités (C1 $r^2 = 0,719$; C2 $r^2 = 0,656$; C4 $r^2 = 0,650$; $p < 0,0001$) sont reliées à la concentration en COD. De plus faibles corrélations sont observées pour les composantes de fluorescence de type substance humiques moyennement matures (C6 $r^2 = 0,460$; C5 $r^2 = 0,430$; C3 $r^2 = 0,385$; $p < 0,001$). Enfin pour l'ensemble des composantes PARAFAC de nature protéinique (C8 $r^2 = 0,106$; C7 $r^2 = 0,095$; C9 $r^2 = 0,073$ et C10 $r^2 = 0,023$; $p < 0,01$) aucune corrélation n'est reportée avec le COD sur l'ensemble du suivi en Seine, Marne et Oise. La figure 21 illustre la relation entre la composante C1, associée une MOD fluorescente mature et la concentration en COD en Marne, Seine et Oise mesurée de Juillet 2015 à Juin 2016.

Un modèle de régression linéaire multiple a été développé (XL STAT) pour améliorer la prédiction du COD. Celui-ci fait notamment intervenir des indices de fluorescence tels que les composantes de type protéiniques C8 (type Tryptophane) et C10 (type Tyrosine) en plus des mesures d'absorbance à 254 nm. La relation obtenue est la suivante : $[COD] \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)} = 1,11 + 1,04 \cdot C10 + 3,60 \cdot C8 + 25,23 \cdot \text{Abs}254$ ($r^2 = 0,869$; $p < 0,0001$). Cette relation est illustrée dans la figure 22.

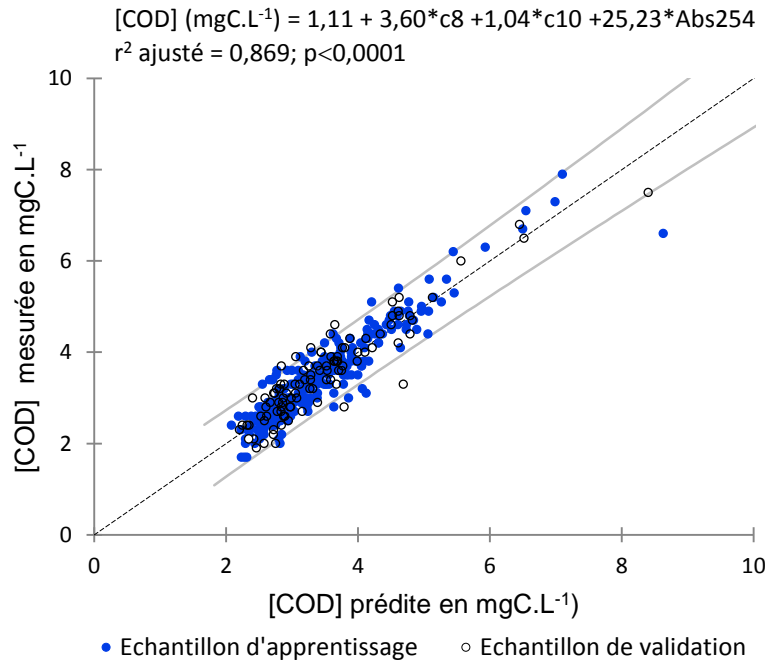


Figure 22: Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire multiple et les valeurs de COD observées en Seine, Marne et Oise

Sur les 369 échantillons, 269 ont été utilisés pour la calibration du modèle (apprentissage du modèle) et 100 ont été choisis de manière aléatoire pour valider le modèle. Pour ces échantillons de validation, qui n'ont donc pas servi à la construction du modèle, le résidu, c'est-à-dire l'écart entre la valeur prédite par le modèle et la valeur observée, est en moyenne de 9% pour les 100 échantillons de validation. La valeur maximale de résidu est de 30% et seuls 11 échantillons de validation sur 100 présentent un résidu supérieur à 20%.

L'ajout de composantes de fluorescence dans l'équation de prédiction du COD par l'absorbance à 254 nm permet donc de sensiblement améliorer la prédiction du COD en Seine, Marne et Oise. Cette relation permettra également de couvrir un plus large spectre de type de MOD constitutif du COD *in situ*. En effet, l'absorbance à 254 nm est plutôt corrélée à la présence de MOD aromatique tandis que les composantes C8 et C10 sont dues à des substances de type protéinique indicateurs d'une MOD fraîche et moins aromatique.

3. Conclusion

Ces travaux ont porté sur la caractérisation physico-chimique MOD par spectrométrie de fluorescence de la MOD dans la Seine et de deux de ses principaux affluents, la Marne et l'Oise. Trois volets ont été abordés : (i) la caractérisation de la dynamique spatio-temporelle de la MOD dans ces trois cours d'eau à l'amont des principaux rejets urbains de l'agglomération parisienne, (ii) l'évolution spatiale de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne et (iii) le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour prédire la concentration en COD des eaux de surface. Pour ce faire, un suivi hebdomadaire par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD en Seine, Marne et Oise a été réalisé sur un ensemble de 12 sites de prélèvement (n = 373) entre juillet 2015 et juin 2016 (MeSeine, SIAAP).

Un modèle PARAFAC a été développé pour l'ensemble des cours d'eau étudiés permettant d'obtenir une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente. Dix composantes de fluorescence, classées en trois familles distinctes de composés type de fluorescence constitutif de la matière organique ont été identifiées. Les composantes C1 à C4 sont reliées à la fluorescence de composés de type substances humiques de diverses maturités. Les composantes C5 et C6 sont associées à des composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente. Enfin, les composantes C7 à C10 sont associées à des composés de type protéique.

Dans le premier volet de ce travail, il a été observé que la MOD en Seine, Marne et Oise à l'amont de l'agglomération parisienne variait de manière assez importante entre les périodes de bas débits et de hauts débits. Globalement, pour les composantes de type protéique, il est observé des intensités de fluorescence plus faibles en hautes eaux alors qu'elles sont nettement plus élevées pour les composantes de type substances humiques. L'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmente globalement de 60 à 100 % en hautes eaux pour les trois rivières, sous l'effet notamment du ruissellement. La composante C3 (type substances humiques) présente un comportement différent dans les trois rivières, en effet son intensité augmente en hautes eaux de 60 à 100% dans le cas de l'Oise et de la Seine alors qu'elle reste stable dans le cas de la Marne.

Outre les variations d'intensité de fluorescence des différentes composantes, des variations temporelles de la contribution de chacune des composantes au signal total de fluorescence ont également été observées. Pour chacun des cours d'eau, les suivis réalisés ont démontré la présence d'une MOD majoritairement de type substances humiques (≈ 76 % du signal total pour les composantes C1 à C6), indépendamment du point de prélèvement et de la période suivie. Une augmentation moyenne de 59% du pourcentage de composés de type protéique a été observée entre la période de hauts débits (≈ 22 %) de bas débits (≈ 35 %) et pour les trois cours d'eau. Malgré des tendances générales communes, des spécificités de fluorescence propres à la Marne, la Seine et l'Oise ont été identifiées. L'Oise par exemple, présente une signature de fluorescence légèrement plus humique que celles de la Marne et de la Seine. De même, la Marne présente, sur l'ensemble du suivi, le pourcentage de contribution de C3 au signal total de fluorescence le plus élevé (10%), 50% plus élevée que dans le cas de la Seine et de l'Oise. En période de basses eaux, cette différence est encore plus forte puisque la proportion de C3 atteint 12% en Marne contre seulement 5% en Oise et en Seine.

En outre, des différences importantes en termes de dynamique de la MOD ont été observées pour les trois cours d'eau. Par exemple, l'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques est très fortement corrélée avec le débit total et le débit ruisselé pour la Seine. Ces corrélations décroissent fortement dans le cas de la Marne et surtout dans le cas de l'Oise. Ces différences de dynamique la MOD selon le cours d'eau sont encore en cours d'interprétation.

Dans un second volet, ces travaux ont porté sur l'étude de l'évolution spatio-temporelle de la MOD en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Sur la totalité de l'année de suivi, l'impact des rejets urbains et particulièrement celui de la STEU Seine-Aval est visible sur l'intensité moyenne de fluorescence des différentes composantes, en particulier pour les composantes de type protéique. Une augmentation de 30% de la proportion du signal de fluorescence de type protéique et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente est observée entre l'amont et l'aval de l'agglomération.

En période de bas débits, pour presque toutes les composantes, l'intensité de fluorescence augmente de manière considérable entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, jusqu'à 300% pour C8. Cette composante C8 est similaire à la fluorescence des composés de type tryptophane observés en entrée de STEU (Goffin, 2017). Cette augmentation particulièrement forte de fluorescence entre l'amont et l'aval de l'agglomération observée en basses eaux est probablement due à la moindre dilution des rejets de STEU, en particulier ceux de la STEU *Seine-Aval*. Ces augmentations de fluorescence sont nettement supérieures à l'augmentation de la concentration en COD (+39% entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine) ou de l'absorbance UV_{254} (+33%). Les rejets de STEU apportent donc une MOD qualitativement plus fluorescente que les autres sources de MOD.

En période de hauts débits, l'intensité de fluorescence des différentes composantes varie peu entre l'amont et Sartrouville sauf pour la composante C8 qui augmente de 40%. De Sartrouville à Conflans Sainte-Honorine, l'intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques varie encore une fois assez peu mais pour les composantes de type protéique, une augmentation importante est observée pour les composantes C10 (+33%), C9 (+66%) et C8 (+ 70%). Les variations d'intensité de fluorescence sont cependant nettement plus faibles que celles observées en période de bas débit sans doute en raison de la dilution plus forte des rejets de STEU. L'impact de la STEU *Seine Aval* est toutefois encore visible sur la fluorescence de la MOD. Certaines composantes, C8 notamment, apparaissent être de bon traceurs de rejets de STEU en Seine.

Enfin, l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D comme outil de prédiction de la concentration en COD a aussi été démontrée avec l'obtention de meilleurs résultats comparés à ceux observés pour l'absorbance à 254 nm. En effet, une amélioration significative du pouvoir de prédiction de la concentration en COD par l'absorbance a aussi été obtenue grâce à un modèle de régression linéaire multiple combinant des composantes de fluorescence de type protéique (C8 et C10) avec l'absorbance à 254 nm. Ce modèle a permis de prédire des concentrations en COD dans les milieux récepteurs avec un fort gradient d'urbanisation et dans des situations hydrologiques différentes (hautes et basses eaux) avec un écart moyen entre la valeur prédite par le modèle et la valeur observée de seulement 9% pour les 100 échantillons de validation. La valeur maximale de cet écart est de 30% et seuls 11 échantillons de validation sur 100 présentent un résidu supérieur à 20%.

Ces résultats illustrent ainsi le fort potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux récepteurs aquatiques en termes de caractérisation rapide de la MOD fluorescente et de prédiction de la concentration en COD dans des milieux récepteurs sous forte pression urbaine. De telles observations ouvrent également de nombreux autres champs d'applications. Cet outil permet notamment d'apporter des informations complémentaires sur la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. Cette technique permettrait donc d'apporter aux gestionnaires de stations de potabilisation, une connaissance fine et rapide de la qualité et de la quantité de MOD présente dans la ressource et permettre alors une gestion plus efficace des ouvrages de potabilisation des eaux. Ces mesures de fluorescence 3D devraient être effectuées *in situ* et à haute fréquence dans la nouvelle phase du Piren grâce au développement d'une sonde de mesure.

Bibliographie

- Chapman, T., 1999. A comparison of algorithms for stream flow recession and baseflow separation. *Hydrological processes* 13 (5), 701-714
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51 (4), 325-346. doi: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G., 2014. *Aquatic organic matter fluorescence*. Cambridge University Press.
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 39, 8142–8149. doi:10.1021/es0506962
- Goffin, A., Guerin S., Rocher V., Varrault G., 2016. Apports de la spectrofluorescence 3D pour l'estimation des qualités et quantités de matière organique dissoute en Seine : bilan du suivi hebdomadaire réalisé de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne pendant une année hydrologique. Rapport Piren-Seine
- Goffin, A., 2017. Potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute: de la station d'épuration au milieu récepteur. Thèse de l'Université Paris Est (268 p).
- Goffin, A., Guerin S., Rocher V., Varrault G., 2017. Caractérisation de l'évolution de la matière organique dissoute de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne pendant une année hydrologique par spectrométrie de fluorescence 3D. Rapport Piren-Seine
- Graeber, D., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., Anlanger, C., von Schiller, D., 2012. Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams. *Science of The Total Environment* 438, 435–446. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.087
- Graeber, D., Boëchat, I.G, Encina-Montoya, F, Esse, C., Gelbrecht, J., Goyenola, G., Gücker, B., Heinz, M., Kronvang, B., Meerhoff, M., Nimptsch, J., Pusch, M.T, Silva, R.C.S, Schiller, D.V., Zwirnmaan, E., 2015. Global effects of agriculture on fluvial dissolved organic matter. *Scientific Reports* 6, 16328. doi:10.1038/srep16328
- Hood, E., Fellman, J., Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Edwards, R., D'Amore, D., Scott, D., 2009. Glaciers as a source of ancient and labile organic matter to the marine environment. *Nature* 462, 1045–8.
- Kothawala, D.N., Stedmon, C.A., Müller, R.A., Weyhenmeyer, G.A., Köhler, S.J., Tranvik, L.J., 2014. Controls of dissolved organic matter quality: evidence from a large-scale boreal lake survey. *Global Change Biology* 20, 1101–1114. doi:10.1111/gcb.12488
- Labarthe, B., 2016. Quantification des échanges nappe-rivière au sein de l'hydrosystème Seine par modélisation multi-échelle. Thèse de l'Université PSL.
- Lapierre, J.-F., del Giorgio, P.A., 2014. Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks. *Biogeosciences* 11, 5969–5985. doi:10.5194/bg-11-5969-2014
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied spectroscopy* 63 (8), 936–940. doi: 10.1366/000370209788964548
- Murphy, K.R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R.K., Baker A., Stuetz, R., Khan, S.J., 2011. Organic Matter Fluorescence in Municipal Water Recycling Schemes: Toward a Unified PARAFAC Model. *Environmental Science & Technology* 45 (7), 2909–2916. doi: 10.1021/es103015e

- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods* 5, 6557. doi:10.1039/c3ay41160e
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R., 2014. OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658–661. doi:10.1039/C3AY41935E
- Nguyen, P.T., 2014. Study of the aquatic dissolved organic matter from the Seine River catchment (France) by optical spectroscopy combined to asymmetrical flow field-flow fractionation. Université de Bordeaux.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31 (12), 1765-1781. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00124-8
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254. doi:10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnology and Oceanography* 50, 1415–1426.
- Swietlik, J., Sikorska, E., 2006. Characterization of natural organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies* 15, 145.
- Vidon, P., L. E. Wagner, and E. Soyeux (2008), Changes in the character of DOC in streams during storms in two Midwestern watersheds with contrasting land uses, *Biogeochemistry*, 88, 257–270, doi:10.1007/s10533-008-9207-6.
- Walker, S.A., Amon, R.M.W., Stedmon, C., Duan, S., Louchouart, P., 2009. The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters. *Journal of Geophysical Research* 114. doi: 10.1029/2009JG000990
- Watras, C.J., Hanson, P.C., Stacy, T.L., Morrison, K.M., Mather, J., Hu, Y.H., Milewski, P., 2011. A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater: CDOM temperature compensation. *Limnology and Oceanography: Methods* 9, 296–301. doi:10.4319/lom.2011.9.296
- Williams, C.J., Yamashita, Y., Wilson, H.F., Jaffé, R., Xenopoulos, M.A., 2010. Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnology and Oceanography* 55, 1159–1171. doi:10.4319/lo.2010.55.3.1159
- Williams, C.J., Frost, P.C., Xenopoulos, M.A., 2013. Beyond best management practices: pelagic biogeochemical dynamics in urban stormwater ponds. *Ecological Applications* 23, 1384–1395.
- Yamashita, Y., Scinto, L.J., Maie, N., Jaffé, R., 2010. Dissolved Organic Matter Characteristics Across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics. *Ecosystems* 13, 1006–1019. doi:10.1007/s10021-010-9370-1

Approches combinées globales et moléculaires pour le suivi des caractéristiques de la matière organique dans le bassin de la Seine

Arnaud Huguet^{1*}, Alexandre Thibault¹, Christelle Anquetil¹, Sylvie Derenne¹,
Mahaut Sourzac², Edith Parlanti^{2*}

¹ Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS, EPHE, UMR 7619
Metis, Paris

² Université de Bordeaux, UMR EPOC 5805 CNRS, Talence

* arnaud.huguet@sorbonne-universite.fr ; edith.parlanti@u-bordeaux.fr

Résumé

Les travaux présentés dans le chapitre 2 du volume 5 portent sur l'étude de la matière organique (MO) dissoute (MOD) et particulaire (MOP), sur les sites atelier de l'Orge, de la Vallée de Seine et de la Bassée. Une approche combinée, globale et moléculaire, a été mise en œuvre dans cette étude, pour permettre d'appréhender toute la variabilité et la complexité physicochimique de la MO et in fine d'augmenter notre degré d'expertise et notre capacité d'interprétation d'indicateurs globaux comme les propriétés optiques de la MOD notamment. L'analyse de ses propriétés optiques a montré tout le potentiel de cette approche globale pour discriminer les sources, naturelles ou anthropiques, et appréhender la grande variabilité spatio-temporelle des caractéristiques de la MOD. Les caractéristiques structurales de la MOP diffèrent nettement de celles de la MOD, montrant la nécessité d'analyser conjointement ces deux compartiments de la MO, en interactions permanentes.

Points clefs

- Grande variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques de la MOD et de la MOP dans les sites ateliers de la Vallée de Seine, de l'Orge et de la Bassée.
- Forte hétérogénéité de la composition de la MO, de ses sources, naturelles et anthropiques, et des processus de transformation dans les eaux de surface.
- Intérêt de la combinaison du $\delta^{13}\text{C}$ et C/N pour tracer de manière globale les différentes sources de MO et suivre leur variation spatio-temporelle.
- Fort potentiel de la spectroscopie optique pour discriminer les sites, l'impact des conditions hydrologiques et de l'agglomération Parisienne sur les propriétés de la MOD le long de l'axe Seine.

Pour citer cet article : Huguet et al., *Approches combinées globales et moléculaires pour le suivi des caractéristiques de la matière organique dans le bassin de la Seine*, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5, 2019.

Sommaire

Introduction	52
1. Méthodologie	53
1.1. Echantillonnage	53
1.2. Caractérisation globale de la MOD	55
1.3. Concentration/dessalement de la MOD	57
1.4. Analyses de la MO au niveau global : analyses élémentaires et isotopiques	57
1.5. Analyses de la MO au niveau structural	57
2. Résultats	59
2.1. Analyses globales de la MOD	59
2.2. Traitement des spectres de fluorescence par PARAFAC	61
2.3. Analyse en composantes principales des données optiques de la MOD	63
2.4. Analyses élémentaires et isotopiques de la MOD et MOP	64
2.5. Analyses par RMN 13C	66
2.1. Analyses par pyrolyse-GC/MS	70
3. Conclusions	71
Bibliographie	72

Introduction

La matière organique (MO) est composée de toutes les molécules organiques issues de la production et de la dégradation du matériel biologique végétal ou animal, d'origine aquatique ou terrestre. La MO est omniprésente dans les écosystèmes aquatiques et peut avoir diverses origines. Elle représente un mélange complexe et hétérogène de molécules dans un continuum de tailles allant de la phase dissoute à la phase particulaire définie en fonction du seuil de coupure du filtre utilisé pour séparer ces deux phases. La MO en milieu aquatique se trouve en proportion largement majoritaire sous forme dissoute/colloïdale (MOD), inférieure à $0,70\mu\text{m}$, par rapport à la forme particulaire (MOP), supérieure à $0,70\mu\text{m}$ (Benner and Amon, 2015 ; Leenheer and Croue, 2003). En période de forte poussée algale ou bactérienne, la fraction de carbone organique particulaire (COP) peut représenter jusqu'à 50% du carbone organique total (COT) (Wetzel, 1983). La MO provient de sources multiples que ce soit autochtones (biomasse, activités bactérienne et microbienne), allochtones naturelles (décomposition végétale, lessivage des sols) (Labanowski, 2004) ou encore allochtones anthropiques (rejets domestiques, industriels et agricoles traités ou non-traités) (Mostofa et al., 2013). L'importance relative de ces différentes sources varie largement, spatialement et temporellement et de ce fait la MO diffère entre les différents compartiments aquatiques et les milieux (océan, rivière, aquifère, sol...).

La qualité et la quantité de la MO influencent la qualité de l'eau et plus globalement les processus biogéochimiques en milieu aquatique (Baldock et al., 2004). De nature très complexe et dynamique, la MO est en effet un acteur clé dans la dispersion des éléments traces, le transport des contaminants, le cycle du carbone organique et la biodisponibilité des micronutriments et des contaminants (Yamashita and Jaffé, 2008). En excès dans les eaux de surface, sous une forme biodégradable, la MO peut également conduire à des déficits en oxygène lors de sa minéralisation.

La MOD est notamment bien connue pour interagir avec de nombreux contaminants en milieu aquatique et pour influencer directement leur transport et leur biodisponibilité (Gjessing et al., 2007 ; Hirose, 2007). L'étude de la spéciation chimique est donc un préalable à la compréhension des mécanismes d'écotoxicité et de transfert dans les milieux (Mowat et Bundy, 2001). Les interactions contaminants-MOD dépendent des caractéristiques de la MOD et des contaminants (nature, structure, taille des molécules, polarité...) ainsi que des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, concentration ionique...) (Akkanen et Kukkonen, 2003). Dans l'environnement aquatique, le rôle de la MOD est donc apparu de plus en plus essentiel pour comprendre le devenir des contaminants ainsi que leur impact toxique sur les organismes. La MOD joue d'autre part un rôle important dans l'ensemble des grands cycles biogéochimiques que ce soit pour le carbone, l'azote ou encore le phosphore et représente un élément essentiel, en tant que source de nutriments à la base des chaînes alimentaires pour les organismes vivants (Benner and Biddanda, 1998; Wetzel et al., 1995). Elle est donc considérée comme prépondérante dans le bon fonctionnement des milieux aquatiques de par son rôle dans les premiers niveaux des réseaux trophiques.

Néanmoins, malgré son rôle environnemental important, la caractérisation détaillée de la MO ainsi que sa dynamique dans les écosystèmes aquatiques restent encore largement méconnues. C'est le cas notamment du bassin versant de la Seine exposé à une très grande variété de sources potentielles de MO, tant naturelles qu'anthropiques.

L'investigation des sources et de la variabilité spatio-temporelle de la MOD dans le bassin de la Seine a été initiée lors de la phase 6 du PIREN-Seine (Varrault et al., 2013). Nous avons alors étudié par fluorescence 3D une quarantaine de stations échantillonnées lors de trois campagnes « snapshot » menées en 2011, 2012 et 2013 dans des conditions hydrologiques différentes. Nous avons ainsi pu mettre en évidence des variations des qualités et des quantités de la matière organique selon les conditions hydrologiques (hautes eaux, basses eaux) et selon le bassin considéré et la localisation dans le bassin. Nous avons ainsi montré tout le potentiel de l'analyse globale par fluorescence 3D pour déterminer les différentes sources/qualités/réactivités de la MOD et la variabilité spatio-temporelle de ces propriétés.

Afin de connaître plus précisément les facteurs contrôlant sa chimiodiversité et son potentiel de libération/rétention des nutriments ou des contaminants, ou encore son évolution au cours des processus d'épuration et son implication dans la formation de sous-produits de désinfection et dans le colmatage des membranes de traitement des eaux, il faut coupler à l'analyse globale une caractérisation structurale plus fine

de la MO. Cette approche combinée, globale et moléculaire, nous permettra in fine d'augmenter notre degré d'expertise et capacité d'interprétation des propriétés optiques de la MOD.

Ainsi, afin d'approfondir notre connaissance sur les sources de matière organique et sur les processus qui gouvernent sa variabilité spatio-temporelle, la caractérisation de la MO est donc poursuivie dans le cadre de la phase 7 du PIREN-Seine sur deux sites (bassin versant de l'Orge et axe Seine), par l'étude de la MOD et de la MOP, non seulement à l'échelle globale, mais également à l'échelle moléculaire. La caractérisation globale (fluorescence 3D) de la MOD est également réalisée dans la plaine alluviale de la Bassée (premiers résultats donnés dans le rapport « Caractérisation hydro-géochimique de la plaine de la Bassée en période de crue »).

Les techniques de géochimie organique (METIS Sorbonne Université) et les techniques spectroscopiques, analytiques et séparatives (EPOC Université de Bordeaux), sont mises en œuvre pour examiner la variabilité spatio-temporelle des sources, de la qualité et de la réactivité de la MO sous ses formes dissoute/colloïdale et également particulaire.

Les objectifs de cette étude sont donc de déterminer et comparer les caractéristiques globales et structurales de la MO et donc d'obtenir en une mesure simple et rapide, des renseignements précis sur la composition, l'origine et le degré de maturation de la MO et fournir :

- ❖ des paramètres qualitatifs et quantitatifs caractérisant la MO
- ❖ des indicateurs de la variabilité chimique et de la dynamique de la MO

Une approche semblable a été développée précédemment dans la partie estuarienne de la Seine (projet Seine-Aval MOSAIC). La stratégie d'échantillonnage proposée dans le cadre de la phase 7 du PIREN, combinée à l'étude menée dans l'estuaire, permet donc d'appréhender l'évolution de la quantité et de la qualité de la MO (caractéristiques globales et moléculaires) tout le long du continuum depuis le bassin de la Seine jusqu'à l'embouchure de l'estuaire.

Les résultats des différentes analyses réalisées au cours de cette phase sont présentés dans ce rapport.

1. Méthodologie

Afin de pouvoir faire le lien entre la variabilité des caractéristiques de la MO et la dynamique des contaminants, les sites d'échantillonnage pour caractériser la MO particulaire et dissoute/colloïdale ont été choisis en lien avec les actions portant sur les flux de contaminants et leurs transferts dans les réseaux trophiques.

1.1. Echantillonnage

Deux sites ateliers ont été échantillonnés (Figure 1) : le site atelier de l'Orge (fort gradient de contamination urbaine) et le site atelier Vallée de Seine (gradient de contamination de l'axe Seine).

Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées sur le bassin versant de l'Orge, en septembre 2016 et novembre 2017 :

- ❖ Viry-Châtillon, sur l'Orge - zone urbaine
- ❖ Moulin de l'Ecurie, proche de Souzy-la-Briche, sur la Renarde – zone amont agricole
- ❖ Longvilliers, sur la Rémarde – zone amont forestière

Cinq campagnes de prélèvements ont d'autre part été effectuées sur l'axe Seine Marnay-Bougival-Triel en octobre, novembre et décembre 2016, en juin 2017 et en janvier 2018.

Enfin, sur les 12 stations MOLONARI (MONitoring LOCAL des échanges NAppe-RIVière) échantillonnées en mars 2017 dans la plaine alluviale de la Bassée pour la caractérisation globale par fluorescence 3D de la MOD (voir Chapitre 3 – Volume 4), un prélèvement de 40L d'eau de surface a également été réalisé pour la station T8S1 afin de caractériser également la MOD au niveau moléculaire.

Tableau 1. Liste des échantillons analysés

Site atelier	Nom Echantillon	Date de prélèvement	Code Echantillon	Gros volume pour concentration	Petit volume
Orge	Moulin de l'écurie / Renarde	20/09/2016	MES16	✓	✓
		22/11/2017	MEN17	✓	✓
	Longvilliers / Rémarde	20/09/2016	LS16	✓	✓
		22/11/2017	LN17	✓	✓
	Viry-Châtillon / Orge	20/09/2016	VCS16	✓	✓
		22/11/2017	VCN17	✓	✓
Vallée de Seine	Triel	26/10/2016	TO16		✓
		16/11/2016	TN16	✓	✓
		13/12/2016	TD16		✓
		27/06/2017	TJu17	✓	✓
		26/01/2018	TJa18		✓
		29/01/2018	TJa18_1	✓	✓
		29/01/2018	TJa18_2		✓
		05/02/2018	TF18		✓
	Bougival	26/10/2016	BO16		✓
		16/11/2016	BN16	✓	✓
		13/12/2016	BD16		✓
		27/06/2017	BJu17	✓	✓
		26/01/2018	BJa18		✓
		29/01/2018	BJa18_1	✓	✓
		29/01/2018	BJa18_2		✓
		05/02/2018	BF18		✓
	Marnay	26/10/2016	MO16		✓
		16/11/2016	MN16	✓	✓
		13/12/2016	MD16		✓
		27/06/2017	MJu17	✓	✓
		26/01/2018	MJa18		✓
		29/01/2018	MJa18_1	✓	✓
		29/01/2018	MJa18_2		✓
		05/02/2018	MF18		✓
Bassée	T1S1	15/03/2017	S1M17		✓
		22/11/2017	S1N17		✓
	T3S1	15/03/2017	S3M17		✓
		22/11/2017	S3N17		✓
	T4A1	15/03/2017	AM17		✓
		22/11/2017	AN17		✓
	T5S1	15/03/2017	S5M17		✓
		22/11/2017	S5N17		✓
	T6S3	16/03/2017	S6M17		✓
		23/11/2017	S6N17		✓
	T7Y4	15/03/2017	YM17		✓
		22/11/2017	YN17		✓
	T8S1	17/03/2017	S8M17	✓	✓
		24/11/2017	S8N17		✓

Au total, 16 gros volumes d'eau (entre 40 et 60 L) et 44 petits volumes (100 mL) (Tableau 1 *Tableau 1*) ont été prélevés et immédiatement filtrés à 0,70 µm afin de séparer la MOD de la MOP déposée sur les filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) préalablement pyrolysés à 450°C pendant 1 heure.

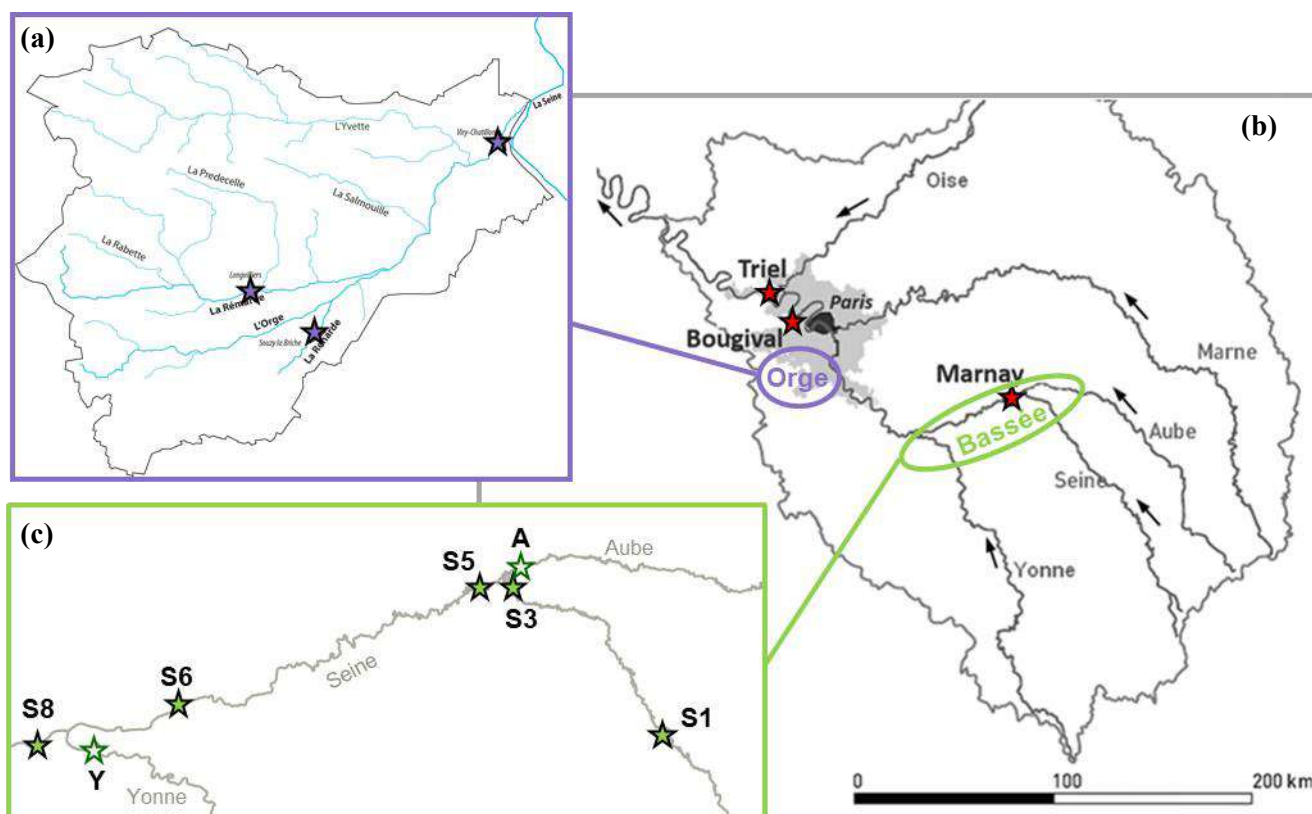


Figure 1. Localisation des sites de prélèvement (a) sur le bassin de l'Orge en violet, (b) le long de l'axe Seine en rouge et (c) sur la Bassée en vert.

La caractérisation globale de la MOD a été réalisée par des techniques spectroscopiques rapides, semi-quantitatives et non-invasives (absorbance UV-Visible et fluorescence 3D). Il est d'autre part essentiel d'arriver également à caractériser la MOD plus finement à l'échelle moléculaire. Pour cela de gros volumes d'échantillon doivent être concentrés par osmose inverse (OI) couplée à l'électrodialyse (ED). Cette méthode originale et innovante, développée par un nombre très limité de laboratoires dans le monde, permet de concentrer la MOD sans en modifier la qualité, avec des pertes minimales, tout en dessalant l'échantillon (Koprivnjak et al., 2009 ; Mao et al., 2012).

Les MOP et MOD concentrées ont été caractérisées par analyses élémentaire et isotopique, résonance magnétique nucléaire du carbone à l'état solide (RMN ^{13}C), et par pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse (py-GC-MS).

1.2. Caractérisation globale de la MOD

L'investigation des sources et variations spatiales de la matière organique dissoute/colloïdale (MOD) a été réalisée par l'étude de ses propriétés optiques (absorption, fluorescence 3D) (Coble 1996 ; Helms et al., 2008 ; Huguet et al., 2009 ; Parlanti et al., 2000 ; Stubbins et al., 2012).

1.2.1. Absorbance de la MOD

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour la détermination rapide des propriétés générales de la MOD. Les spectres d'absorbance ont été enregistrés (entre les longueurs d'onde de 200 et 800 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-560. Parmi les indices couramment utilisés pour obtenir des informations sur les propriétés de la MOD à partir des spectres d'absorbance (Parlanti et al., 2019), le rapport des pentes spectrales (S_R) a été utilisé ici. Il est calculé comme le rapport de la pente du spectre d'absorbance pour les courtes longueurs d'onde ($S_{275-295\text{nm}}$) sur la pente spectrale de plus grandes longueurs

d'onde ($S_{350-400\text{nm}}$). Le rapport S_R est négativement corrélé avec la taille de la MOD, quand S_R augmente le poids moléculaire diminue (Helms et al., 2008).

1.2.2. Fluorescence de la MOD

Les propriétés de fluorescence de la MOD permettent d'obtenir des informations sur sa structure et ses propriétés générales. La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessité de concentration ou d'extraction. La fluorescence tridimensionnelle (ou matrices d'excitation-émission (EEM) de fluorescence) est généralement utilisée pour caractériser la MOD et étudier sa dynamique dans les environnements aquatiques (Carstea et al., 2010 ; Ejarque et al., 2017 ; Huguet et al., 2009 ; Jaffé et al., 2004 ; Tzortziou et al., 2015).

Les spectres EEM mettent en évidence les différents fluorophores constituant la MOD et donnent des informations sur sa source, sa composition chimique, son état de dégradation et sa réactivité (Ejarque et al., 2017 ; Fellman et al., 2010 ; McKnight et al., 2001 ; Parlanti et al., 2000).

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin-Yvon. Les données semi-quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité (proportionnelle à la concentration des fluorophores) et la position des maxima de fluorescence qui varient en fonction de la nature et de l'origine des échantillons et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'ils contiennent (type de bande = type de matériel organique fluorescent). Des indices de fluorescence (HIX, BIX, FI, les rapports d'intensités des bandes de fluorescence) sont généralement déterminés afin d'estimer les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente. De fortes valeurs de l'indice d'Humification HIX indiquent la présence d'un matériel organique mature/aromatique (Huguet et al., 2009 ; Zsolnay et al., 1999). L'indice d'activité biologique (BIX) permet d'estimer la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu (Vacher, 2004 ; Huguet et al., 2009). L'indice FI permet d'identifier la contribution relative de MOD terrestre ou aquatique/microbienne (Mc Knight et al., 2001). Les intensités de fluorescence sont en unités Raman (normalisation des intensités mesurées par l'aire de la bande de diffusion Raman de l'eau pour une excitation à 350 nm).

L'indice d'Humification HIX (Zsolnay et al., 1999) a été développé pour estimer le degré de maturation de la MOD en se basant sur le fait que le maximum d'émission de fluorescence pour une longueur d'onde d'excitation de 254nm se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'aromaticité et donc le degré de maturation augmente. De fortes valeurs de HIX (>15) indiquent donc la présence d'un matériel organique aromatique et hydrophobe dans les eaux. Les valeurs de HIX diminuent pour des composés présentant un degré d'aromaticité moindre et des masses moléculaires plus faibles.

Un indice d'activité biologique (BIX) a été développé afin de caractériser la production autochtone de MOD en milieu aquatique (Vacher, 2004 ; Huguet et al., 2009). Il correspond au rapport des intensités d'émission de fluorescence à 380nm et à 430nm pour une longueur d'excitation de 310nm et permet d'estimer la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu (une valeur supérieure à 0.8 indique une MOD produite récemment et d'origine autochtone et plus cette valeur se rapproche de 0,5 plus la part de matériel frais est faible).

L'indice FI (rapport des intensités d'émission de fluorescence à 450nm et à 500nm pour une longueur d'excitation de 370nm) permet d'identifier la contribution relative de MOD terrestre (FI = 1,3) ou aquatique/microbienne (FI = 1,9) (Mc Knight et al., 2001).

Dans un spectre de fluorescence 3D de MOD, les pics se superposent et ont des influences les uns sur les autres. Afin d'extraire plus d'informations de ces spectres, une méthode numérique de traitement des spectres a été développée et permet une séparation mathématique des différentes contributions spectrales. Cette approche statistique de modélisation nommée PARAFAC (PARAllel FACTors analysis) est devenue incontournable pour traiter les spectres tridimensionnels de MOD en milieux naturels (Stedmon et al., 2003, 2008 ; Chen et al., 2013 ; Guo et al., 2011 ; Osburn et al., 2016). Elle nécessite cependant un jeu de données suffisant (>20-30 échantillons environ) pour pouvoir être appliquée.

1.3. Concentration/dessalement de la MOD

La caractérisation de la MOD, fortement diluée dans les eaux de surface (quelques mg/l), nécessite d'en isoler des quantités suffisantes (20 à 100 mg de C) pour réaliser des analyses élémentaires ou moléculaires de ce matériel, tout en enlevant les sels et sans en modifier la composition.

Afin d'atteindre cet objectif, une méthode originale et innovante, l'osmose inverse couplée à l'électrodialyse (OI/ED), disponible à ce jour dans un seul autre laboratoire au niveau mondial (Koprinvjak et al., 2006, 2009) a été mise en œuvre à EPOC. La MOD et les sels sont retenus et concentrés par une membrane d'osmose inverse qui ne laisse passer que les molécules d'eau, et les sels sont ensuite retirés de la solution par électrodialyse pour que les analyses moléculaires soient possibles.

Cette méthode a été optimisée et validée au début de la phase 7 du PIREN en utilisant 40 litres d'eau prélevés à Herblay (environ 30 km en aval de Paris). L'analyse des aliquotes prélevés tout au long de la concentration par OI et du dessalement par ED avait montré que la qualité de la MOD fluorescente n'avait pas été modifiée lors du traitement de l'échantillon et que le couplage de l'OI et de l'ED permettait donc d'obtenir un échantillon concentré représentatif de l'échantillon de départ. Le processus de concentration et dessalement de la MOD a également été validé à partir d'échantillons de l'estuaire de Seine, et est décrit en détail par Thibault et al. (2019).

Après concentration par OI et dessalement par ED, les échantillons sont concentrés à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un volume d'eau résiduel (≈ 100 ml) puis sont congelés à -20 °C et lyophilisés. Lors de ces différentes étapes, la qualité de la MOD est testée par fluorescence 3D. La poudre ainsi obtenue peut ensuite être soumise aux mêmes analyses que la MOP.

1.4. Analyses de la MO au niveau global : analyses élémentaires et isotopiques

Les analyses élémentaires (teneur en carbone et azote) et isotopiques en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) de la MO sont classiquement utilisées, pour les phases particulaires et sédimentaires, pour déterminer la ou les source(s) du matériel organique en milieu aquatique - autochtone (i.e. produit in situ, plancton) et/ou allochtone (i.e. matériel d'origine terrigène) - et son degré de dégradation. Ces analyses ont été effectuées sur les échantillons de MOP des différentes campagnes du projet et sur les échantillons de MOD après concentration/dessalement.

1.5. Analyses de la MO au niveau structural

En complément des caractéristiques globales de la MO, il est nécessaire d'examiner de manière plus approfondie sa composition chimique, cette dernière influençant directement les différents processus biogéochimiques (transfert des contaminants, transformation des nutriments et activité des microorganismes associés etc.) se déroulant en milieu aquatique.

Les échantillons de matière en suspension ont été au préalable décarbonatés (HCl 3M) afin d'analyser uniquement la phase organique. Les échantillons de MOD sont eux analysés directement. Ces analyses ne nécessitent que de petites quantités d'échantillon (environ 4 mg pour les MES et 2 mg pour les MOD). Elles ont été réalisées sur la plateforme Alysés à Bondy sur un spectromètre de masse isotopique Thermo Fisher Scientific Delta V Advantage (cf. Thibault et al., 2019).

Les végétaux terrestres sont principalement composés de lignine et de cellulose, qui sont pauvres en azote et présentent des rapports C/N généralement supérieurs à 20 et pouvant atteindre 500 (Hedges et al., 1997). Au contraire, les algues et les bactéries sont comparativement enrichies en azote (Talbot et Johannessen, 1992) et contiennent un matériel organique plus labile, conduisant à des rapports C/N généralement inférieurs à 10 (Meyers, 1994).

Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ de la MO permettent, de manière complémentaire au rapport C/N, d'évaluer l'origine de la MO en milieu aquatique. Le $\delta^{13}\text{C}$ de la MO fluviale dépend des contributions relatives de la MO terrigène (-25 à -33 ‰) et de la MO autochtone, principalement le phytoplancton d'eau douce (-25 à -33 ‰ ; Middelburg et Niewenhuize, 1998).

1.5.1. Résonance magnétique nucléaire du carbone à l'état solide (RMN ^{13}C)

La résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) à l'état solide est une méthode d'analyse semi-quantitative permettant de déterminer les principaux groupements fonctionnels liés aux atomes de carbone.

L'acquisition des spectres RMN a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Brüker Avance 500 (fréquence du champ 500 MHz pour ^1H et 125 MHz pour ^{13}C) appartenant à la plateforme RMN de Sorbonne Université. L'échantillon (une trentaine de mg) est tassé dans un rotor de 4 mm de diamètre en zircon puis est placé dans l'appareil. Un temps de contact de 1 ms a été choisi avec un délai de répétition de 1 s ainsi qu'une vitesse de rotation de 14 kHz (Thibault et al., 2019).

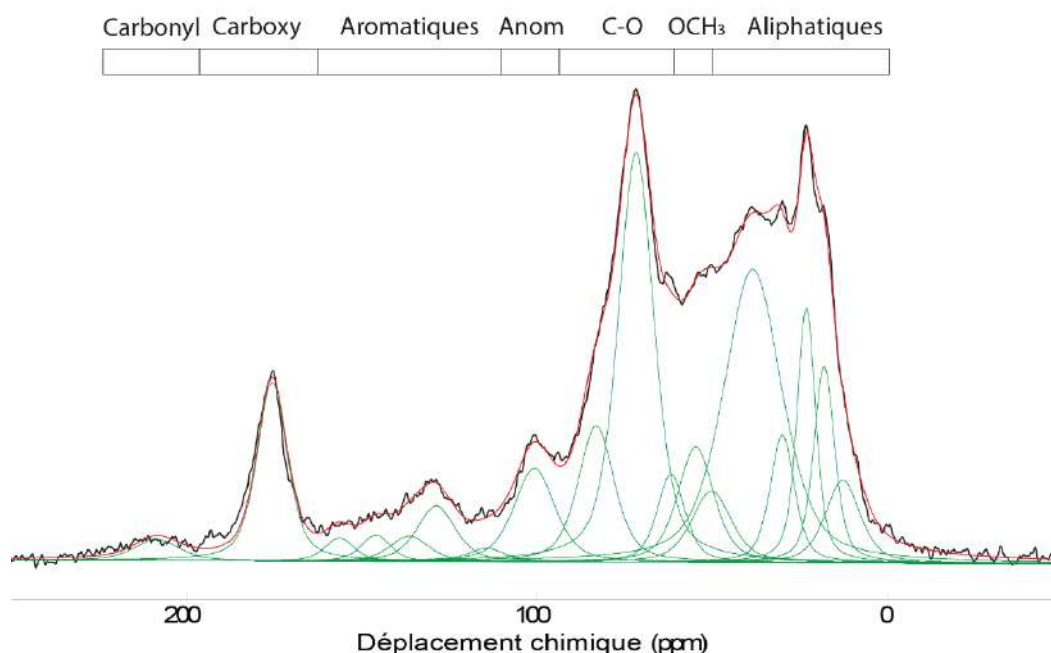


Figure 2. Spectre RMN de l'échantillon de MOD prélevée à Tancarville en avril 2015 (en noir), le résultat de la déconvolution (en rouge) et les différentes composantes (en vert).
Anom = anomériques, carboxy = carboxyliques.

Après analyse, le spectre RMN est déconvolué sur le logiciel Dmfit (Massiot et al., 2002), permettant d'identifier les principaux groupements fonctionnels liés aux atomes de C, présentés dans l'ordre croissant de leurs déplacements chimiques (Figure 2

Figure 2) : les C aliphatiques (CH_3 , CH_2 et CH) ; les groupements méthoxy (OCH_3) ; les C de type alkoxy (C-O) ; les C anomériques (O-C-O) ; les C aromatiques ; les fonctions carboxyliques (COOH).

Enfin, les spectres de RMN ^{13}C peuvent également être utilisés pour préciser les sources de la MO en utilisant un modèle de mélange moléculaire (MMM) développé par Baldock et al. (2004). Ce modèle décompose les spectres RMN ^{13}C en 6 principaux groupes, basés sur 5 types de macromolécules - les carbohydrates, protéines, lignine, lipides et charbon. Les groupements de type carbonyle ont été ajoutés à ce modèle. Deux calibrations de ce modèle existent : une pour les sols et l'autre pour les échantillons marins. La cellulose a été utilisée pour calibrer les carbohydrates dans les deux modèles. Pour les protéines, un mélange d'acides aminés des sols a été utilisé dans le modèle pour les sols, alors qu'un mélange d'acides aminés de phytoplanctons a été utilisé pour le modèle marin. Pour la lignine, un mélange de lignine d'angiospermes et de gymnospermes a été utilisé (50/50) pour les deux modèles. Pour les lipides, de la cutine a été utilisée pour le modèle des sols, et de l'acide oléique pour la calibration marine. Enfin, pour les charbons, du bois de pin chauffé à 300°C a été utilisé dans les deux modèles. La calibration marine, plus proche de nos échantillons, a été choisie. Ainsi, chaque région du spectre RMN est multipliée par un coefficient afin de déterminer les proportions relatives des différentes macromolécules.

1.5.2. Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse

Une grande partie de la MO est constituée de macromolécules, qui ne sont pas extractibles à l'aide de solvants organiques mais peuvent être analysées par pyrolyse couplée à la GC-MS (Christy et al., 1999). En effet, la pyrolyse brise les macromolécules en petites unités qui peuvent ensuite être analysées par GC-MS. Ce couplage est particulièrement utile pour détecter les composés aromatiques, dont ceux dérivés de la lignine.

Pour mieux détecter les composés polaires, de l'hydroxyde de tetramethylammonium TMAH à 25% est ajouté dans l'échantillon. Ce réactif est une base et un agent méthylant qui va faciliter les coupures lors de la pyrolyse mais aussi permettre une meilleure détection des composés polaires en méthylant les fonctions alcools, acides, amines, et donc en abaissant leur polarité.

Les analyses ont été réalisées avec un pyrolyseur à point de curie à 650°C pendant 9,9s (marque Pilodist). Le pyrolysate arrive ensuite dans l'injecteur à 280°C réglé en mode split (30 mL/min) avec un débit constant d'1 mL/min. L'échantillon est ensuite séparé sur une colonne (95% diméthyl/5% diphenyl polysiloxane Rxi5SilMS ; 30 m x 0,25 mm x 0,5 µm) dans un Trace GC ultra (Thermo Scientific). Le programme de température du four utilisé pour la séparation des molécules est le suivant : 10 min à 50 °C, puis augmentation de 2°C/min jusqu'à 320 °C et enfin 30 min à 320 °C.

Les produits de pyrolyse sont identifiés par le spectromètre de masse (DSQ Thermo Scientific) en impact électronique.

2. Résultats

2.1. Analyses globales de la MOD

Les propriétés globales des échantillons de MOD prélevés (i) dans le bassin de l'Orge en septembre 2016 et novembre 2017, (ii) sur le site atelier Vallée de la Seine à l'automne 2016 (octobre/novembre/décembre), en juin 2017 et en janvier/février 2018 (crue) et (iii) celui de la Bassée en mars 2017 (crue) et novembre 2017 (étiage) ont été déterminées par spectroscopie optique.

Les propriétés globales et structurales/moléculaires des échantillons de MOD et MOP prélevés (i) dans le bassin de l'Orge en septembre 2016, (ii) sur le site atelier Vallée de la Seine à l'automne 2016 (octobre/novembre/décembre) et (iii) celui de la Bassée en mars 2017 ont été déterminées et comparées.

2.1.1. Propriétés optiques de la MOD

Les distributions des indices de fluorescence HIX, BIX et FI sont présentés pour l'ensemble des échantillons sur la Figure 3.

Les valeurs de HIX pour les échantillons de l'axe Seine, à l'exception des échantillons prélevés lors de la crue début 2018, sont relativement faibles (<10) et même inférieures à 6 en juin 2017 (Figure 3 A). Ces faibles valeurs associées à des valeurs élevées de l'indice BIX traduisent de faibles apports terrigènes et une activité biologique élevée notamment en juin 2017. Au contraire pendant la période de crue de janvier/février 2018 les valeurs de HIX > 12 et de BIX < 0,6 indiquent des apports de MOD plus aromatique et mature cohérents avec des apports terrestres liés à la crue.

Les valeurs de l'indice FI sont globalement inférieures à 1,3 pour l'ensemble des échantillons (Figure 3 A et B) ce qui caractérise une origine terrigène de la MOD. Des valeurs légèrement supérieures de cet indice sont observées en 2016 et 2017 pour les sites de Bougival et notamment Triel traduisant une origine microbienne qui pourrait être en lien avec des apports anthropiques pour ces deux sites.

Une signature terrigène de la MOD caractérise les sites du bassin de l'Orge avec des valeurs de HIX élevées et notamment pour le site de Longvilliers sur la Rémarde (Figure 3 B). Nous n'observons pas de variations notables entre les deux dates de prélèvement pour ce site. Les échantillons prélevés dans la plaine de la Bassée en mars 2017 (période de crue) présentent des valeurs de HIX élevées (>12) et des valeurs de BIX de l'ordre de 0,65 alors qu'une signature différente est observée pour les échantillons prélevés en période d'étiage en novembre 2017 reflétant une activité biologique élevée et un matériel moins aromatique/hydrophobe notamment en S1 et S3.

Les plus fortes valeurs de BIX (>0,85) sont obtenues pour le site Moulin de l'Ecurie sur la Renarde en zone agricole traduisant une forte activité biologique mais associée également à de forts apports terrigènes (Figure 3 B).

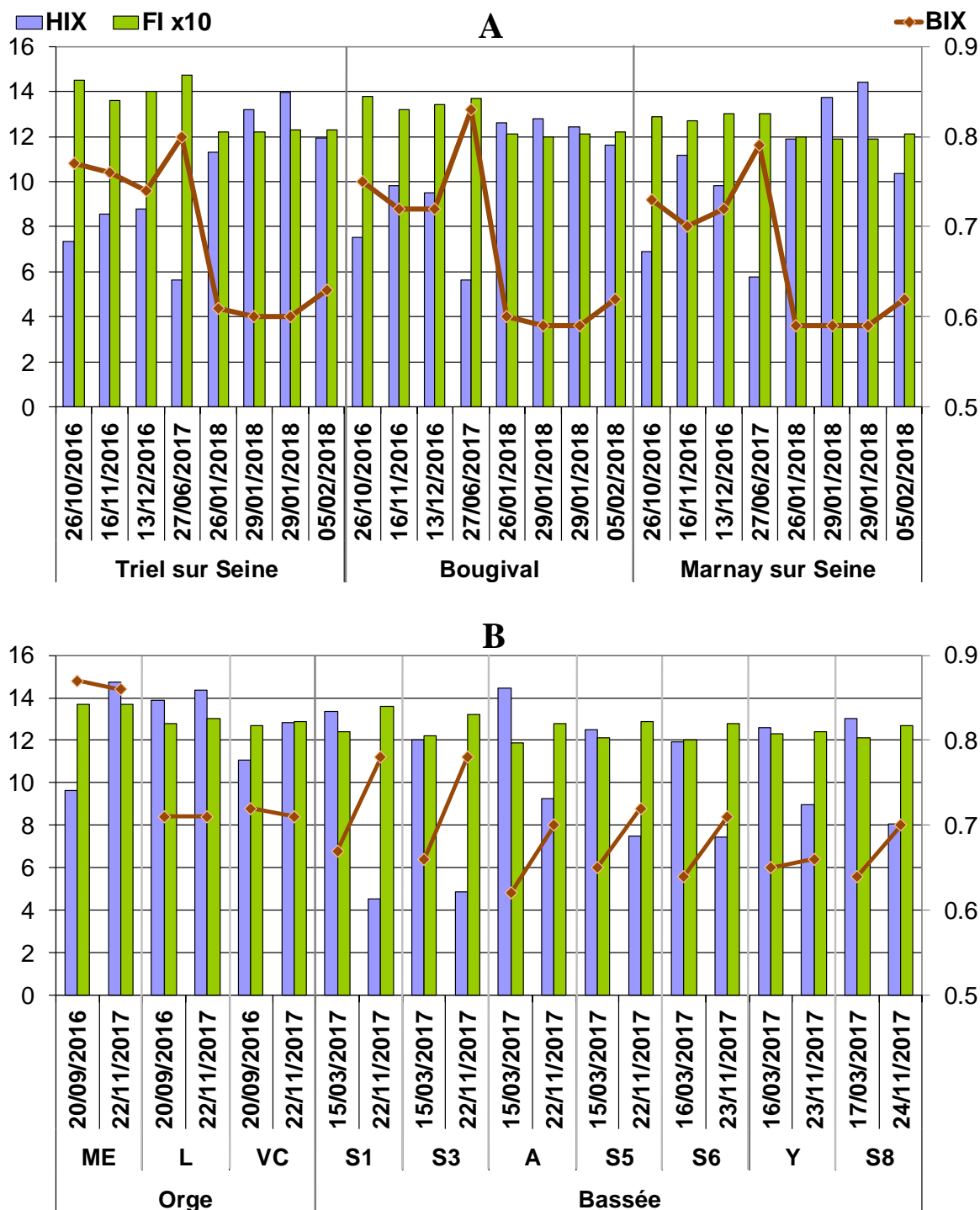


Figure 3. Indices de fluorescence HIX (humification), BIX (production autochtone) et FI (activité microbienne) pour les échantillons A) du site atelier Vallée de Seine et B) des sites atelier de l'Orge et de la Bassée.

La Figure 4 présente les distributions de l'indice BIX en fonction de l'indice HIX pour les eaux de surface de l'ensemble des sites de prélèvement. Nous observons à nouveau des différences des caractéristiques de la MOD pour les 3 zones d'étude (Figure 4 A) avec une signature plus terrigène pour les échantillons prélevés en période de crue (Bassée en mars 2017 et Axe Seine en janvier 2018) et pour les échantillons de la Rémarde notamment pour le site atelier de l'Orge (Figure 4 B). Les échantillons de la Renarde (Moulin de l'Ecurie) se singularisent à nouveau par un matériel organique issu d'une forte activité biologique (Figure 4 B). Les valeurs de HIX d'environ 10 en septembre 2016 et 15 en novembre 2017 pour ces échantillons prélevés en zone agricole traduisent probablement différentes sources de MOD et un effet saisonnier pour ces apports terrestres alors que la forte activité biologique est constante pour les deux dates de prélèvement.

Pour l'axe Seine nous observons une augmentation des caractéristiques terrigènes et/ou mature de la MOD de juin à novembre (Figure 4 B), cette signature étant toutefois moins prononcée pour les échantillons de décembre 2016 et la plus marquée pour les échantillons prélevés en période de crue.

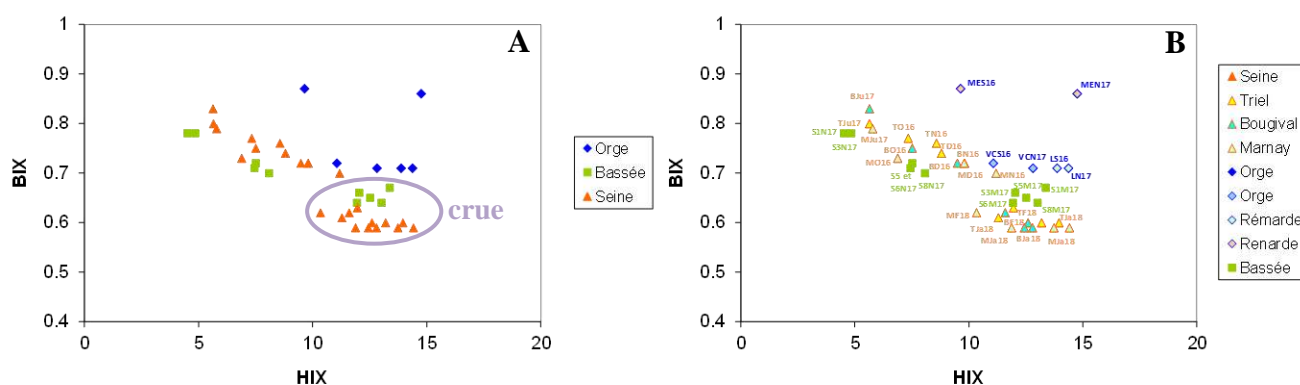


Figure 4. Distribution de l'indice de fluorescence BIX (production autochtone) en fonction de l'indice HIX (humification), (A) pour les 3 sites atelier et (B) pour les 3 sites atelier avec le détail des eaux de surface étudiées.

2.2. Traitement des spectres de fluorescence par PARAFAC

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ensemble des échantillons ont été traitées par PARAFAC. Un modèle à 7 composants (Figure 5) a ainsi pu être déterminé et validé, expliquant 99.97 % de la variabilité de l'ensemble du jeu de données (44 échantillons).

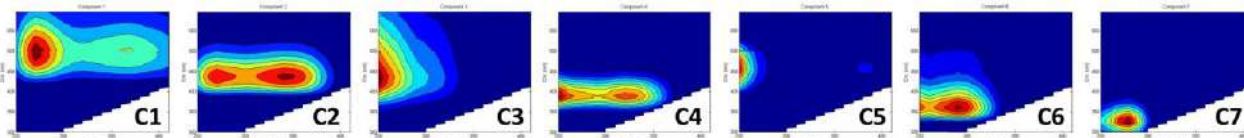


Figure 5. Matrices EEM des 7 composants déterminés par PARAFAC.

Les deux premiers composants (C1 et C2) correspondent à du matériel d'origine majoritairement terrigène communément trouvés dans des eaux douces et généralement associés à des masses moléculaires élevées et du matériel aromatique d'origine terrestre ou aquatique (Murphy et al., 2014 ; Stedmon and Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2013).

Le troisième composant (C3) a déjà été détecté dans des environnements continentaux et côtiers et attribué à du matériel d'origine terrigène et/ou dégradé photochimiquement (Cawley et al., 2012 ; Stedmon and Markager, 2005). Le composant C5 pourrait correspondre à une autre source plus aromatique, d'origine terrigène ou aquatique.

Le quatrième composant (C4) correspond à une production autochtone de matériel en lien avec l'activité biologique du milieu (Huguet et al., 2009 ; Wunsch et al., 2017).

Le sixième et le septième composants (C6 et C7) sont attribués à de la MOD de type protéique et/ou fraîchement produite dans le milieu d'origine microbienne ou bactérienne (Catalá et al., 2016 ; Fellman et al., 2008).

La Figure 6 donne la distribution de ces 7 composants pour chacun des échantillons. Les plus faibles intensités, donc concentrations en MOD fluorescente, sont observées pour les échantillons de Moulin de l'Ecurie sur la Renarde en zone agricole dans le bassin de l'Orge. Les plus fortes intensités sont observées pour Marnay, Bougival et Triel pendant la crue de fin janvier/début février 2018. Viry Chatillon sur l'Orge présente également des intensités élevées en 2016 et 2017 de même que pour le site de Triel.

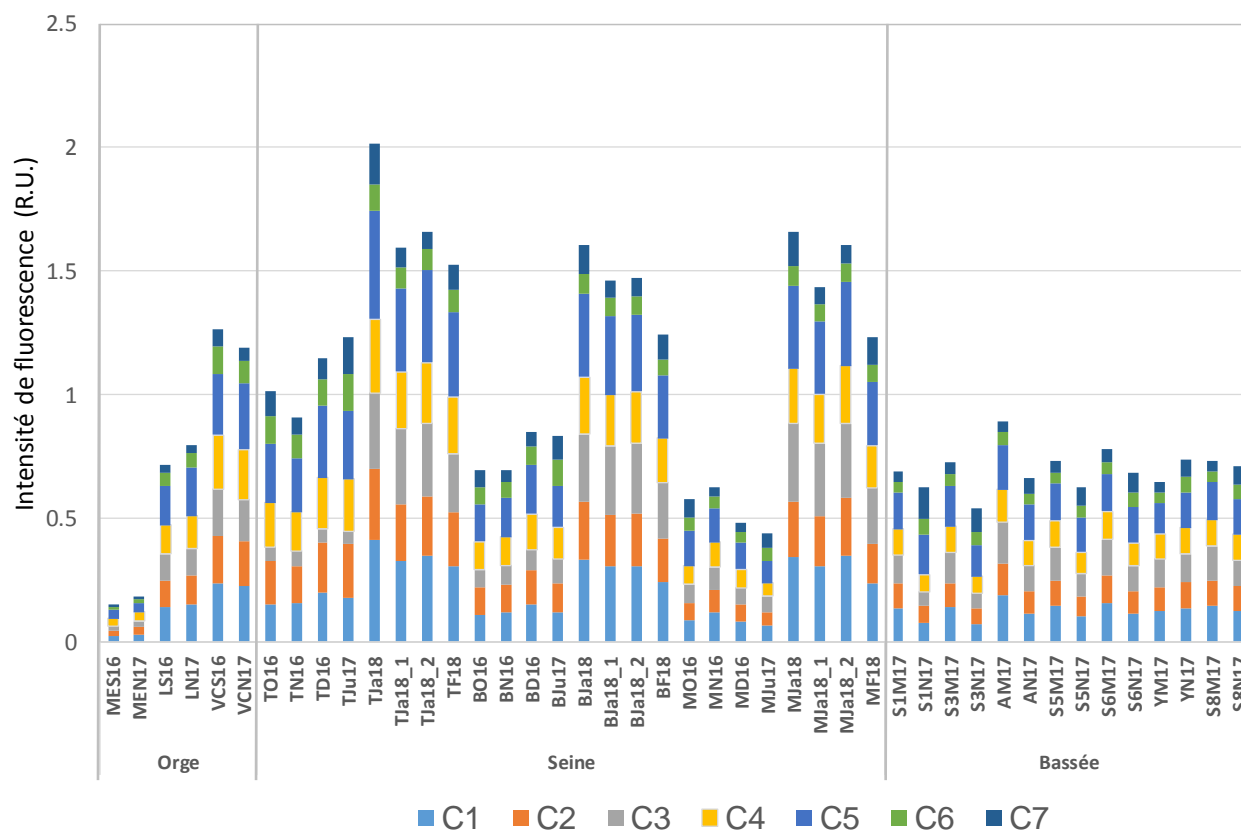


Figure 6 : Distribution des 7 composants déterminés par PARAFAC pour les échantillons des sites atelier de l'Orge, de la Vallée de Seine et de la Bassée. Intensités de fluorescence en unités Raman

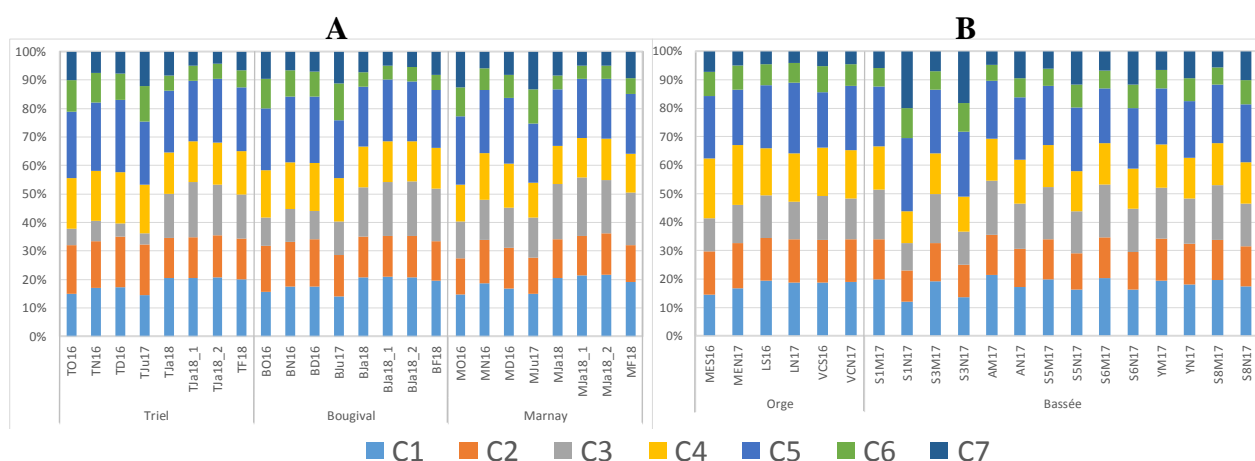


Figure 7. Proportion des 7 composants déterminés par PARAFAC pour les échantillons des sites atelier A) de la Vallée de Seine et B) de l'Orge et de la Bassée.

La Figure 7 présente les proportions de chaque composant pour les échantillons des différents sites atelier étudiés et montre la variabilité de la composition de la MOD entre les différents sites et en fonction de la saison et/ou des conditions hydrologiques. Les plus fortes proportions du composant C3 sont observées pour les périodes de crue en 2018 (Figure 7 A) pour Marnay, Bougival et Triel, et en mars 2017 pour les

échantillons de la Bassée, ce qui pourrait traduire une dégradation photochimique plus importante en raison de forts apports terrestres à la rivière. La Figure 7 A montre également des apports plus importants du composant C1 pendant les périodes de hautes eaux alors que la proportion du composant C2 diminue. Le composant C3 est bien moins présent pour les échantillons de Triel hors période de crue. Ces échantillons en aval de Paris sont également caractérisés par une plus forte activité biologique et leur composition particulière pourrait être spécifique de l'impact de l'agglomération parisienne sur la composition de la MOD. Les plus fortes proportions des composantes d'origine biologique C6 et C7 en juin 2017 pour Marnay, Bougival et Triel (Figure 7 A) et pour les échantillons de la Bassée en basses eaux en novembre 2017 (Figure 7 B) et notamment pour S1 et S3 qui présentent une signature particulière. La distribution obtenue pour le suivi de Marnay en octobre 2016 (Figure 7 A) est similaire à celle des échantillons de la Bassée en novembre 2017 (Figure 7 B).

2.3. Analyse en composantes principales des données optiques de la MOD

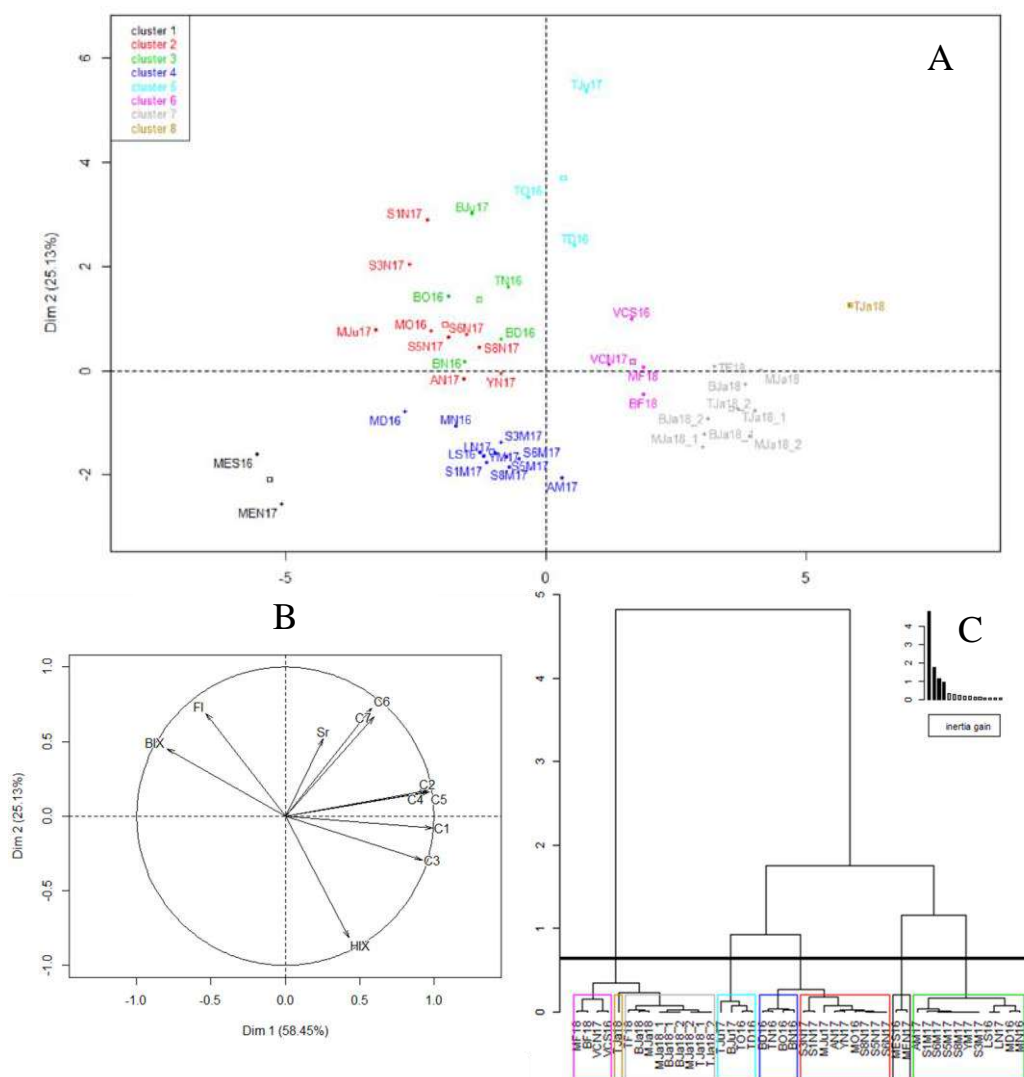


Figure 8. Analyse en composantes principales des données de fluorescence et absorbance. A) Graphes des individus ; B) Graphes des variables ; C) Classification hiérarchique.

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sous R sur les 44 individus en prenant comme variables les 7 composants déterminés par PARAFAC, les indices de fluorescence HIX, BIX et FI et l'indice d'absorbance S_R .

La Figure 8 montre les résultats de cette analyse. Les 2 premiers axes de l'ACP expriment 83,58% de l'inertie totale du jeu de données. C'est un pourcentage important, la variabilité expliquée par le premier plan est donc significative. La classification réalisée sur les individus fait apparaître 8 clusters (Figure 8 C).

Les individus en bleu foncé (Figure 8 A) correspondent majoritairement aux échantillons prélevés dans la plaine de la Bassée en mars 2017 (crue) ainsi qu'aux deux échantillons prélevés sur la Rémarde dans le bassin de l'Orge. Les individus en gris clair représentent les échantillons prélevés lors de la crue de 2018 à Marnay, Bougival et Triel le long de l'axe Seine. Ces échantillons sont caractérisés par un matériel aromatique et mature (HIX élevé) et les composants C1 et C3 comme décrit précédemment (Figure 8 B).

Les échantillons prélevés sur la Renarde (Moulin de l'Ecurie en gris foncé) se distinguent à nouveau du jeu de données et présentent une signature très spécifique et peu commune avec de fortes valeurs à la fois de HIX et de BIX et FI. La MOD pour ces échantillons est donc caractérisée par une forte aromaticité en lien avec une forte activité biologique et de grandes tailles moléculaires (faibles valeurs de SR).

Les échantillons de Viry Chatillon (cluster rose Figure 8 A), prélevés sur l'Orge en zone urbaine, présentent des caractéristiques proches de Marnay et Bougival au début de la décrue en février 2018.

Les échantillons prélevés à Triel en aval de Paris (cluster bleu clair Figure 8 A) ainsi que Bougival en juin 2017 se singularisent et sont caractérisés par une forte activité biologique et les composants type protéines C6 et C7 traduisant ici des apports anthropiques en aval de Paris. Les autres échantillons de l'Axe Seine (en vert Figure 8 A) ainsi que les échantillons de la Bassée (en rouge Figure 8 A) sont également caractérisés par une activité biologique élevée.

Ces travaux montrent tout le potentiel de cette approche globale pour discriminer les sources, naturelles ou anthropiques, et caractériser la grande variabilité spatio-temporelle des propriétés de la MOD.

2.4. Analyses élémentaires et isotopiques de la MOD et MOP

La Figure 9 présente les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du rapport C/N pour les différents échantillons de MOD et MOP prélevés le long de l'axe Marnay/Bougival/Triel et dans le bassin de l'Orge.

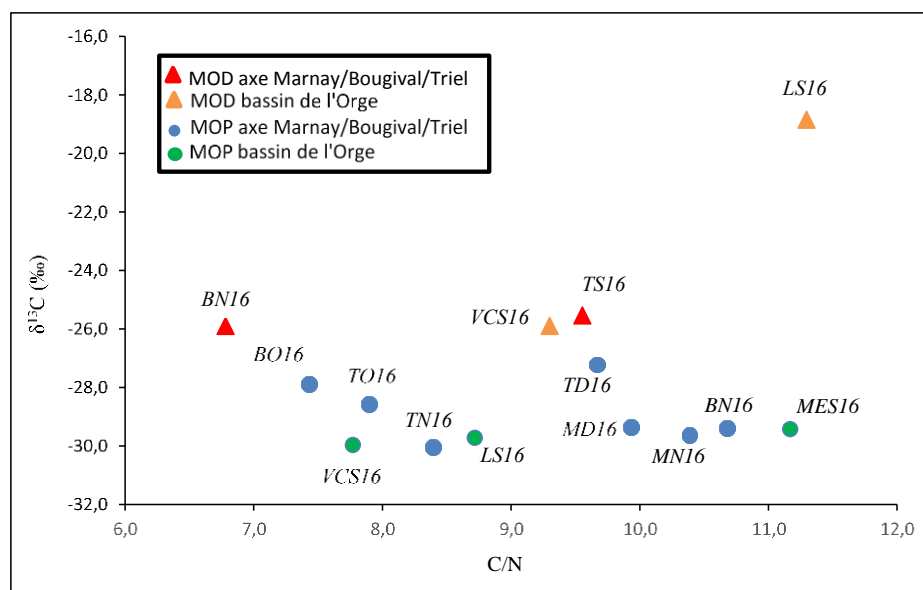


Figure 9. Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du C/N pour les échantillons de MOD et MOP prélevés le long de l'axe Marnay-Bougival-Triel (M= Marnay sur Seine ; B=Bougival ; T=Triel sur Seine) et dans le bassin de l'Orge (VC=Viry-Châtillon ; ME= Moulin de l'Ecurie ; L=Longvilliers) à l'automne (octobre/novembre/décembre) 2016.

Les valeurs du rapport C/N de l'ensemble des échantillons sont inférieures à 11 (Figure 9), ce qui semble témoigner d'une source principalement autochtone et/ou anthropique de la MOD et MOP, les végétaux terrestres présentant en effet des valeurs de ce rapport supérieures à 20 (Hedges et al., 1997). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont quant à elles globalement comprises entre -25 et -30‰ (à l'exception de

l'échantillon de Longvilliers), en accord avec celles généralement observées pour des échantillons de MOD et MOP en eaux douces (Figure 10). On note par ailleurs que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons de MOD sont systématiquement supérieures à celles de la MOP, reflétant les caractéristiques différentes des deux pools de MO à l'échelle globale. L'échantillon de la Renarde de septembre 2016 (Moulin de l'Ecurie - MES16), qui présentait des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et C/N (-24,3‰ et 1,3 respectivement) très éloignées des autres échantillons de MOD, n'a pas été représenté sur la Figure 10. Il est intéressant de noter cependant que cela confirme les caractéristiques singulières de la MOD de ce site déjà révélées par l'analyse des propriétés optiques.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et C/N de la MO varient spatialement et temporellement. Ainsi, dans le bassin de l'Orge, l'échantillon de MOP prélevé à Moulin de l'Ecurie (sur la Renarde) est caractérisé par un rapport C/N plus élevé que ceux de Longvilliers (la Rémarde) et Viry-Châtillon, indiquant le caractère plus terrigène de la MOP au niveau de Moulin de l'Ecurie. On note également une très forte variabilité des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et du C/N le long de l'axe Seine et en fonction de la saison, en lien avec les changements spatio-temporels de sources de la MO. Le $\delta^{13}\text{C}$ de la MO anthropique est en effet globalement plus élevé (-26 à -22 ‰) que celui de la MO terrigène (-30 à -24 ‰ ; Barros et al., 2010). On observe par exemple que l'échantillon de MOP prélevé à Bougival en octobre 2016 présente une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ (-27,9 ‰) et de C/N (7,4) bien plus élevés que ceux de l'échantillon prélevé en novembre 2016 ($\delta^{13}\text{C}$ = -29,4‰ et C/N=10,7), indiquant des apports anthropiques et terrigènes respectivement supérieurs et inférieurs en octobre par rapport à novembre 2016.

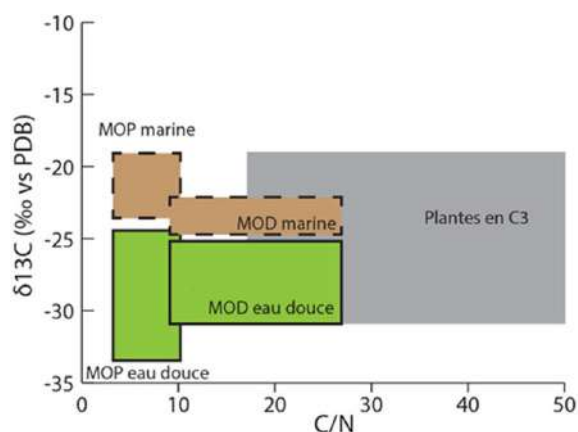


Figure 10. Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du C/N correspondant aux valeurs typiquement observées dans la littérature pour les différents types de MO (d'après Lima Lorente et al. 2014).

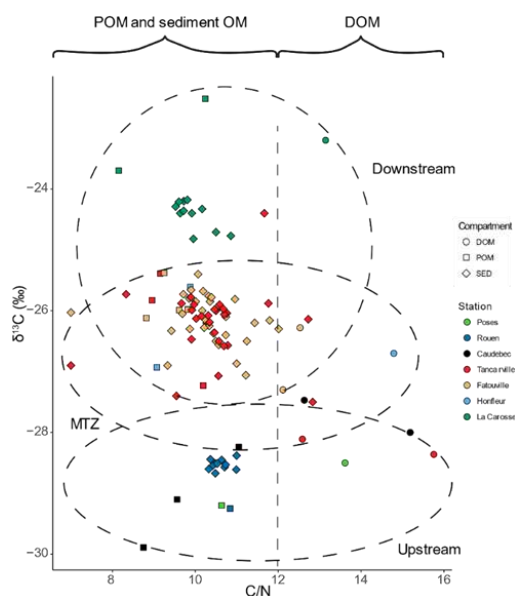


Figure 11. Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ en fonction du C/N pour les échantillons de MOD, MOP et sédiment prélevés dans l'estuaire de Seine en 2015 et 2016 (Thibault et al., 2019).

Le $\delta^{13}\text{C}$ et C/N ont également été appliqués à des échantillons de MOD, MOP et sédiment (prélevé au fond du chenal) de l'estuaire de Seine en 2015 et 2016 (Figure 11; Thibault et al., 2019).

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ (-30 à -28 ‰) et C/N (8 à 11) observées en amont de l'estuaire (Poses/Rouen/Caudedbec) pour les échantillons de MOP et sédiments sont en bon accord avec celles observées dans l'axe fluvial de la Seine et dans le bassin de l'Orge. On observe ensuite tout le long de l'estuaire de Seine (bouchon vaseux/aval) un enrichissement en $\delta^{13}\text{C}$ reflétant le mélange de la MO d'origine terrigène/anthropique et celle d'origine marine, présentant naturellement des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées.

Au final, notre étude montre l'intérêt de la combinaison du $\delta^{13}\text{C}$ et C/N pour tracer de manière globale les différentes sources de MO le long du continuum terre-mer et suivre leur variation spatio-temporelle.

2.5. Analyses par RMN ^{13}C

Les échantillons de MOD et MOP prélevés le long de l'axe Seine et dans le bassin de l'Orge ont été analysés par RMN ^{13}C , fournissant ainsi des informations sur les principaux groupements fonctionnels présents au sein de la MO.

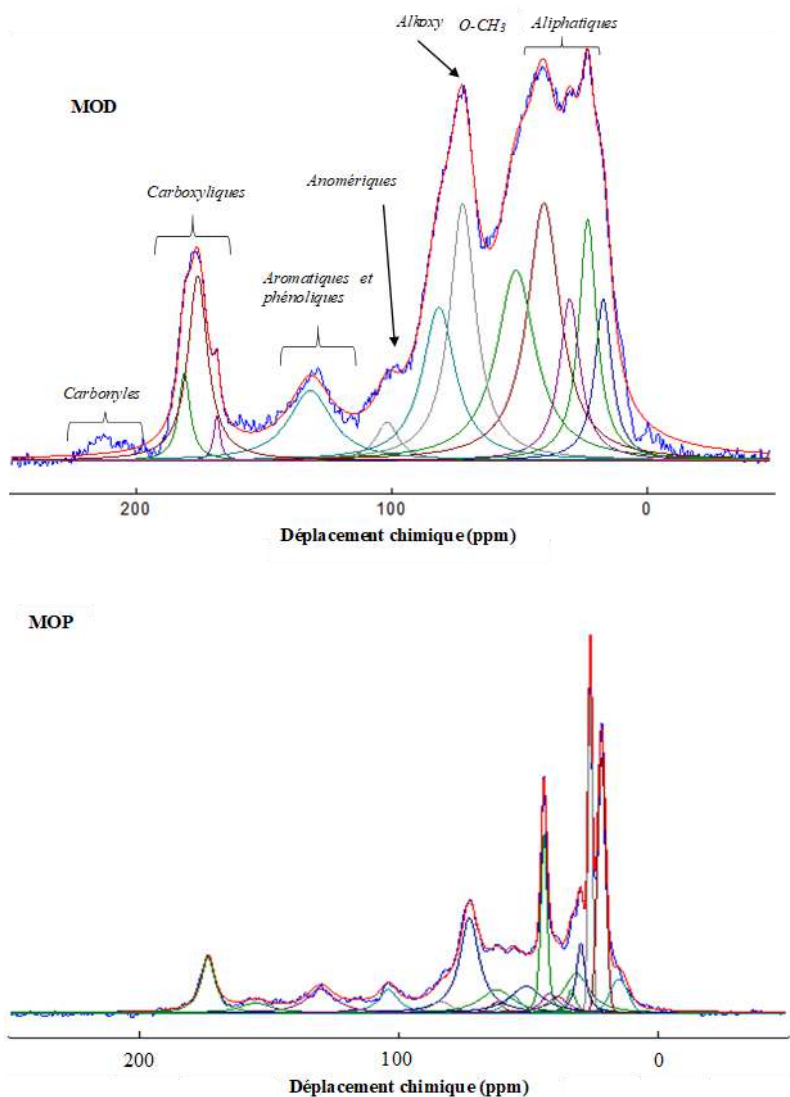


Figure 12. Spectres $RMN^{13}C$ de l'échantillon de MOD (haut) et MOP (bas) prélevé à Marnay sur Seine en novembre 2016. Le spectre brut est présenté en bleu, les pics de déconvolution en marron et vert et le spectre résultant de la déconvolution en rouge.

Les échantillons de MOD sont dominés par deux pics larges à 23 et 40 ppm correspondant aux C aliphatiques (Figure 12 et Figure 13). L'allure des spectres des échantillons de MOP diffère de ceux des MOD dans la région des aliphatiques : pour certains échantillons de MOP, l'on observe dans cette région des bandes fines intenses à 21, 23 et 45 ppm (e.g. Marnay sur Seine ; Figure 12) et pour d'autres un pic aux alentours de 30 ppm (e.g. Viry-Châtillon ; Figure 13) prédomine. L'ensemble des échantillons (MOD et MOP) présente une bande bien résolue à 72 ppm, correspondant aux groupements O-CH₃. On observe par ailleurs, de manière plus ou moins nette selon les échantillons, un épaulement à 104 ppm correspondant aux C anomériques provenant des carbohydrates (Figure 12 et Figure 13). Un signal large entre 110 et 160 ppm, lié aux C aromatiques et phénoliques, est également observé. Enfin, les échantillons présentent en général un pic intense à 175 ppm correspondant aux C carboxyliques et pour certains d'entre eux un signal faible entre 200 et 210 ppm liés aux groupements carbonyles (Figure 12 et Figure 13).

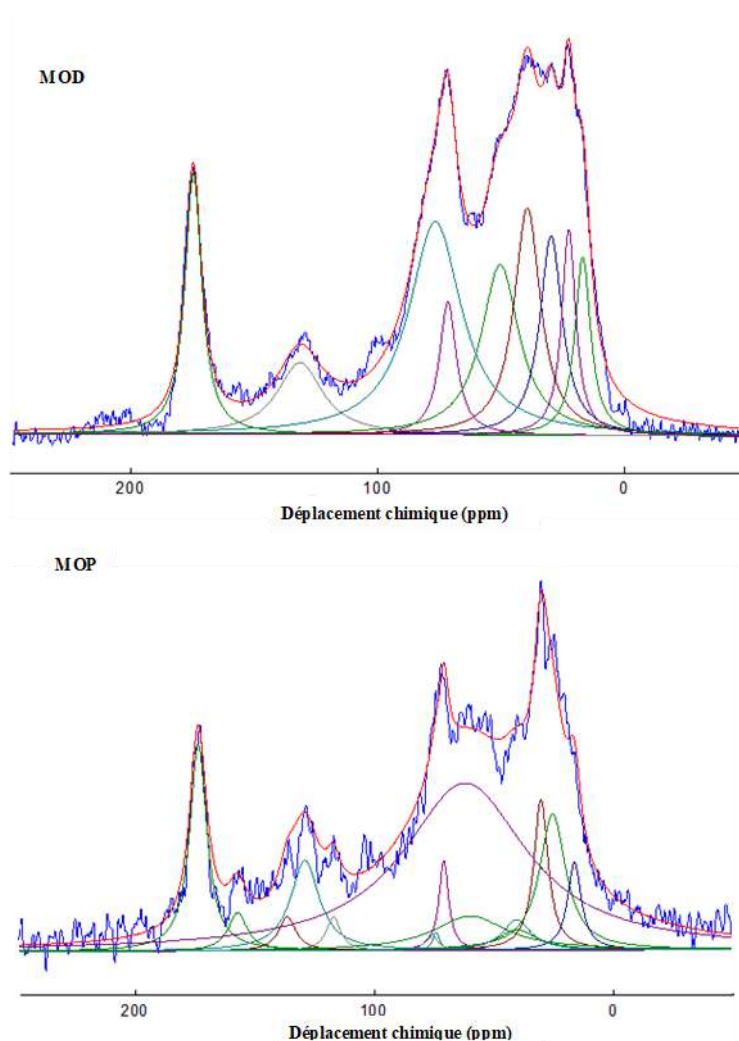


Figure 13. Spectres RMN^{13}C de l'échantillon de MOD (haut) et MOP (bas) prélevé à Viry-Châtillon en septembre 2016. Le spectre brut est présenté en bleu, les pics de déconvolution en marron et vert et le spectre résultant de la déconvolution en rouge.

Une comparaison plus aisée des différents spectres peut être réalisée après déconvolution et intégration de ces derniers, puis application du modèle de mélange moléculaire proposé par Baldock et al. (2004). Il apparaît que les caractéristiques structurales de la MO diffèrent nettement (i) d'un site de prélèvement à l'autre, que ce soit le long de l'axe Seine (Figure 14) ou dans le bassin de l'Orge (Figure 9) mais également (ii) entre compartiments (MOD vs. MOP).

Ainsi, le long de l'axe Seine (Figure 14), l'échantillon de MOP de Triel prélevé en novembre 2016 est appauvri en lipides et enrichi en lignines et en char par rapport aux échantillons de Marnay et Bougival, suggérant pour cette saison spécifique des apports terrigènes plus importants au niveau de Triel par rapport aux deux sites localisés plus à l'amont. Dans la phase dissoute (MOD), l'échantillon de Marnay présente des différences notables avec ceux de Triel et Bougival, avec une proportion plus élevée en carbohydrates et moins élevée en lipides. Pour un même échantillon, on note également des différences de composition de la MO entre la phase particulaire et la phase dissoute. Par exemple, la phase dissoute des échantillons de Marnay et Triel est ainsi enrichie en carbohydrates par rapport à la phase particulaire, ce qui pourrait être relié au caractère plus hydrophile de la MOD. Les variations de composition de la MO – spatiales et inter-compartiments – ne suivent cependant pas de tendances globales et sont dépendantes de l'échantillon considéré.

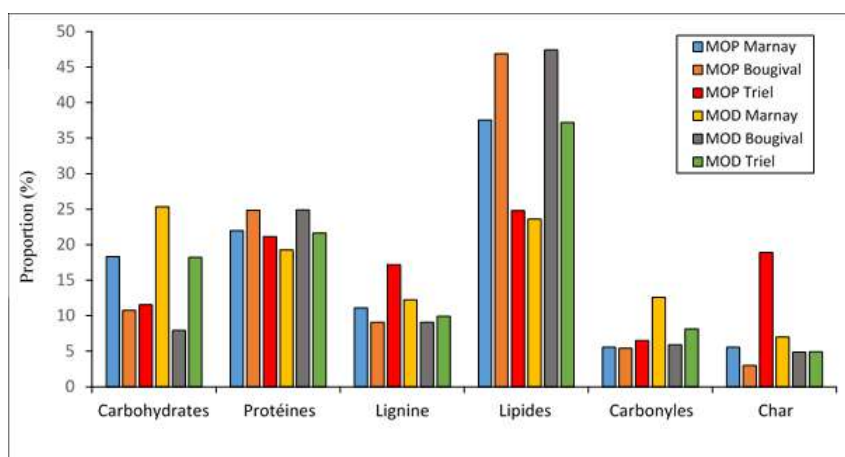


Figure 14. Proportion des principaux composés obtenus après déconvolution des spectres RMN ^{13}C de l'axe Marnay/Bougival/Triel (novembre 2016) et utilisation du modèle de Baldock et al. (2004).

Dans le bassin de l'Orge (Figure 15), on observe une forte diminution de la proportion de carbohydrates et une augmentation de celle en lipides et protéines entre l'échantillon de Viry-Châtillon et celui de Longvilliers, et ce aussi bien dans la phase dissoute que la phase particulaire. Il y a donc un changement notable de composition de la MOD et MOP dans le bassin de l'Orge. A l'heure actuelle, un échantillon de MOD de la Bassée a été analysé et présente une signature chimique comparable à celui de Viry-Châtillon.

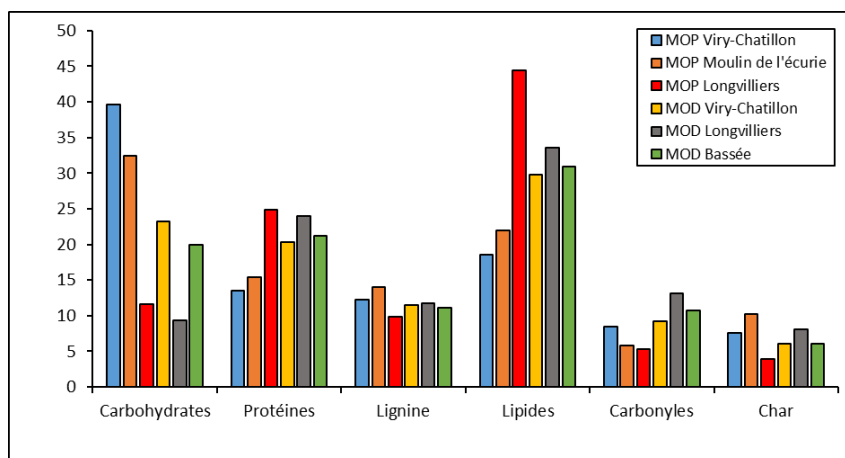


Figure 15. Proportion des principaux composés obtenus après déconvolution des spectres RMN du bassin de l'Orge (septembre 2016) et du site de la Bassée, et utilisation du modèle de Baldock et al. (2004).

Au final, les analyses RMN ^{13}C ont montré que la composition de la MO varie fortement le long de l'axe Seine et dans le bassin de l'Orge d'un échantillon à l'autre et d'un compartiment à l'autre (dissous vs. Particulaire). A l'inverse, une dizaine d'échantillons de MOD et MOP prélevés tout le long de l'estuaire de Seine (de Poses à la Carosse) en 2015 et 2016 ont également été caractérisés par RMN ^{13}C (Thibault et al., 2019). Leur signature chimique montre une faible variabilité spatiale et inter-compartiment (Figure 16). Ces résultats suggèrent donc que la MO provient de multiples sources (terrigènes, anthropiques, autochtone) en amont de la Seine (partie fluviale), conduisant à une forte hétérogénéité de sa composition le long de l'axe Seine et dans le bassin de l'Orge. A l'inverse, les caractéristiques structurales de la MO sont beaucoup plus homogènes le long de l'estuaire, et dépendent principalement du compartiment considéré (MOD vs. MOP), comme démontré par Thibault et al. (2019).

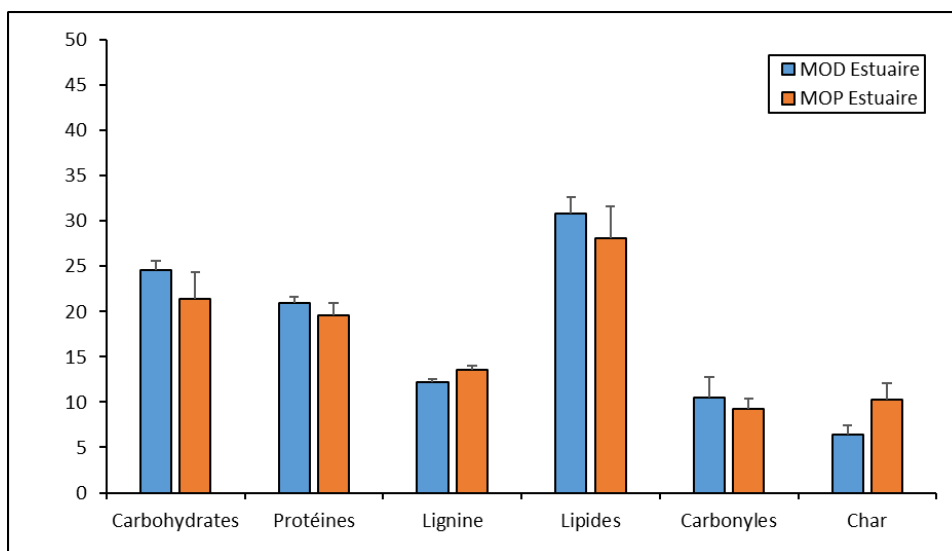


Figure 16. Moyenne de la proportion des principaux composés obtenus après déconvolution des spectres RMN de l'estuaire de Seine (MOD et MOP) prélevés en 2015 et 2016 (Thibault et al., 2019) et utilisation du modèle de Baldock et al. (2004).

2.1. Analyses par pyrolyse-GC/MS

Pour compléter les données moléculaires obtenues par RMN du ^{13}C , des analyses en pyrolyses couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse sont menées. Cette méthode permet d'obtenir la composition macromoléculaire de la MO des échantillons. Au total, 7 grandes familles de molécules ont pu être identifiées dans tous les échantillons. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus en estuaire de Seine dans le cadre du projet Seine-Aval MOSAIC, comme décrit dans le rapport intermédiaire 2017 de la phase VII du PIREN, intitulée « Approches combinées globales et moléculaires pour le suivi des caractéristiques de la matière organique dans le bassin de la Seine ».

De manière très brève, les acides gras sont les composés dominants dans l'ensemble des échantillons. Parmi les acides gras, les homologues ramifiés les plus abondants sont ceux à 15 et 17 atomes de carbone. Ces acides gras sont utilisés pour décrire la présence des bactéries dans les sédiments (Harwood et Russell, 1984). La variation de la proportion de ces acides gras ramifiés par rapport à l'ensemble des acides gras le long de la Seine dans la phase particulière (Figure 17) montre une forte diminution de la proportion d'acides gras ramifiés en C15 et C17 de l'amont (Marnay sur Seine, 13 %) à l'aval (1,3 %) dans la baie de Seine et une forte variabilité dans le bassin de l'Orge. La proportion d'acides gras ramifiés est bien plus élevée dans le bouchon vaseux par rapport au reste de l'estuaire, ce qui pourrait s'expliquer par la forte activité microbienne qui a lieu dans cette zone, véritable réacteur chimique et biologique.

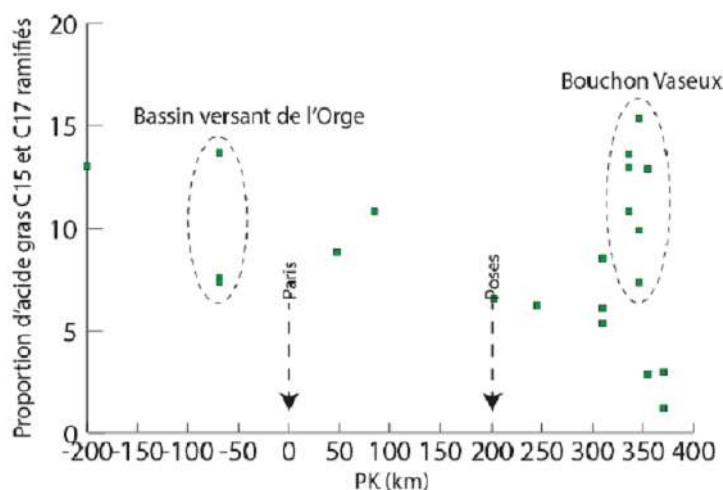


Figure 17. Variation de la proportion d'acides gras ramifiés le long de la Seine dans la phase particulière.

3. Conclusions

Les travaux réalisés durant cette phase ont permis de caractériser pour la première fois la MO dissoute colloïdale et particulière à l'échelle globale mais aussi moléculaire dans le bassin de la Seine. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus précédemment le long de l'estuaire de Seine. Les analyses étant encore en cours d'acquisition d'analyse ou d'interprétation, seuls les premiers résultats ont été présentés dans ce rapport.

Notre étude a montré une grande variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques de la MOD et de la MOP dans les sites ateliers de la Vallée de Seine, de l'Orge et de la Bassée. Cette variabilité traduit la grande hétérogénéité des constituants de la MO, de ses sources, naturelles et anthropiques, et des processus de transformation dans les eaux de surface. Les propriétés optiques de la MOD ont permis de discriminer les différents sites, mais aussi l'impact des conditions hydrologiques et de l'agglomération Parisienne de long de l'axe Seine. Les caractéristiques structurales de la MOP diffèrent par ailleurs nettement de celles de la MOD, montrant la nécessité d'analyser conjointement ces deux compartiments de la MO, en interactions permanentes. A l'inverse, la composition structurale de la MO apparaît bien plus homogène dans l'estuaire de Seine que le long de l'axe Seine ou dans le bassin de l'Orge.

Les analyses globales et structurales initiées au cours de cette phase seront poursuivies lors de la phase à venir, permettant d'enrichir le jeu de données actuel, encore limité au vu du temps nécessaire pour la préparation et l'analyse des différents échantillons. Nous pourrions à terme croiser l'ensemble des résultats (analyses globales et structurales) afin de proposer (i) des indicateurs de sources de la MO et (ii) une cartographie de la MO le long du continuum terre-mer de la Seine.

Bibliographie

- Akkanen J. and Kukkonen JVK., 2003. Biotransformation and bioconcentration of pyrene in *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem.* 22, 518-524.
- Baldock J.A., Masiello C.A., Gélinas Y., Hedges J.I., 2004. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry* 92, 39-64.
- Benner, R., Amon, R.M.W., 2015. The size-reactivity continuum of major bioelements in the ocean. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 7, 185–205.
- Catalá, T.S., Álvarez-Salgado, X.A., Otero, J., Iuculano, F., Companys, B., Horstkotte, B., Romera-Castillo, C., Nieto-Cid, M., Latasa, M., Morán, X.A.G., 2016. Drivers of fluorescent dissolved organic matter in the global epipelagic ocean. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1101–1119.
- Carstea, E.M., Baker, A., Bierzoza, M., Reynolds, D., 2010. Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Res.* 44, 5356–5366.
- Cawley, K.M., Butler, K.D., Aiken, G.R., Larsen, L.G., Huntington, T.G., McKnight, D.M., 2012. Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1678–87.
- Christy, A., Bruchet, A., Rybacki, D., 1999. Characterization of natural organic matter by pyrolysis/GC-MS. *Environ. Int.* 25, 181-189.
- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V., Gagosian, R.B., 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* 348, 432–435.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346.
- Fellman, J.B., D'Amore, D. V., Hood, E., Boone, R.D., 2008. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochemistry* 88, 169–184.
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2452–2462.
- Gjessing ET, Steiro C, Becher G, Christy A., 2007. Reduced analytical availability of polychlorinated biphenyls (PCB's) in colored surface water. *Chemosphere* 66, 644–649.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 53, 955–969.
- Hirose K., 2007. Metal–organic matter interaction: Ecological roles of ligands in oceanic DOM. *Applied Geochemistry* 22: 1636-1645.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.-M.J.M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem.* 40, 706.
- Jaffé, R., Boyer, J.N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N.M., Mock, S., 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Mar. Chem.* 84, 195–210.
- Koprivnjak J.F., Perdue E.M., Pfromm P.H., 2006. Coupling reverse osmosis with electro dialysis to isolate natural organic matter from fresh waters. *Water Research* 40, 3385-3392.
- Koprivnjak J.F., Pfromm P.H., Ingall E., Vetter T.A., Schmitt-Kopplin P., Hertkorn N., Frommberger M., Knicker H., Perdue, E.M., 2009. Chemical and spectroscopic characterization of marine dissolved organic matter isolated using coupled reverse osmosis-electrodialysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4215–4231.
- Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. <http://epublications.unilim.fr/theses>.
- Leenheer, J.A., Croue, J.P., 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A–26A.
- Lima Lorente, F., Ruiz Pessenda, L.C., Oboh-Ikuenobe, F., Alvaro Buso Jr, A., Lisboa Cohen, M.C., Bohns Meyer, K.E., Fonseca Giannini, P.C., de Oliveira, P.E., Rossetti, D.F., Borotti Filho, M.A., França, M.C., Ferreira de Castro, D., Bendassolli, J.A., Macario, K., 2014. Palynofacies and stable C and N isotopes of Holocene sediments from Lake Macuco (Linhares, Espírito Santo, southeastern Brazil): Depositional settings and palaeoenvironmental evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 415, pp 69–82.
- Mao J., Kong X., Schmidt-Rohr K., Pignatello J.J., Perdue E.M., 2012. Advanced Solid-State NMR Characterization of Marine Dissolved Organic Matter Isolated Using the Coupled Reverse Osmosis/Electrodialysis Method. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 5806–5814.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G., 2002. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *MRC* 40, 70-

- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431–1442.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38–48.
- Meyers P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289–302.
- Middelburg J.J., Nieuwenhuize J., 1998. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry* 60, 217–225.
- Mostofa, K.M.G., Liu, C., Mottaleb, M.A., Wan, G., Ogawa, H., Vione, D., Yoshioka, T., Wu, F., 2013. Dissolved organic matter in natural waters, in: *Photobiogeochemistry of Organic Matter*. Springer, pp. 1–137.
- Mowat FS, Bundy KJ., 2001. Correlation of field-measured toxicity with chemical concentration and pollutant availability. *Environment International*, 27, 479–489.
- Murphy K.R., Bro R., 2014, Stedmon C.A., 2014. Chemometric Analysis of Organic Matter Fluorescence. In *Aquatic Organic Matter Fluorescence*; Coble P., Baker A., Lead J., Reynolds D., Spencer R., Eds. Cambridge University Press: New York, pp339–376.
- Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765–1781.
- Parlanti E., Sourzac M., Baratelli F., Varrault G., Flipo N., 2019. Propriétés optiques de la matière organique dissoute (MOD) : traçage de ses sources et dynamique dans la plaine de la Bassée dans *Sources et dynamique spatiotemporelle de la matière organique dans le bassin de la Seine*, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5, 2019.
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1415.
- Stubbins, A., Hood, E., Raymond, P. a., Aiken, G.R., Sleighter, R.L., Hernes, P.J., Butman, D., Hatcher, P.G., Striegl, R.G., Schuster, P., Abdulla, H. a. N., Vermilyea, A.W., Scott, D.T., Spencer, R.G.M., 2012. Anthropogenic aerosols as a source of ancient dissolved organic matter in glaciers. *Nat. Geosci.* 5, 198–201.
- Thibault A., Derenne S., Parlanti E., Anquetil C., Sourzac M., Budzinski H., Fuster L., Laverman A., Roose-Amsaleg C., Viollier E., Huguet A., 2019. Dynamics of organic matter in the Seine Estuary (France). Bulk and structural approaches. *Marine Chemistry* 212, 108–119.
- Tzortziou M., Zeri C., Dimitriou E., Ding Y., Jaffé R., Anagnostou E., Pitta E., Mentzafou A., 2015. Colored dissolved organic matter dynamics and anthropogenic influences in a major transboundary river and its coastal wetland. *Limnol. Oceanogr.* 60, 1222–1240.
- Vacher, L., 2004. Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Thèse de l'Université Bordeaux 1, 255 pages
- Varrault, Nguyen, Bonnot, Soares-Pereira, Guo, Parot, Parlanti², Benedetti, Garnier, Derenne, Gelabert, Bressy, Boudahmane, Mercier, Martinez, Cordier, Cordier, Anquetil, Tharaud and Saad (2013). Caractérisation de la variabilité spatio-temporelle des qualités et des quantités de matière organique dans l'Oise, la Seine et la Mame. Rapport 25 p.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B. a, Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–8.
- Wetzel, R. G., 1983. *Limnology*. New York, CBS College Publishing.
- Wetzel, R.G., Hatcher, P.G., Bianchi, T.S., 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanogr.* 40, 1369–1380.
- Wünsch U.J., Murphy K.R., Stedmon C.A., 2017. The One-Sample PARAFAC Approach Reveals Molecular Size Distributions of Fluorescent Components in Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 11900–11908. DOI: 10.1021/acs.est.7b03260
- Yamashita, Y. and Jaffé, R., 2008. Characterizing the Interactions between Trace Metals and Dissolved Organic Matter Using Excitation-Emission Matrix and Parallel Factor Analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7374–7379.
- Yamashita, Y., J.N. Boyer, R. Jaffé. 2013. Evaluating the distribution of terrestrial dissolved organic matter in a complex coastal ecosystem using fluorescence spectroscopy. *Continental Shelf Research* DOI: 10.1016/j.csr.2013.06.010: 136?144
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45–50.

Propriétés optiques de la matière organique dissoute (MOD) : traçage de ses sources et dynamique dans la plaine de la Bassée.

Edith Parlanti^{1*}, Mahaut Sourzac¹, Fulvia Baratelli², Gilles Varrault³, Nicolas Flipo²

¹ Université de Bordeaux, UMR EPOC 5805 CNRS, Talence

² Centre de Géosciences, Mines ParisTech, PSL, Fontainebleau

³ LEESU, Université Paris-Est, UMR MA 102, Créteil

* edith.parlanti@u-bordeaux.fr

Résumé

De nature très complexe et dynamique, la matière organique dissoute (MOD) est un élément clé du réseau trophique (transfert de carbone et d'azote organique vers les maillons supérieurs) et une source d'énergie pour les organismes aquatiques. Elle participe à la structuration du vivant et joue également un rôle important pour l'écodynamique des micropolluants. La qualité et la quantité de MOD influencent ainsi la qualité de l'eau et plus globalement les processus et les cycles biogéochimiques en milieu aquatique. Les caractéristiques de la MOD ont été étudiées par spectroscopie optique (Absorbance UV-Visible et fluorescence 3D) dans les eaux de surface et souterraines (alluvion et craie) de la plaine de la Bassée. La vallée de la Bassée est connue pour ses richesses écologiques et ses ressources naturelles, et doit concilier biodiversité et activités humaines. Elle est ainsi au centre d'enjeux politico-économiques et environnementaux. Ce travail a montré des caractéristiques de MOD contrastées entre les trois compartiments (eaux de surface, craie et alluvions) et entre les deux situations hydrologiques étudiées (hautes eaux en mars 2017 et basses eaux en novembre 2017).

Points clefs

- Hautes eaux : sources terrigènes majoritaires pour les eaux de rivière ; forte activité biologique dans la craie ; mélange de sources pour les alluvions.
- Basses eaux : MOD de plus petite taille, activité biologique plus importante.
- Proportion de MOD fluorescente similaire pour les trois compartiments ou supérieure pour les eaux de surface en crue, plus importante dans les nappes souterraines en basses eaux.
- Rivières : MOD plus mature/aromatique et plus faibles poids moléculaires en crue.
- Eaux souterraines : plus fortes tailles moléculaires et activité biologique en crue.
- Eaux des gravières : caractéristiques de la MOD peu impactées par les conditions hydrologiques.
- Mise en évidence de connexions possibles entre les trois compartiments.

Pour citer cet article : Parlanti et al., *Propriétés optiques de la matière organique dissoute (MOD) : traçage de ses sources et dynamique dans la plaine de la Bassée*, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5, 2019.

Sommaire

Introduction.....	76
1. Méthodologie	77
1.1. Echantillonnage.....	77
1.2. Paramètres biogéochimiques mesurés.....	79
2. Résultats	82
2.1. Absorbance de la MOD.....	82
2.2. Fluorescence 3D de la MOD	84
2.3. Analyse en composantes principales des données optiques de la MOD.....	91
3. Conclusion	93
Bibliographie.....	94

Introduction

La matière organique (MO), composant majeur des eaux naturelles et des eaux usées, est un mélange hétérogène de composés de propriétés chimiques variées et d'origines diverses plus ou moins transformées. La matière organique dissoute (MOD, $<0,70\mu\text{m}$), qui inclut la matière organique colloïdale (comprise entre 1nm et $0,70\mu\text{m}$), joue un rôle clé pour le réseau trophique, l'écodynamique des micropolluants et plus globalement pour la qualité de l'eau et les processus biogéochimiques en milieu aquatique (Hertkorn et al., 2016 ; Yamashita and Jaffé, 2008). De nature très complexe et dynamique, la MOD est en effet un acteur clé dans la dispersion des éléments traces, le transport des contaminants, le cycle du carbone organique et la biodisponibilité des micronutriments et des contaminants (Benner and Biddanda, 1998 ; Hertkorn et al., 2016 ; Wetzel et al., 1995 ; Yamashita and Jaffé, 2008). La MOD est donc considérée comme prépondérante dans le bon fonctionnement des milieux aquatiques de par son rôle dans les premiers niveaux des réseaux trophiques. En excès dans les eaux de surface, sous une forme biodégradable, la MO peut également conduire à des déficits en oxygène lors de sa minéralisation.

Les sources de MOD dans les environnements aquatiques sont multiples : autochtone naturelle (algues, bactéries, macrophytes), allochtone naturelle (issue des sols) et allochtone anthropique (rejets urbains domestiques, agricoles et industriels). L'importance relative de ces différentes sources varie largement, spatialement et temporellement et de ce fait la MOD diffère entre les différents compartiments aquatiques et les milieux.

Malgré son rôle important dans l'environnement, la caractérisation de l'évolution spatio-temporelle de la MOD dans les systèmes aquatiques demeure un défi dont les enjeux sont la compréhension et la prédiction de la qualité des cours d'eau. C'est le cas notamment du bassin versant de la Seine exposé à une très grande variété de sources potentielles de MOD, tant naturelles qu'anthropiques.

L'investigation des sources et de la variabilité spatio-temporelle de la MOD dans le bassin de la Seine a été initiée lors de la phase VI du PIREN-Seine (Varrault et al., 2013). L'étude des propriétés optiques (absorbance UV-Visible et fluorescence 3D) a ainsi été réalisée dans le cadre de la thèse de Phuong Thanh Nguyen (2014, Université de Bordeaux - EPOC) pour une quarantaine de stations échantillonnées lors de trois campagnes « snapshot » menées en 2011, 2012 et 2013 dans des conditions hydrologiques différentes. Des variations des qualités et des quantités de la matière organique ont été mises en évidence en fonction des conditions hydrologiques (hautes eaux, basses eaux), des sous-bassins considérés (Oise, Marne, Seine) et de la localisation dans le bassin. Ce travail a ainsi montré tout le potentiel de l'analyse globale par fluorescence 3D pour déterminer les différentes sources/qualités/réactivités de la MOD et la variabilité spatio-temporelle de ses propriétés.

Bien que ces premiers travaux aient permis de mieux caractériser la variabilité spatio-temporelle des propriétés et quantités de la MOD dans le bassin de la Seine, des questions demeurent sur les sources de la matière organique et sur les processus qui gouvernent cette variabilité et notamment au niveau des échanges entre eaux de surface et eaux souterraines.

Afin de mieux cerner ces processus, les caractéristiques de la MOD sont étudiées dans la phase VII du PIREN-Seine dans les eaux des principales nappes qui contribuent à l'alimentation des eaux de la Seine dans la plaine de la Bassée.

La Bassée est reconnue comme l'une des plus importantes zones humides régionales et nationales. Ce site a été classé dans le réseau européen Natura 2000 et une réserve naturelle nationale y a été créée en 2002. Située à 90 km au sud-est de Paris, la Bassée est la dernière vaste plaine alluviale naturelle de la Seine reconnue pour son patrimoine naturel exceptionnel. La carte géologique de cette région montre que le substrat de la plaine alluviale est constitué par la craie du Crétacé supérieur (Figure 1).

Elle abrite la plus grande et l'une des dernières forêts alluviales du bassin parisien ainsi qu'un ensemble de prairies humides tout à fait remarquables d'un point de vue écologique. Bien qu'étant un site protégé, elle concilie biodiversité et activités humaines. Les activités économiques telles que les extractions de granulats, l'agriculture et la sylviculture, représentent une part importante des ressources du territoire. La plaine de la Bassée constitue depuis 1950 la zone la plus importante d'exploitation de carrières d'Île-de-France. Les activités de chasse et de pêche jouent également un rôle très important dans l'économie et la sociologie du territoire.

Grâce à la puissante nappe alluviale qui accompagne la Seine sur ce secteur, la Bassée présente un intérêt régional majeur pour l'alimentation en eau potable des populations environnantes, voire de l'agglomération parisienne (Bel, 2015). La partie amont de la vallée, largement inondable, joue un rôle de

tampon pour les crues de la Seine dont elle atténue les effets à l'aval. Le secteur amont du site a relativement bien conservé son rôle dans la dynamique des crues de la Seine alors que la partie aval a partiellement perdu ce rôle et présente des milieux naturels plus perturbés.

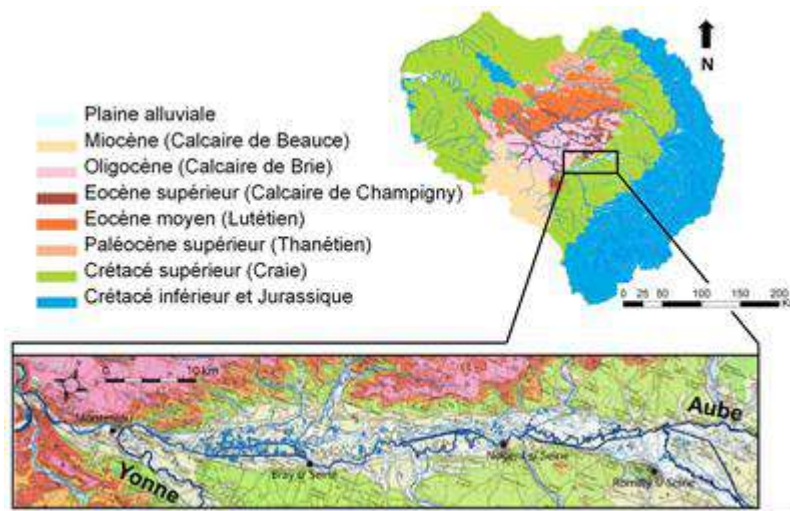


Figure 1. Localisation de la plaine alluviale de la Bassée et carte géologique (Labarthe, 2016; Labarthe and Flipo, 2016).

La vallée de la Bassée présente ainsi de multiples intérêts et usages différents : réserve d'eau souterraine, gisement de matériaux alluvionnaires, zone naturelle de grand intérêt écologique, zone récréative, voie navigable... Cette vallée, connue pour ses richesses écologiques et ses ressources naturelles, est ainsi au centre d'enjeux politico-économiques et environnementaux.

Pour toutes ces raisons, la Bassée est un site qui a été étudié depuis longtemps dans le cadre du PIREN-Seine et qui constitue un territoire à enjeux dont le fonctionnement hydro-biogéochimique reste largement méconnu (Baratelli et al. 2017).

Labarthe et Flipo (2016) ont proposé une première approche par modélisation numérique du fonctionnement hydrologique de ce système mettant en avant une dynamique complexe d'échanges hydriques entre la rivière et sa nappe alluviale d'accompagnement mais aussi entre la nappe alluviale et l'aquifère régional de la craie. Un système de suivi de ces échanges hydriques a été mis en place depuis 2015 afin de préciser cette dynamique et de mieux cerner le fonctionnement hydrologique du système. Une première campagne multi-traceurs, incluant la mesure des paramètres biogéochimiques, a été organisée en mars 2017. Elle a permis de préciser ce fonctionnement global en période de hautes eaux, juste avant l'occurrence d'un pic de crue en mars 2017 (Baratelli et al. 2017). Une deuxième campagne multi-traceurs a été réalisée en basses eaux en novembre 2017 (Flipo et al. 2019).

Ce rapport présente les résultats ayant trait à la caractérisation de la MOD pour les deux campagnes de mesure des paramètres biogéochimiques organisées en périodes de crue et de basses eaux.

1. Méthodologie

1.1. Echantillonnage

Les deux campagnes de prélèvement dans la plaine de la Bassée ont été réalisées en hautes eaux en mars 2017 et basses eaux en novembre 2017 en échantillonnant les eaux souterraines et les eaux de surface au niveau des stations MOLONARI.

Treize stations MOLONARI (MONitoring LOCAL des échanges NAppe-Rivière) ont été installées en 2015 dans la plaine alluviale de la Bassée (Mouhri et al., 2014). Parmi ces stations (Figure), cinq se trouvent sur la Seine (T1S1, T3S1, T5S1, T6S3, T8S1), une sur l'Aube (T4A1), une sur l'Yonne (T7Y4) et trois ont été installées sur des gravières (T6G2, T6G4, T7G3).

Au niveau des points T1S1, T3S1, T4A1, T5S1, T6S3 et T8S1 (Figure 3), les stations MOLONARI mesurent la pression et la température dans la rivière, dans sa nappe alluviale d'accompagnement et dans l'aquifère de la craie sous-jacent afin d'évaluer les échanges d'eau entre eaux de surface et eaux souterraines. Plus précisément, chaque station est constituée par un triplet de dispositifs : un piézomètre dans les alluvions, un piézomètre dans l'aquifère sous-jacent de la craie et une conduite coudée reliant la berge à l'eau de la rivière (Figure 3). A l'échelle de la plaine, un triplet correspond ainsi à un point d'échantillonnage vertical de la pression et de la température. Dans les points T6V1, T6B5, T6G4, T7Y4 et T7G3 (Figure 2) la station est constituée par un doublet : un dispositif dans les alluvions et un dans la rivière ou gravière. Pour certaines stations (T6G2, T6V1, T6G4, T7Y4 et T7G3), le dispositif « rivière » est constitué plus simplement par un tube posé directement dans l'eau. C'est le cas des gravières et de certains cours d'eau pour lesquels l'accès direct est possible. Chaque dispositif est muni d'un capteur pour la mesure de la pression et de la température de l'eau en continu avec un pas de temps de 15 minutes.

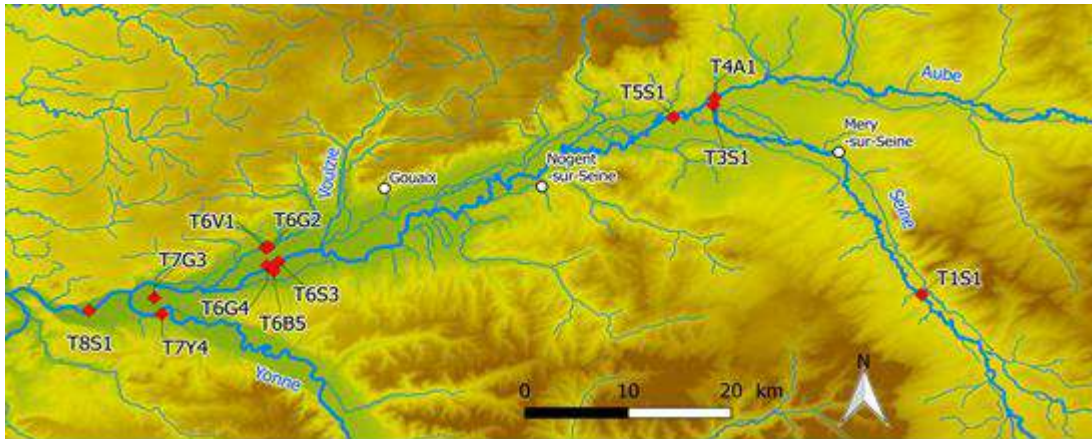


Figure 2. Localisation des stations MOLONARI dans la Bassée (Baratelli et al. 2017).

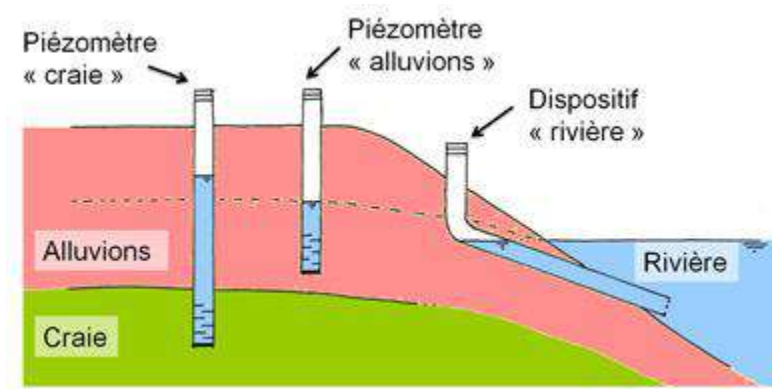


Figure 3. Schéma d'une station MOLONARI (Baratelli et al. 2017).

La campagne en période de crue s'est déroulée sur trois jours, entre les 15 et 17 mars 2017. La chronique de débit à la station de Bazoches-lès-Bray, en aval de la Bassée, montre que la campagne a eu lieu seulement quelques heures avant le passage du pic de crue (Figure 4). Le pic de $163 \text{ m}^3/\text{s}$ a été atteint les 18 et 19 mars 2017. Cette condition hydrologique rend l'analyse des données particulièrement compliquée du fait de cet état très transitoire. La campagne en basses eaux s'est déroulée du 22 au 24 novembre 2017. La chronique de débit à la station de Bazoches-lès-Bray, en aval de la Bassée, montre que la campagne a eu lieu à la toute fin de l'étiage avec un débit à Bazoches d'environ $50 \text{ m}^3/\text{s}$.

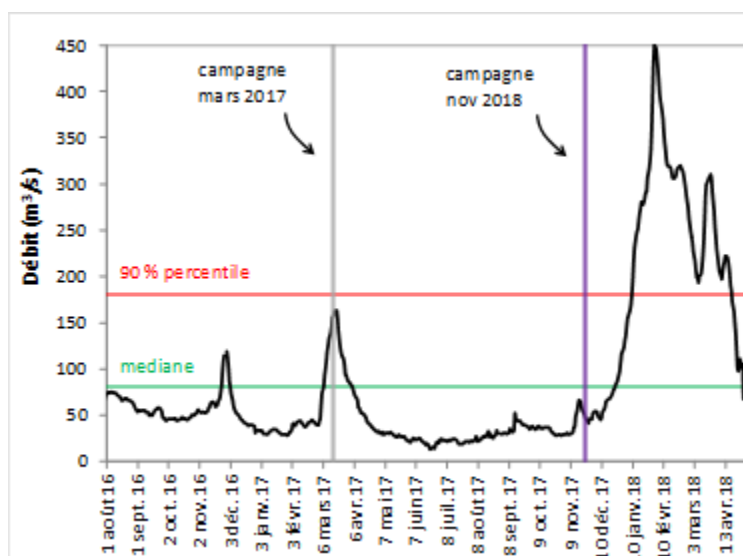


Figure 4. Débit à la station de Bazoches-lès-Bray. La médiane et le 90% percentile, calculés sur la période 1999-2017, sont montrés (<http://www.hydro.eaufrance.fr>). La période de la campagne de mars est soulignée en gris et celle de novembre en violet..

1.2. Paramètres biogéochimiques mesurés

Lors des campagnes de mars et novembre 2017, des échantillons d'eau ont été prélevés dans chaque point de mesure et dans chaque compartiment (craie, alluvions, rivière ou gravière) afin de mesurer les différents paramètres biogéochimiques. En total, 31 échantillons ont été prélevés en mars 2017 (12 dans les alluvions, 7 dans la craie, 9 dans des rivières et 3 dans des gravières) et 29 en novembre (11 dans les alluvions, 7 dans la craie, 9 dans des rivières et 2 dans des gravières), le site T6G4 n'ayant pas pu être échantillonné lors de la campagne de basses eaux. Pour chaque échantillon, les paramètres suivants ont été mesurés directement sur le terrain :

- Conductivité
- Concentration en oxygène dissous
- pH

Les paramètres suivants ont été mesurés en laboratoire après la campagne :

- Concentration en carbone organique dissous (analyse réalisée au laboratoire LEESU de l'Université Paris-Est)
- Indices de qualité de la matière organique (analyse des propriétés optiques réalisée au laboratoire EPOC de l'Université de Bordeaux)

Les concentrations des ions majeurs et rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ ont également été mesurés (Flipo et al., 2019) mais ne sont pas présentés dans ce chapitre.

La matière organique dissoute/colloïdale (MOD) a été caractérisée d'un point de vue quantitatif par la mesure des teneurs en carbone organique dissous (COD).

La teneur en COD comme seul paramètre ne permet cependant pas de rendre compte du type de MOD présente, de son rôle environnemental et des multiples transformations qu'elle peut subir dans les milieux aquatiques.

Parmi les outils de caractérisation de la MOD, les techniques de spectroscopie optique, rapides, sensibles et non-invasives, ont été largement utilisées depuis de nombreuses années : spectrophotométrie (Hayase and Shinozuka, 1995 ; Helms et al., 2008 ; Stubbins et al., 2012) et spectrofluorimétrie notamment (Coble 1996 ; De Souza Sierra et al., 1994 ; Ejarque et al., 2017 ; Harjung et al., 2018 ; Huguet et al., 2009 ; Mopper and Schultz, 1993 ; Parlanti et al., 2000).

L'investigation des sources et stades d'évolution/dégradation de la MOD a ainsi été réalisée par l'étude de ses propriétés optiques (absorbance UV-Visible et fluorescence 3D).

Les échantillons ont été filtrés, immédiatement après le prélèvement, à travers des filtres en fibre de verre (Whatman, GF/F, 0.70µm) préalablement pyrolysés à 450°C.

1.2.1. Concentration en carbone organique dissous

Les mesures des teneurs en carbone organique dissous ont été réalisées par oxydation thermique dans un four à 680°C en présence d'un catalyseur. L'appareil est étalonné à l'aide de gammes d'étalonnage réalisées à partir d'une solution standard de phtalate de potassium diluée à différentes concentrations. Pour chaque échantillon le résultat donné est la moyenne d'au moins trois mesures satisfaisantes en termes d'écart type et de coefficient de variation.

1.2.2. Absorbance de la MOD

La fraction de la MOD qui absorbe à la fois dans les ultraviolets et le visible est appelée matière organique colorée ou chromophorique. La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour la détermination rapide des propriétés générales de la MOD.

Les spectres d'absorbance ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco V-560.

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés de la MODC à partir des spectres d'absorbance (enregistrés entre les longueurs d'onde de 200 et 800 nm), différents indices tels que le SUVA ou les pentes spectrales ont été développés et appliqués à l'étude de la MOD en milieu aquatique.

L'absorbance à 254nm normalisée par la concentration en COD, appelée SUVA (Specific UV Absorbance), est corrélée avec le pourcentage d'aromaticité de la MOD (Weishaar et al., 2003). Le SUVA est donc considéré comme un indicateur de l'aromaticité, de la réactivité et du caractère hydrophobe ou hydrophile de la MOD en milieu aquatique. Quand sa valeur est haute (> 4) la MOD est dite hydrophobe avec un caractère aromatique fort alors que quand elle est faible (< 3) la MOD est dite hydrophile (Matilainen et al., 2011).

Le rapport des pentes spectrales (SR) est calculé comme le rapport de la pente du spectre d'absorbance pour les courtes longueurs d'onde (S275-295nm) sur la pente spectrale de plus grandes longueurs d'onde (S350-400nm). Le rapport SR est négativement corrélé avec la taille de la MOD, quand SR augmente le poids moléculaire diminue (Helms et al., 2008).

1.2.3. Fluorescence 3D de la MOD

Une partie de la MOD chromophorique présente des propriétés de fluorescence qui permettent d'obtenir des informations sur sa structure et ses propriétés générales. La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessité de concentration ou d'extraction. La fluorescence tridimensionnelle (ou matrices d'excitation-émission (EEM) de fluorescence) est généralement utilisée pour caractériser la MOD et étudier sa dynamique dans les environnements aquatiques (Carstea et al., 2010 ; Ejarque et al., 2017 ; Huguet et al., 2009 ; Jaffé et al., 2004 ; Tzortziou et al., 2015).

Les spectres EEM (Figure 5) mettent en évidence les différents fluorophores (Tableau 2) constituant la MOD et donnent des informations sur sa source, sa composition chimique, son état de dégradation et sa réactivité (Ejarque et al., 2017 ; Fellman et al., 2010 ; McKnight et al., 2001 ; Parlanti et al., 2000).

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin-Yvon. Les données semi-quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité (proportionnelle à la concentration des fluorophores) et la position des maxima de fluorescence qui varient en fonction de la nature et de l'origine des échantillons et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'ils contiennent (type de bande = type de matériel organique fluorescent) (Tableau 2). Des indices de fluorescence (HIX, BIX, FI, les rapports d'intensités des bandes de fluorescence α'/α , β/α et γ/α) sont généralement déterminés afin d'estimer les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente. Les intensités de fluorescence sont en unités Raman (normalisation des intensités mesurées par l'aire de la bande Raman de l'eau pour une excitation à 350 nm).

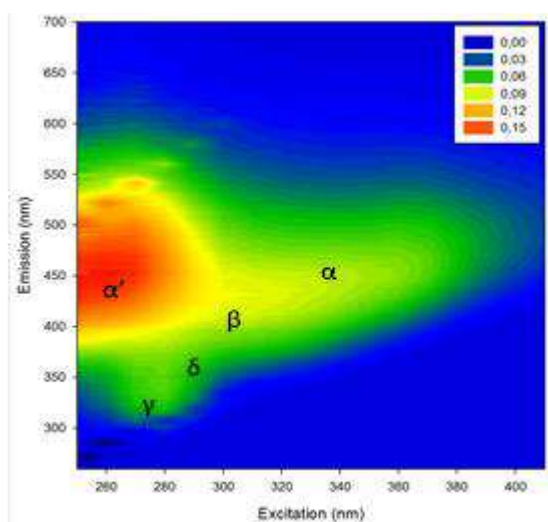


Figure 5. Projection dans le plan d'une matrice EEM d'un échantillon d'eau naturelle. Les lettres représentent les principales bandes de fluorescences spécifiques identifiées.

Tableau 2. Principales bandes de fluorescence de la MOD citées dans la littérature pour décrire les eaux naturelles (Parlanti et al., 2000 ; Stedmon et al., 2003).

Nom des fluorophores	Type de fluorophores	Origine	Longueurs d'ondes d'excitation (nm)	Longueurs d'ondes d'émission (nm)
α'	Matériel mature aromatique/hydrophobe + matériel plus récent	allochtone / autochtone	230-260	380-480
α	Matériel mature aromatique/hydrophobe	allochtone / autochtone	330-370	420-480
β	Matériel biologique et origine microbienne / matériel récent	allochtone / autochtone	310-320	360-410
γ	Protéines et activité bactérienne	autochtone	270-280	300-350
δ	Protéines et composés phénoliques	autochtone	280-300	320-380

L'indice d'Humification HIX (Zsolnay et al., 1999) a été développé pour estimer le degré de maturation de la MOD en se basant sur le fait que le maximum d'émission de fluorescence pour une longueur d'onde d'excitation de 254nm se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'aromaticité et donc le degré de maturation augmente. De fortes valeurs de HIX (>15) indiquent donc la présence d'un matériel organique mature/aromatique dans les eaux. Les valeurs de HIX diminuent pour des composés présentant un degré d'aromaticité moindre et des masses moléculaires plus faibles.

Un indice d'activité biologique (BIX) a été développé afin de caractériser la production autochtone de MOD en milieu aquatique (Vacher, 2004 ; Hugué et al., 2009). Il correspond au rapport des intensités d'émission de fluorescence à 380nm et à 430nm pour une longueur d'excitation de 310nm et permet d'estimer la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu (une valeur supérieure à 0.8 indique une MOD produite récemment et d'origine autochtone et plus cette valeur se rapproche de 0,5 plus la part de matériel frais est faible).

L'indice FI (rapport des intensités d'émission de fluorescence à 450nm et à 500nm pour une longueur d'excitation de 370nm) permet d'identifier la contribution relative de MOD terrestre (FI = 1,3) ou aquatique/microbienne (FI = 1,9) (Mc Knight et al., 2001 ; Cory et al., 2010).

Les rapports d'intensités des bandes de fluorescence α'/α , β/α et γ/α correspondent au rapport des intensités des fluorophores caractéristiques d'un matériel fraîchement produit dans le milieu (α' , β et γ) sur l'intensité du fluorophore α considéré comme étant le plus mature et réfractaire.

Dans un spectre de fluorescence 3D de MOD, les pics se superposent et ont des influences les uns sur les autres. Afin d'extraire plus d'informations de ces spectres, une méthode numérique de traitement des

spectres a été développée et permet une séparation mathématique des différentes contributions spectrales. Cette approche statistique de modélisation nommée PARAFAC (PARAllel FACTors analysis) est devenue incontournable pour traiter les spectres tridimensionnels de MOD en milieux naturels (Stedmon et al., 2003, 2008 ; Chen et al., 2013 ; Osburn et al., 2016). Elle nécessite cependant un jeu de données suffisant (>20-30 échantillons environ) pour pouvoir être appliquée.

2. Résultats

2.1. Absorbance de la MOD

La Figure 6 montre les variations de l'indice d'absorbance UV spécifique (SUVA) pour les différents échantillons de mars (Figure 6A) et novembre (Figure 6B) 2017. Les valeurs de SUVA observées pour l'ensemble des échantillons sont relativement faibles, majoritairement inférieures à 3. Nous pouvons observer sur la Figure 6A une aromaticité plus forte dans les eaux de surface de rivières de mars 2017 (à l'exception de l'échantillon prélevé dans un bras mort de la Seine (T6B5) qui présente la plus faible valeur de l'indice). Ces valeurs ne sont cependant pas très élevées (SUVA >4 pour du matériel à fort caractère aromatique et hydrophobe). Pour le reste des échantillons de mars 2017 les valeurs de SUVA sont inférieures à 3 à l'exception de l'eau de surface de la gravière T6G4 présentant un indice de valeur équivalente à celles des eaux de surface des autres rivières et traduisant le caractère hydrophobe de la MOD. Les faibles valeurs de l'indice SUVA observées (pour la plupart <2.5) traduisent le caractère hydrophile et peu aromatique de la MOD dans ces échantillons de mars 2017. Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les eaux de surface des gravières T6G2, T7G3 et de l'échantillon T6B5 ainsi que pour la craie de l'échantillon de Seine T8S1.

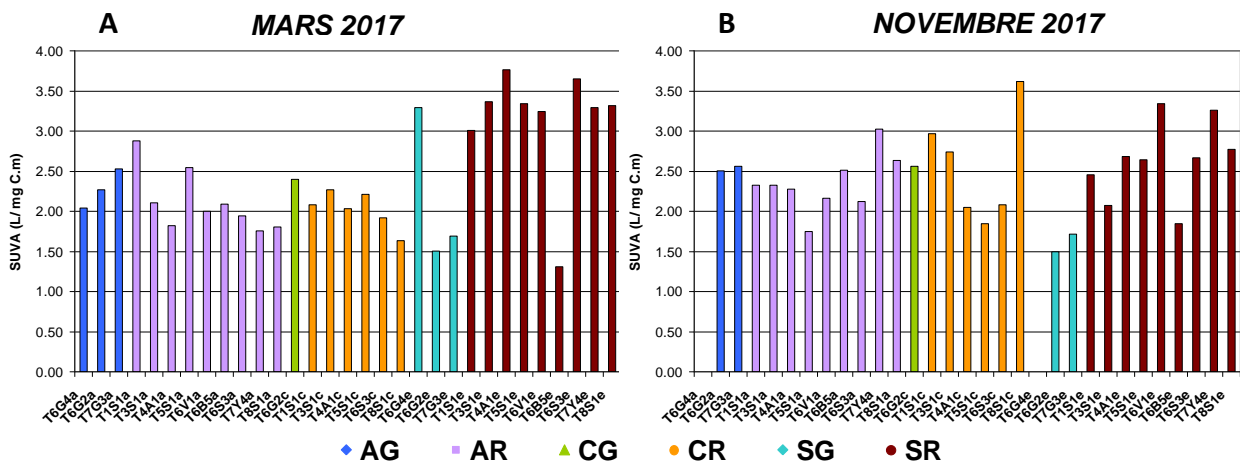


Figure 6. Variations de l'indice SUVA ($L \cdot m^{-1} \cdot mg^{-1} C$) calculé pour une absorbance de 254 nm pour les échantillons (A) de mars 2017 et (B) de novembre 2017. AG : alluvion des gravières – AR : alluvion des rivières – CG : craie des gravières – CR : craie des rivières – SG : eau de surface des gravières – SR : eau de surface des rivières.

Les échantillons de novembre 2017 (Figure 6B) présentent des valeurs de SUVA plus homogènes entre les différents compartiments et globalement relativement faibles également puisque principalement inférieures à 3, ce qui correspond à une MOD plutôt hydrophile et peu aromatique. On peut noter une diminution de cet indice pour les eaux de surface de la Seine en novembre par rapport à mars. On observe par contre une légère augmentation pour les eaux des alluvions des points rivières ainsi que pour les eaux de la craie de trois sites de la Seine (T1S1, T3S1 et T8S1) traduisant un caractère plus aromatique de la MOD en période de basses eaux pour ces échantillons.

Sur la Figure 7 sont présentées les variations du rapport de pentes spectrales SR et du pourcentage d'aromaticité pour les différents échantillons de mars (Figure 7A) et novembre (Figure 7B) 2017.

Les tendances observées pour le pourcentage d'aromaticité sont cohérentes avec les variations décrites ci-dessus pour l'indice SUVA avec les plus fortes valeurs en crue pour les eaux de surface de rivières (sauf T6B5) et l'eau de surface de la gravière T6G4 (Figure 7A) ainsi que pour l'échantillon prélevé dans la craie pour le site T8S1 (Figure 6B). Ce dernier échantillon est également caractérisé par une très

faible valeur de S_R correspondant à un haut poids moléculaire des molécules. De très faibles valeurs de S_R , traduisant de hauts poids moléculaires, sont également observées pour mars et novembre pour les échantillons de craie de T1S1 et de la gravière T6G2 ainsi que pour les alluvions des sites T7G3 (gravière) et T6V1 (rivière). Les plus faibles poids moléculaires (fortes valeurs de S_R) sont observées pour les eaux de surface des gravières T6G4 et T7G3 en crue (Figure 7A) et T6G2 et T7G3 en basses eaux (Figure 7B). Pour les eaux de surface de rivières c'est l'échantillon T6B5 qui présente les plus faibles taux d'aromaticité et poids moléculaires. Pour les eaux de surface des rivières les plus hauts poids moléculaires sont observés en période de crue ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus pour les échantillons de la campagne de février 2013 (PIREN-Seine phase VI) en période de crue également (Nguyen, 2014).

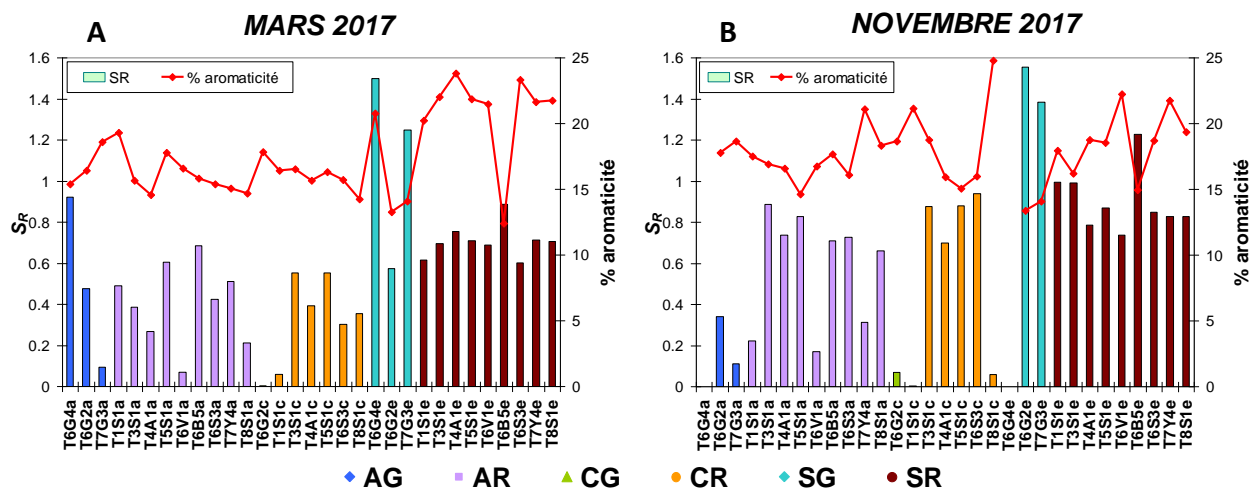


Figure 7. Variations du rapport de pentes spectrales S_R (histogramme) et du pourcentage d'aromaticité calculé pour une absorbance de 280 nm (courbe rouge) pour les échantillons (A) de mars 2017 et (B) de novembre 2017. AG : alluvion des gravières – AR : alluvion des rivières – CG : craie des gravières – CR : craie des rivières – SG : eau de surface des gravières – SR : eau de surface des rivières.

La Figure 8 montre, pour les sites de la Seine, de l'Aube et de l'Yonne, les variations du rapport de pentes spectrales S_R en fonction de l'indice SUVA pour les échantillons prélevés en crue (Figure 8A) et en basses eaux (Figure 8B). Pour une meilleure lisibilité de la figure, les stations MOLONARI de la Seine sont indiquées avec des noms simplifiés, comme indiqué dans le Tableau 3.

Tableau 3. Noms simplifiés pour les stations MOLONARI de la Seine.

Station MOLONARI	Nom simplifié
T1S1	S1
T3S1	S3
T5S1	S5
T6S3	S6
T8S1	S8

Pour les échantillons prélevés en mars 2017 (Figure 8A) les eaux de surface présentent les valeurs de SUVA les plus élevées et donc un caractère aromatique plus prononcé des molécules en lien avec les plus fortes valeurs de SR et donc les plus faibles poids moléculaires. Il est intéressant de souligner que, contrairement aux idées reçues, les plus fortes tailles moléculaires ne sont pas observées pour le matériel plus mature/aromatique des eaux de surface mais pour les eaux souterraines qui présentent des valeurs de SUVA plus faibles caractéristiques d'une MOD hydrophile et peu aromatique. La Figure 8B montre qu'en période de basses eaux les valeurs de SR sont globalement plus élevées ce qui traduit la présence de MOD de plus petite taille sans réelle distinction des eaux de surface et des eaux souterraines. Les échantillons de craie de T1S1 et T8S1 sont caractérisés quant à eux par les plus hauts poids moléculaires ainsi que les échantillons des alluvions de l'Yonne et de T1S1.

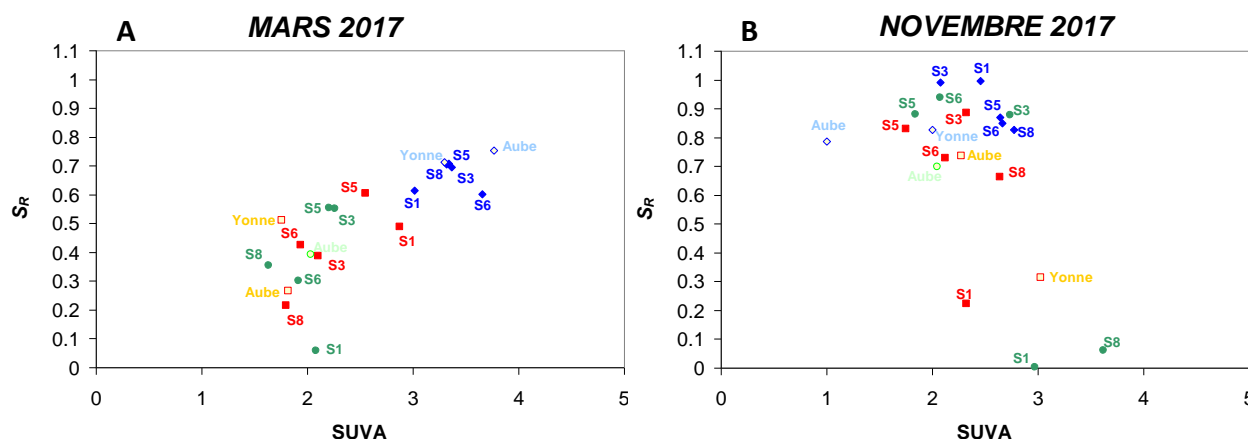


Figure 8. Variation de S_R en fonction du SUVA ($L.m^{-1}.mg^{-1}.C$) calculé pour une absorbance de 254 nm pour les échantillons de la Seine, de l'Aube et de l'Yonne (A) de mars 2017 et (B) de novembre 2017.

■ : alluvion - ● : craie - ◆ : eau de surface - symboles vides pour l'Aube et l'Yonne

2.2. Fluorescence 3D de la MOD

2.2.1. Décomposition PARAFAC

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ensemble des échantillons des campagnes de mars et novembre 2017 ont été traitées par PARAFAC.

Un modèle à 6 composants (Figure 9) a ainsi pu être déterminé et validé, expliquant 99,6 % de la variabilité de l'ensemble du jeu de données (60 échantillons). Les 6 composants ont été comparés à la base de données « OpenFluor database » (<http://www.openfluor.org/>) (Murphy et al., 2013).

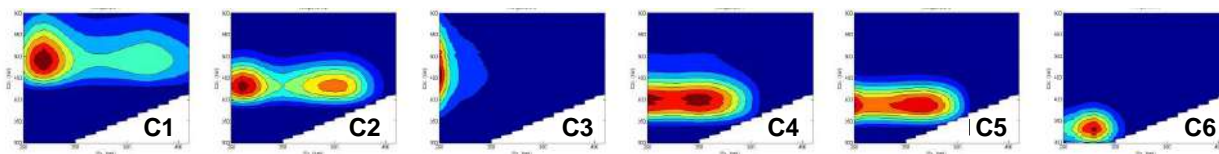


Figure 9. Matrices EEM des 6 composants déterminés par PARAFAC.

Les deux premiers composants (C1 et C2), qui contribuent à la fluorescence des bandes α' et α , correspondent à du matériel d'origine majoritairement terrigène communément trouvés dans des eaux douces et généralement associés à des masses moléculaires élevées et du matériel aromatique d'origine terrestre (Murphy et al., 2014 ; Stedmon and Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2013).

Le troisième composant (C3) contribue à la bande de fluorescence α' et a déjà été détecté dans des environnements continentaux et côtiers et attribué à du matériel d'origine terrigène et/ou dégradé photochimiquement (Cawley et al., 2012 ; Stedmon and Markager, 2005).

Le quatrième composant (C4) contribue à la fluorescence des bandes α' et α , et a déjà été détecté dans des environnements marins et lacustres et attribué à du matériel d'origine terrigène ou autochtone (Wünsch et al., 2017) mais également des eaux douces et/ou traitées (Shutova et al., 2014). Les différentes origines proposées pour ce composé pourraient éventuellement signifier la présence d'un matériel organique d'origine terrestre potentiellement dégradé ou en cours de dégradation.

Le cinquième et le sixième composants (C5 et C6) sont attribués à de la MOD de type protéique (C6 assimilable à γ) et/ou fraîchement produite dans le milieu d'origine microbienne ou bactérienne (Catalá et al., 2016 ; Fellman et al., 2008). C5 est assimilable à la bande β (Huguet et al., 2009 ; Murphy et al., 2014 ; Parlanti et al., 2000).

La Figure 10 donne la distribution de ces 6 composants pour chacun des échantillons. Nous observons une plus forte contribution des composants C5 et C6 liés à l'activité biologique dans le milieu pour les échantillons prélevés dans les alluvions et dans la craie en mars 2017. En période de basses eaux en novembre 2017, cette contribution autochtone augmente pour ces deux compartiments et est encore plus forte pour les eaux de surface.

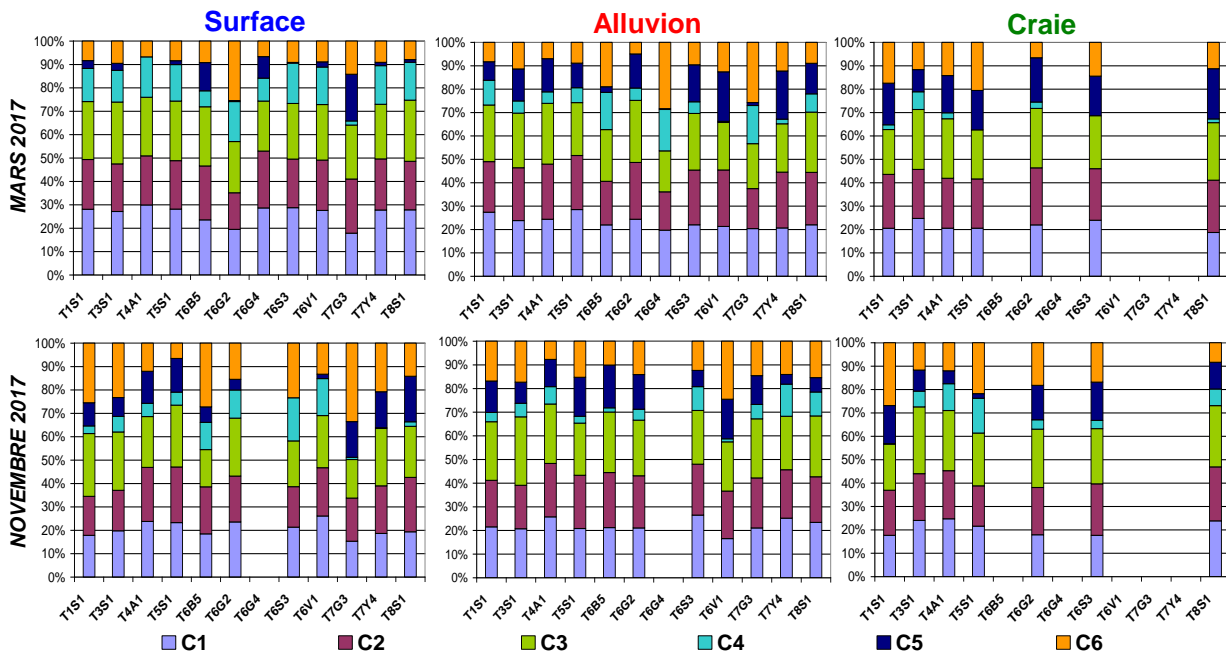


Figure 10. Distribution des 6 composants PARAFAC pour les échantillons prélevés : *en haut* en mars et *en bas* en novembre ; *à gauche* dans les eaux de surface, *au centre* dans les alluvions et *à droite* dans la craie.

La Figure 11 présente la comparaison des distributions des 6 composants déterminés par PARAFAC entre les différents compartiments (alluvion, craie et rivière) et les deux périodes hydrologiques pour chacun des sites de la Seine ainsi que pour ses affluents l'Aube et l'Yonne. Ces distributions varient nettement entre mars et novembre ce qui montre que les caractéristiques de la MOD diffèrent entre ces deux périodes avec une contribution des sources autochtones plus importantes en basses eaux.

L'examen de ces distributions entre les différents compartiments montre également des variations. Par exemple pour le site T1S1 en mars 2017 on observe une signature spectrale similaire entre l'eau de surface et celle des alluvions qui pourrait traduire une connexion entre ces deux compartiments, la composition de la MOD fluorescente étant très différente pour la craie à la même date. En novembre la composition dans la craie est proche de ce qui avait été observé en mars et cette signature est similaire également à celle des eaux de surface et des alluvions. Ces signatures spectrales semblables pour les 3 compartiments en basses eaux mettent en évidence des sources principalement autochtones de la MOD et/ou des processus d'utilisation similaires des composants d'origine terrestre dans les trois compartiments et/ou des connexions entre eux. Cette similarité entre les trois compartiments est également observée pour T3S1 et notamment en novembre.

Pour T6S3 nous observons des propriétés de la MOD comparables entre l'alluvion et la craie en mars ce qui pourrait montrer des échanges entre ces deux nappes ou des sources et/ou processus de production/dégradation de la MOD similaires. Les mêmes observations peuvent être faites pour T8S1 en mars et novembre.

La Figure 12 compare les intensités de fluorescence des composants C1 à C6 normalisés par la teneur en COD dans les trois compartiments (alluvion, craie et rivière) des échantillons de la Seine et de ses affluents l'Aube et l'Yonne. Cette représentation met en évidence les mêmes similitudes et différences décrites précédemment. Nous observons également, hormis pour T1S1, qu'en période de basses eaux la proportion de MOD fluorescente est plus importante dans les nappes souterraines que dans les eaux de surface (maximum dans la craie pour T3S1, T4A1, T5S1 et T8S1 et dans l'alluvion pour T6S3 et T7Y4).

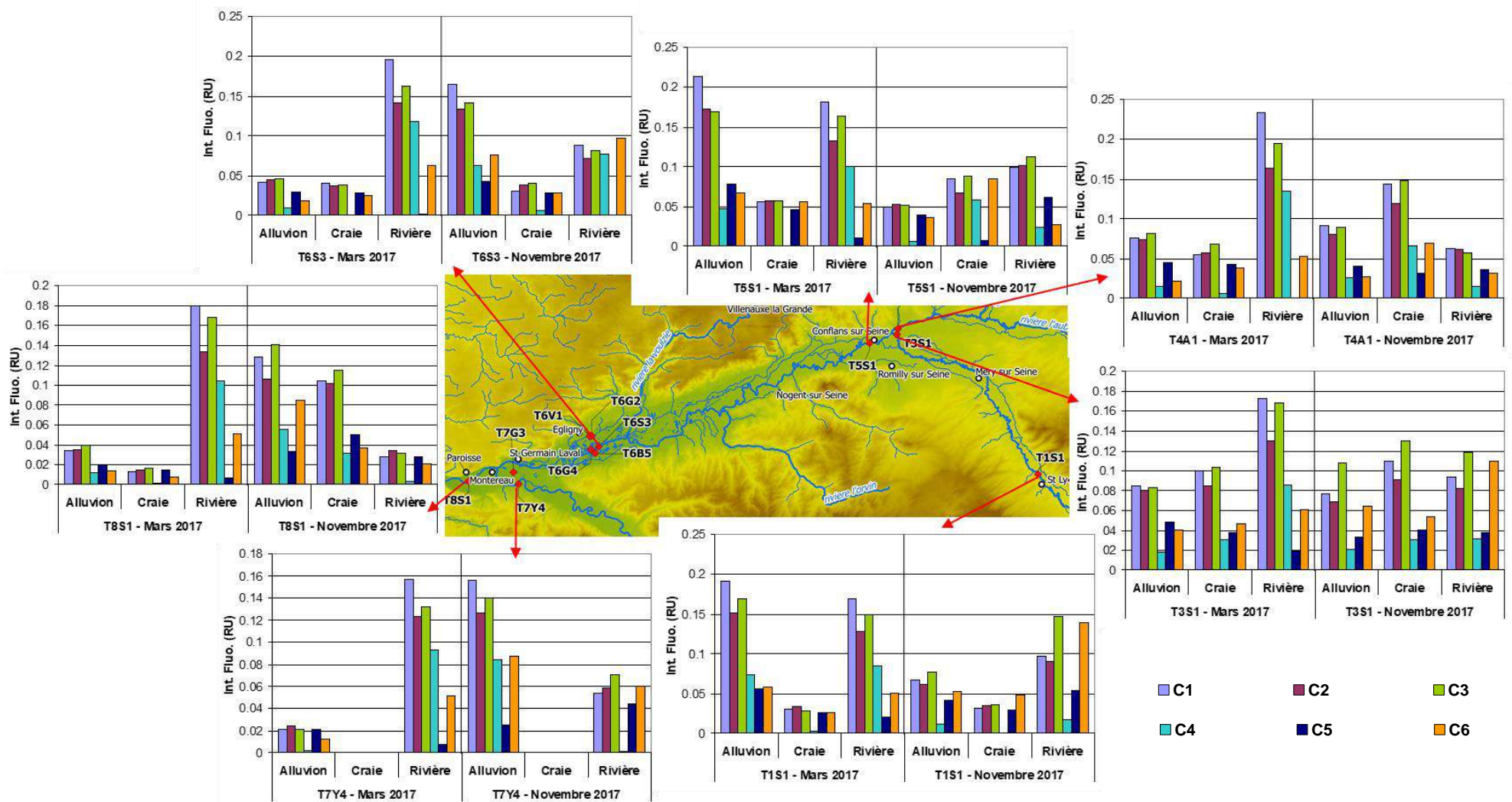


Figure 11. Distribution des 6 composants déterminés par PARAFAC dans les trois compartiments (alluvion, craie et rivière) des échantillons de la Seine et des affluents l'Aube (T4A1) et l'Yonne (T7Y4). Intensités de fluorescence en unités Raman

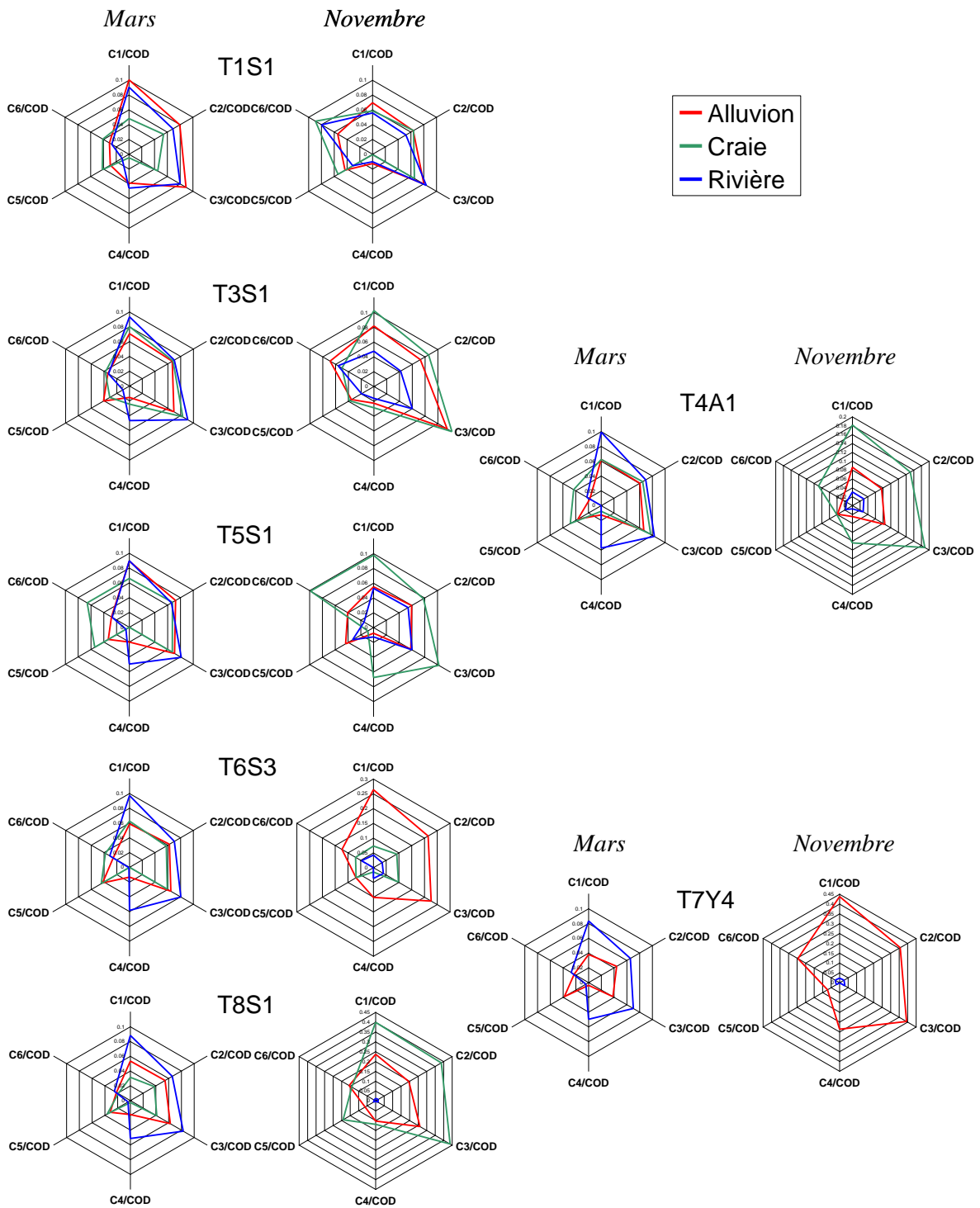


Figure 12. Distribution des 6 composants déterminés par PARAFAC et normalisés par la teneur en COD dans les trois compartiments (alluvion, craie et rivière) des échantillons de la Seine à gauche et de ses affluents à droite : l'Aube (T4A1) et l'Yonne (T7Y4).

2.2.2. Indices de fluorescence

La Figure 13 présente les variations de l'indice de production autochtone BIX en fonction de l'indice d'humification HIX et montre des caractéristiques de MOD contrastées entre les trois compartiments et entre les deux périodes hydrologiques.

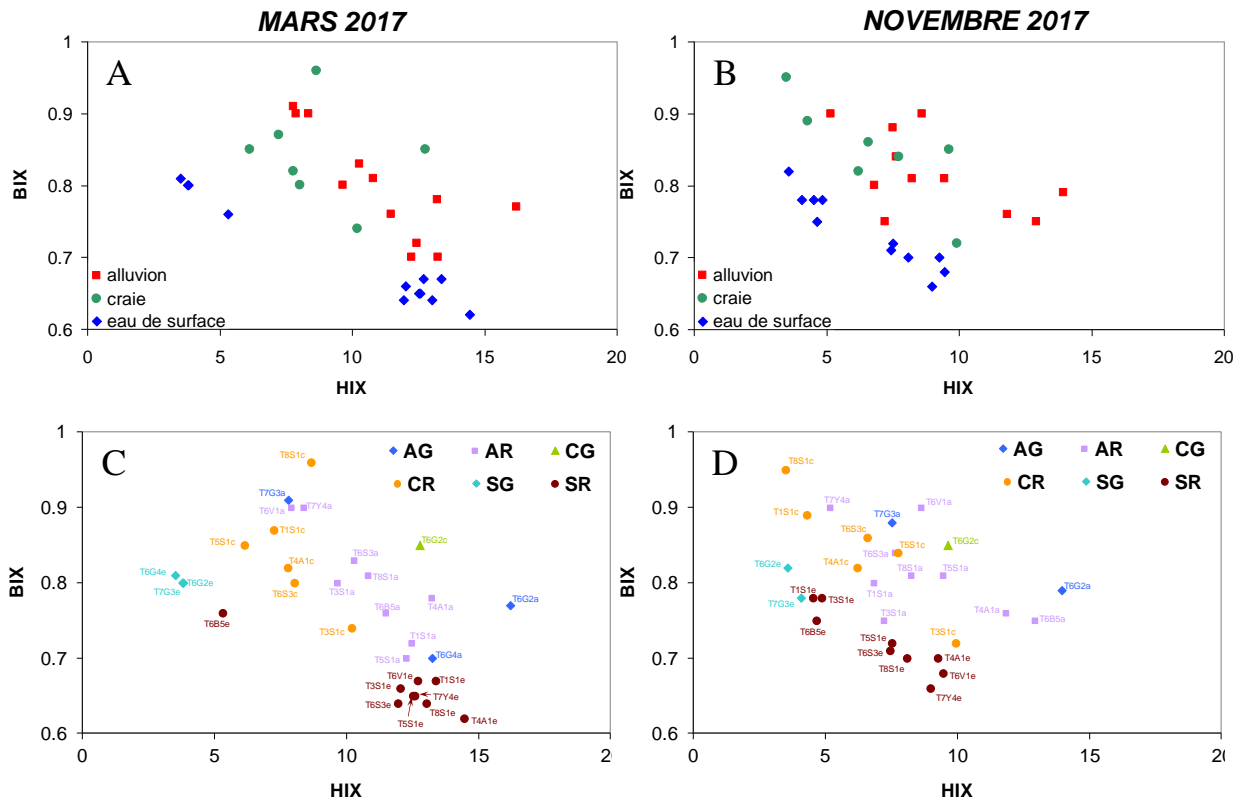


Figure 13. Variation de BIX en fonction de HIX pour les trois compartiments

■ : alluvion - ● : craie - ◆ : eau de surface (A) en mars 2017 et (B) en novembre 2017 et en différenciant les échantillons (C) en mars 2017 et (D) en novembre 2017.
 AG : alluvion des gravières – AR : alluvion des rivières – CG : craie des gravières – CR : craie des rivières – SG : eau de surface des gravières – SR : eau de surface des rivières

Nous observons en crue (Figure 13A et Figure 13C) des sources terrigènes majoritaires pour les eaux de surface de rivière, une forte activité biologique et de faibles apports terrestres dans la craie et un mélange des sources dans les alluvions. La matière organique est plus aromatique dans les rivières qu'en profondeur. Cela est probablement l'effet du ruissellement de surface pendant la montée de crue, qui apporte à la rivière une quantité importante de matière organique du sol, plus humifiée/mature. Les eaux de surface des gravières et du bras mort (T6B5) sont par contre caractérisées par une activité biologique moyenne et de très faibles valeurs de HIX (Figure 13C).

En situation de basses eaux (Figure 13B et Figure 13D) les caractéristiques des eaux de surface sont toujours distinctes de celles des eaux souterraines. Nous observons néanmoins une diminution de l'indice HIX et une augmentation de BIX en novembre par rapport à mars traduisant une MOD de sources terrigènes moindres et une activité biologique plus importante, ce qui est particulièrement marqué pour T1S1 et T3S1.

Nous n'observons pas de différences des caractéristiques de la MOD des eaux de surface des gravières et du bras mort entre mars et novembre (Figure 13C et Figure 13D). Les échantillons des eaux souterraines sont caractérisés par une activité biologique moyenne à forte (BIX >7 pour la craie et les alluvions) et de faibles apports terrigènes pour la craie (HIX < 10).

Les valeurs de HIX mesurées pour les eaux de surface, moyennement à faiblement élevées (<15 en crue et <10 en basses eaux), traduisent la présence plus ou moins importante de matériel organique mature et aromatique d'origine terrestre et sont cohérentes avec les valeurs de cet indice mesurées pour les échantillons des campagnes de 2012 (étiage) et 2013 (crue) dans la même zone géographique (PIREN-Seine phase VI) (Nguyen, 2014).

L'ensemble des échantillons de rivière sont globalement caractérisés par une activité biologique en moyenne relativement élevée (BIX>0.6 en crue et >0.7 en basses eaux) également du même ordre de grandeur que pour les eaux de surface étudiées dans la même zone géographique en 2012 et 2013 (PIREN-Seine phase VI) (Nguyen, 2014).

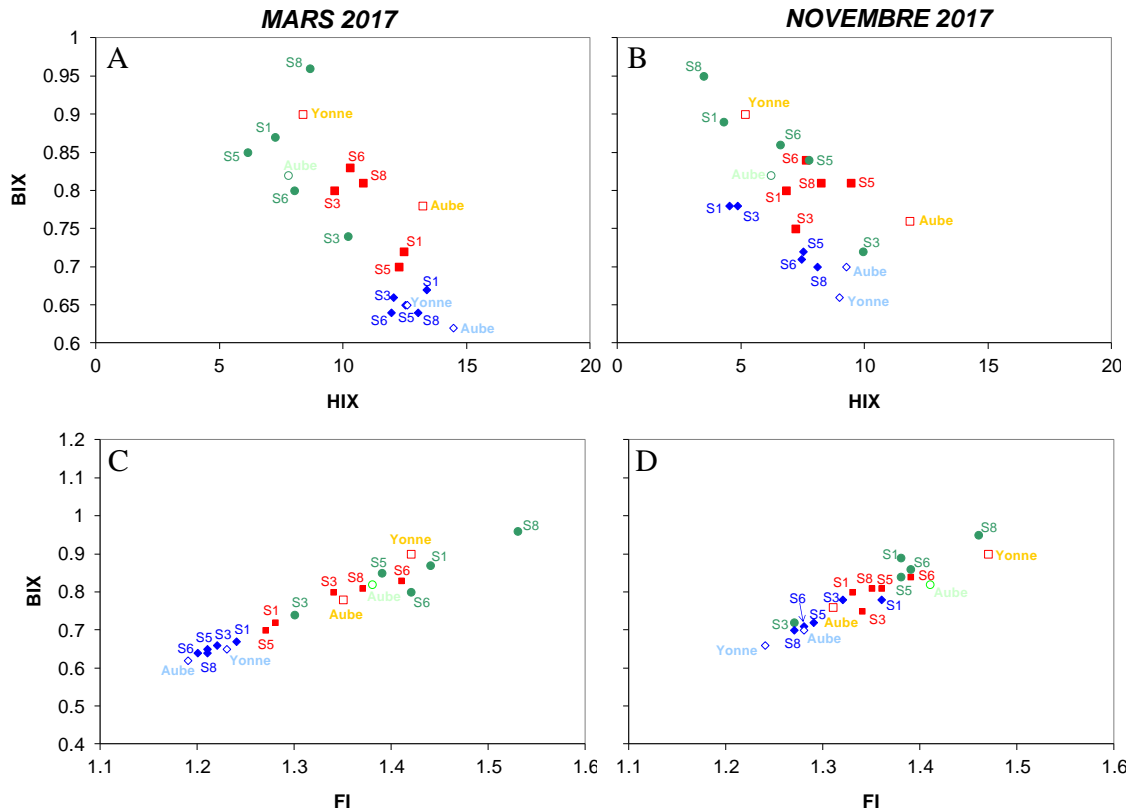


Figure 14. Variation de BIX en fonction de HIX (A) en mars et (B) en novembre 2017 et variation de BIX en fonction de FI (C) en mars et (D) en novembre 2017 pour les échantillons de la Seine (Tableau 2), de l'Aube et de l'Yonne

■ : alluvion - ● : craie - ◆ : eau de surface - symboles vides pour l'Aube et l'Yonne

La Figure 14 présente, pour les sites de la Seine, de l'Aube et de l'Yonne, les variations de BIX en fonction de HIX pour les échantillons prélevés en crue (Figure 14A) et en basses eaux (Figure 14B) ainsi que les variations de BIX en fonction de FI pour les échantillons prélevés en crue (Figure 14C) et en basses eaux (Figure 14D). Pour une meilleure lisibilité de la figure, les stations de la Seine sont à nouveau indiquées avec des noms simplifiés, comme indiqué dans le Tableau 3.

La Figure 14A montre en situation de crue des caractéristiques de MOD contrastées entre les trois compartiments : sources terrigènes majoritaires pour les eaux de rivière ; forte activité biologique et faibles apports terrestres dans la craie ; mélange des sources dans les alluvions. En basses eaux (Figure 14B) il n'y a pas de tendance nette et nous observons un mélange des sources généralisé à l'ensemble des échantillons.

L'indice BIX représenté en fonction de l'indice de fluorescence FI montre en mars (Figure 14C) la prédominance des sources microbiennes de la MOD (FI élevé) dans les eaux souterraines et notamment dans la craie, les eaux de rivières étant caractérisées pour une source terrestre (FI<1.3). En basses eaux nous

observons à nouveau un mélange des sources de MOD (Figure 14D) traduisant certainement des échanges entre les différents compartiments et/ou des processus similaires de transformation de la MOD.

2.3. Analyse en composantes principales des données optiques de la MOD

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sous R sur le jeu complet d'échantillons (60 individus) et sur un jeu de données restreint aux sites des rivières (Seine, Aube et Yonne) (40 individus) ne prenant donc pas en compte les échantillons des gravières et bras morts. Les variables sont les 6 composants déterminés par PARAFAC normalisés par la teneur en COD, les indices de fluorescence HIX, BIX et FI et les indices d'absorbance SUVA et S_R .

La Figure 15 montre les résultats de cette analyse pour le jeu complet de données. Les 2 premiers axes de l'ACP expriment 72,4% de l'inertie totale du jeu de données. C'est un pourcentage important, la variabilité expliquée par le premier plan est donc significative. La classification réalisée sur les individus (Figure 15C) fait apparaître 11 clusters (8 principaux).

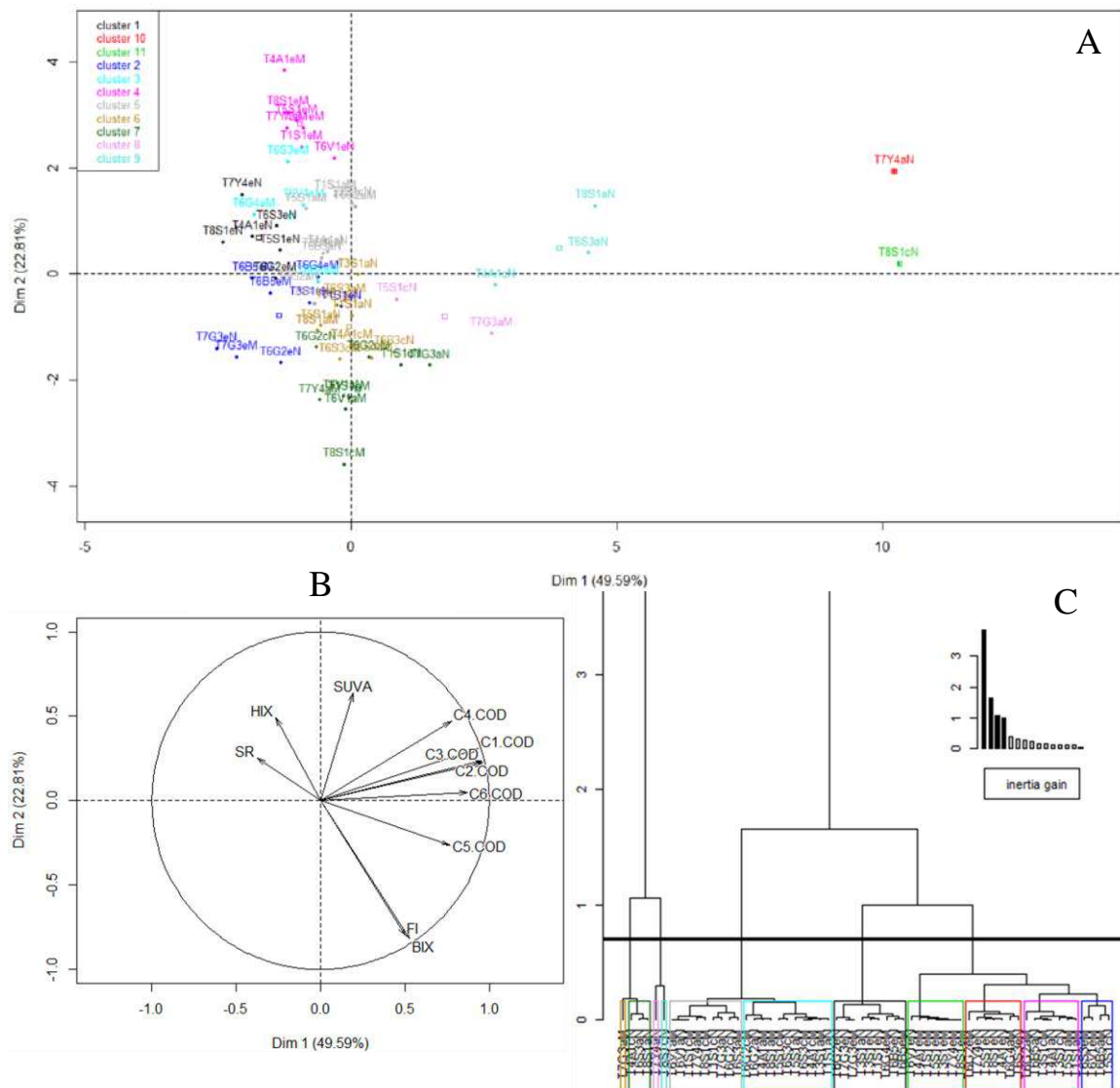


Figure 15. Analyse en composantes principales pour les 60 individus du jeu de données complet avec comme variables : C_i/COD ($i : 1$ à 6), HIX, BIX, FI, S_R et SUVA.

A) Graphe des individus ; B) Graphe des variables ; C) Classification hiérarchique.

Le cluster 4 (rose foncé sur la Figure 15A) réunit l'ensemble des eaux de surface des rivières de mars 2017 (cruie) à l'exception de S6 ainsi que l'échantillon de la Vieille Seine (T6V1) prélevé en novembre 2017. Ces échantillons sont caractérisés par la plus forte aromaticité. Les eaux de surface des rivières prélevées en novembre (étiage) sont principalement regroupées dans le cluster 1 (en noir sur la Figure 15A). Les eaux de

surface de S1 et S3 de novembre sont dans le cluster 2 associées aux eaux de surface des gravières T6G2 de novembre, T7G3 de mars et novembre, T6G4 de mars et au bras mort T6B5 de mars et novembre. Ces échantillons sont caractérisés par une plus forte activité biologique que pour les précédents. La similitude observée pour les alluvions et l'eau de surface pour S1 en novembre peut traduire une connexion entre ces deux compartiments.

Les échantillons des alluvions et craie de mars et novembre se répartissent ensuite dans les clusters 5, 6 et 7 (Figure 15A) pour les sites des rivières, gravières et bras mort, les 3 clusters se différenciant principalement par le caractère aromatique de la MOD et l'activité biologique. Pour la période de crue, une connexion possible apparaît pour l'Aube entre la craie et les alluvions (cluster 6).

Comme déjà mentionné précédemment nous observons très peu de différence pour les gravières et bras morts en fonction des conditions hydrologiques. Une similitude apparaît également en novembre entre la craie en S8 et les alluvions du site sur l'Yonne et pourrait traduire des échanges entre ces nappes. Cette association apparaît également pour ces deux mêmes compartiments échantillonnés pendant la période de crue en mars (cluster 7 en vert Figure 15A).

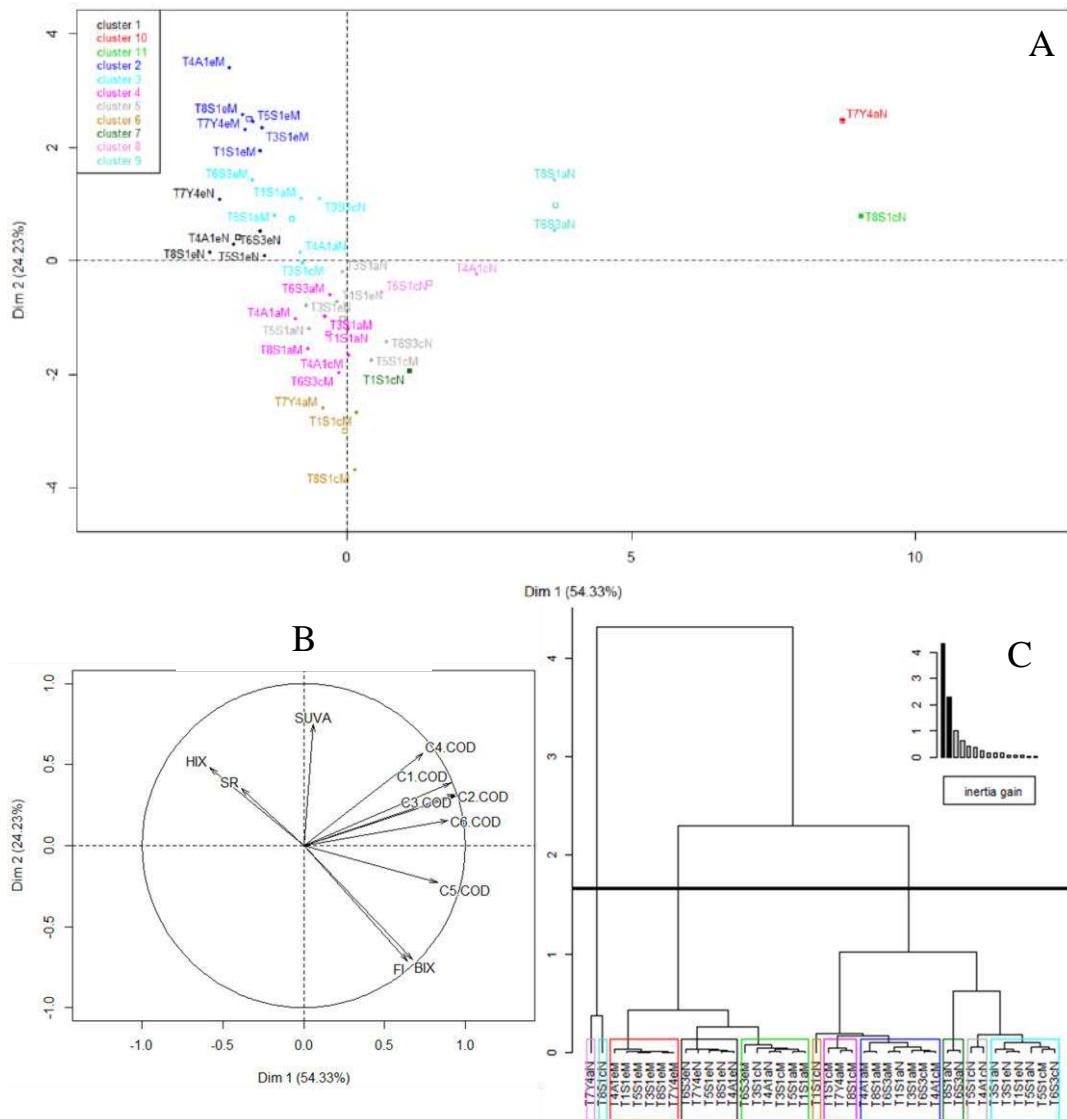


Figure 16. Analyse en composantes principales pour les 40 individus du jeu de données restreint aux échantillons de la Seine, de l'Aube et de l'Yonne avec comme variables : Ci/COD (i :1 à 6), HIX, BIX, FI, S_R et SUVA. A) Graphe des individus ; B) Graphe des variables ; C) Classification hiérarchique.

La Figure 16 montre les résultats de l'ACP réalisée uniquement pour les sites de la Seine, de l'Aube et de l'Yonne (40 individus). La variabilité expliquée par le premier plan est significative (78,56% de l'inertie totale du jeu de données). La classification réalisée sur les individus fait apparaître 11 clusters (Figure 16C).

Deux grands ensembles se distinguent. Le premier regroupe l'ensemble des eaux de surface avec :

- a. le cluster 2 (en bleu foncé sur la Figure 16A) pour les échantillons de mars 2017 (crue), à l'exception de S6 ;
- b. le cluster 1 (en noir sur la Figure 16A) avec les échantillons de novembre (étiage) à l'exception de S1 et S3 ;
- c. le cluster 3 (en bleu clair sur la Figure 16A) avec l'eau de surface de S6 du mois de mars associée aux échantillons des alluvions en S1 et S5 et de la craie en S3 prélevés en mars également ainsi qu'aux échantillons des alluvions de l'Aube et de la craie en S3 prélevés en novembre.

Les échantillons des nappes souterraines sont regroupés dans le second ensemble avec :

- a. le cluster 4 (en rose sur la Figure 16A) pour les échantillons de mars des alluvions de S3, S6, S8 et de l'Aube ainsi que de la craie pour l'Aube et S6 (une connexion craie – alluvion est probable pour ces deux sites en mars) ;
- b. le cluster 5 (en gris sur la Figure 16A) pour les échantillons des alluvions de S3 et S5 associés aux eaux de surface de S1 et S3 (connexion alluvions – rivière pour S3 notamment) en novembre ainsi que pour les échantillons de craie en novembre pour S6 et en mars pour S5 ;
- c. le cluster 6 (en jaune sur la Figure 16A) avec les échantillons de mars pour la craie en S1 et S8 et les alluvions de l'Yonne ;
- d. le cluster 8 (en rose pâle sur la Figure 16A) regroupant les échantillons de novembre pour la craie de l'Aube et de S5 ;
- e. le cluster 9 (en turquoise sur la Figure 16A) regroupant les échantillons de novembre pour les alluvions en S6 et S8 ;
- f. l'échantillon de craie de S1 en novembre (en vert foncé sur la Figure 16A).

Les échantillons pour la craie en S8 et les alluvions du site sur l'Yonne se singularisent à nouveau en novembre et sont associés également dans le cluster 6 pour les échantillons prélevés en mars suggérant la possibilité d'échanges entre ces nappes.

3. Conclusion

L'étude des propriétés optiques de la MOD a été réalisée pour l'ensemble des échantillons des eaux souterraines et des eaux de surface prélevés en hautes eaux (mars 2017) et basses eaux (novembre 2017) dans la plaine de la Bassée. Ces analyses ont montré des caractéristiques de MOD contrastées entre les trois compartiments (eaux de surface, craie et alluvions) et entre les deux périodes d'étude.

Les résultats obtenus pour les échantillons prélevés en période de crue ont montré en particulier des sources terrigènes majoritaires pour les eaux de rivière, une forte activité biologique et de faibles apports terrestres dans la craie ainsi qu'un mélange des sources pour les alluvions. En crue la matière organique est plus mature/aromatique dans les rivières qu'en profondeur et associée aux plus faibles poids moléculaires. Les eaux souterraines sont quant à elles caractérisées par les plus fortes tailles moléculaires et activité biologique.

En période de basses eaux la MOD est globalement de plus petite taille. Les caractéristiques de la MOD des eaux de surface sont toujours distinctes de celles des eaux souterraines mais les sources terrigènes sont moins marquées et l'activité biologique et donc les sources autochtones plus importantes.

Les caractéristiques de la MOD des eaux des gravières semblent peu impactées par les conditions hydrologiques.

Les propriétés optiques de la MOD varient nettement entre mars et novembre avec une contribution des sources autochtones plus importantes en basses eaux. Des similitudes de ces propriétés observées entre les différents compartiments suggèrent des connexions entre eux. C'est le cas pour S1 en mars entre l'eau de surface et les alluvions, S3 en novembre pour les 3 types d'eau, S8 en mars entre l'alluvion et la craie ou encore pour l'Aube entre la craie et les alluvions en mars et entre les alluvions et les eaux de surface en novembre.

En période de basses eaux la proportion de MOD fluorescente est globalement plus importante dans les nappes souterraines que dans les eaux de surface alors qu'en période de hautes eaux cette proportion est similaire pour les trois compartiments ou supérieure pour les eaux de surface.

Au vu de ces résultats, il semble pertinent de poursuivre ces analyses et de les renforcer par de nouvelles campagnes de prélèvements en situations contrastées. Il paraît en effet fondamental d'acquiescer plus de données dans différentes conditions hydrologiques et/ou saisonnières pour compléter et valider les résultats déjà obtenus. Il serait également intéressant de pouvoir caractériser en parallèle la MOD des eaux porales des sols environnants, voire la matière organique des sols, pour pouvoir mieux appréhender les différentes sources et transferts vers les eaux de surface et souterraines.

Bibliographie

- Baratelli, F., Parlanti, P., Varrault, G., Sourzac, M., Mouchel, J.M., Saad, M., Jost, A., Guillon, S., Rivière, A., Flipo, N., 2017. Caractérisation hydro-géochimique de la plaine de la Bassée en période de crue. Rapport d'activité PIREN-Seine
- Bel, A., 2015. Projet NappStrat SN : cartographie des ressources en eau stratégiques du bassin Seine-Normandie. Bureau de Recherche Géologique et Minière.
- Benner, R., Biddanda, B., 1998. Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: Effects on bacterial growth. *Limnol. Oceanogr.* 43, 1373–1378.
- Carstea, E.M., Baker, A., Bierzoza, M., Reynolds, D., 2010. Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Res.* 44, 5356–5366.
- Catalá, T.S., Álvarez-Salgado, X.A., Otero, J., Iuculano, F., Companys, B., Horstkotte, B., Romera-Castillo, C., Nieto-Cid, M., Latasa, M., Morán, X.A.G., 2016. Drivers of fluorescent dissolved organic matter in the global epipelagic ocean. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1101–1119.
- Cawley, K.M., Butler, K.D., Aiken, G.R., Larsen, L.G., Huntington, T.G., McKnight, D.M., 2012. Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1678–87.
- Chen, H., Meng, W., Zheng, B., Wang, C., An, L., 2013. Optical signatures of dissolved organic matter in the watershed of a globally large river (Yangtze River, China). *Limnol. - Ecol. Manag. Int. Waters* 43, 482–491.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346.
- Cory R.M., Miller M.P., McKnight D.M., Guerard J.J., Miller P.L., 2010. Effect of instrument-specific response on the analysis of fulvic acid fluorescence spectra. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 8, 67–78.
- De Souza Sierra M.M., Donard O.F.X., Lamotte M., Belin C., Ewald M., 1994. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Marine Chemistry* 47, 127-144.
- Ejarque E., Freixa A., Vazquez E., Guarch A., Amalfitano S., Fazi S., Romanie A.M., Butturini A., 2017. Quality and reactivity of dissolved organic matter in a Mediterranean river across hydrological and spatial gradients. *Science of the Total Environment* 599–600, 1802–1812.
- Fellman, J.B., D'Amore, D. V., Hood, E., Boone, R.D., 2008. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochemistry* 88, 169–184.
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2452–2462.
- Flipo N., Baratelli F., Parlanti E., Sourzac M., Guillon S., Rivière A., Mouchel J-M., Varrault G., Saad M., Jost A. 2019. Réactivité de la plaine alluviale de la Bassée, dans *Fonctionnement hydrogéophysique*, Editeurs (eds.), Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 3, 2019.
- Harjung A., Sabater F., Butturini A., 2018. Hydrological connectivity drives dissolved organic matter processing in an intermittent stream. *Limnologia* 68, 71–81.
- Hayase, K., Shinozuka, N., 1995. Vertical distribution of fluorescent organic matter along with AOU and nutrients in the equatorial Central Pacific. *Mar. Chem.* 48, 283–290.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 53, 955–969.
- Hertkorn N., Harir M., Cawley K.M., Schmitt-Kopplin P., Jaffé R., 2016. Molecular characterization of dissolved organic matter from subtropical wetlands: a comparative study through the analysis of optical properties, NMR and FTICR/MS. *Biogeosciences*, 13, 2257–2277.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J-M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem.* 40, 706.
- Jaffé, R., Boyer, J.N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N.M., Mock, S., 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Mar. Chem.* 84, 195–210.

- Labarthe, B., 2016. Quantification des échanges nappe-rivière au sein de l'hydrosystème Seine par modélisation multi-échelle.
- Labarthe, B., Flipo, N., 2016. Dynamique des échanges hydriques entre un réseau hydrographique, une plaine alluviale, et leur aquifère régional. PIREN Seine.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46(1), 38–48.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431–1442.
- Mopper, K., Schultz, C.A., 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.* 41, 229–238.
- Murphy K.R., Stedmon C.A., Graeber D., Bro R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Anal. Methods*, 5(23), 6557–6566.
- Murphy K.R., Stedmon C.A., Wenig P., Bro R., 2014. OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods*, 6, 658.
- Murphy K.R., Bro R., Stedmon C.A., 2014. Chemometric Analysis of Organic Matter Fluorescence. In *Aquatic Organic Matter Fluorescence*; Coble P., Baker A., Lead J., Reynolds D., Spencer R., Eds. Cambridge University Press: New York, pp339–376.
- Nguyen P.T., 2014. Study of the aquatic dissolved organic matter from the Seine River catchment (France) by optical spectroscopy combined to asymmetrical flow field-flow fractionation. *Analytical chemistry*. Université de Bordeaux, 2014. English. <NNT : 2014BORD0154>. <tel-01170629>.
- Osburn, C.L., Boyd, T.J., Montgomery, M.T., Bianchi, T.S., Coffin, R.B., Paerl, H.W., 2016. Optical Proxies for Terrestrial Dissolved Organic Matter in Estuaries and Coastal Waters. *Front. Mar. Sci.* 2, 127.
- Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765–1781.
- Shutova Y., Baker A, Bridgeman, Henderson R.K., 2014. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths. *Water Research*, 54, 159-169.
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1415.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82, 239–254.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol. Ocean. Methods* 6, 572–579. Steinberg CEW, Kamara S, et al. (2006) Dissolved humic substances – ecological driving forces from the individual to the ecosystem level? *Freshwater Biology* 51 (2006), p. 1189–1210.
- Stubbins, A., Hood, E., Raymond, P., Aiken, G.R., Sleighter, R.L., Hernes, P.J., Butman, D., et al., 2012. Anthropogenic aerosols as a source of ancient dissolved organic matter in glaciers. *Nat. Geosci.* 5, 198–201.
- Tzortziou M., Zeri C., Dimitriou E., Ding Y., Jaffé R., Anagnostou E., Pitta E., Mentzafou A., 2015. Colored dissolved organic matter dynamics and anthropogenic influences in a major transboundary river and its coastal wetland. *Limnol. Oceanogr.* 60, 1222–1240.
- Vacher, L., 2004. Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Thèse de l'Université Bordeaux 1, 255 pages.
- Varrault, Nguyen, Bonnot, Soares-Pereira, Guo, Parot, Parlanti, Benedetti, Garnier, Derenne, et al., (2013). Caractérisation de la variabilité spatio-temporelle des qualités et des quantités de matière organique dans l'Oise, la Seine et la Marne. Rapport 25 p.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B. a, Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–8.
- Wetzel, R.G., Hatcher, P.G., Bianchi, T.S., 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanogr.* 40, 1369–1380.
- Yamashita, Y. and Jaffé, R., 2008. Characterizing the Interactions between Trace Metals and Dissolved Organic Matter Using Excitation-Emission Matrix and Parallel Factor Analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7374–7379.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F., 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45–50.

Dynamiques spatiales et temporelles des flux de carbone et du métabolisme des gravières de la Bassée

Sophie Guillon^{1*}, Didier Jézéquel² Alexis Groleau²

¹ MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de Géosciences, 77300 Fontainebleau

² Institut de Physique du Globe de Paris, Univ. de Paris, Univ. Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

* sophie.guillon@mines-paristech.fr

Résumé

L'étude de différentes gravières de la plaine de la Bassée a été entreprise afin de mieux comprendre le cycle du carbone dans ces systèmes encore mal connus. La gravière de La Cocharde, plan d'eau de 14 ha environ situé dans la Réserve Naturelle de la Bassée a été suivi et instrumenté d'août 2017 à septembre 2018. Le bilan hydrologique montre que des échanges importants existent avec l'aquifère, les flux étant tantôt dirigés vers ou depuis la nappe, mais avec un apport net d'eau souterraine à la gravière à l'échelle annuelle.

L'estimation moyenne annuelle des flux journaliers de CO₂ et CH₄ à l'interface eau-air donne des émissions nettes pour ces deux gaz à effet de serre de respectivement 4 mmol CO₂ m⁻² j⁻¹ et 3 mmol CH₄ m⁻² j⁻¹. Ces valeurs cachent une variabilité saisonnière importante, le CO₂ étant absorbé par la gravière les mois d'été (juin à septembre) alors qu'il est émis le reste de l'année. Le CH₄ quant à lui est émis tout au long de l'année mais surtout au cours de la période estivale.

Une corrélation nette entre les flux de CO₂ et la pCO₂ équilibrante de l'eau de surface a pu être observée, permettant de proposer un moyen d'estimer les flux à partir de la mesure de la pCO₂. Le premier essai de mesure à haute fréquence de la pCO₂ a été réalisé au cours de l'été 2018. Il montre deux périodes contrastées, avec des variations toujours en opposition de phase de celles de l'oxygène dissous. Le suivi à haute fréquence (30 min) de l'oxygène dissous dans la gravière permet de déterminer le fonctionnement métabolique de la gravière, par la méthode des courbes journalières. Pendant l'été 2018, la production nette de l'écosystème (NEP) a été de +0,5 gO₂ m⁻³ j⁻¹ pour la première période d'autotrophie, et de -0,4 gO₂ m⁻³ j⁻¹ pour la seconde d'hétérotrophie, en accord avec les mesures de pCO₂ pour cette période.

Points clefs

- Quantification du bilan hydrique de la gravière : apports nets d'eau souterraine à l'échelle annuelle, mais variabilité saisonnière du sens du flux net d'échange gravière-nappe *
- Emissions nettes de CO₂ et de CH₄ à l'interface eau-air à l'échelle annuelle, mais variabilité saisonnière du flux de CO₂ avec pompage pendant l'été
- Suivi haute fréquence de pCO₂ dissous dans l'eau de surface : variabilité journalière importante, en opposition de phase avec celle de O₂ et cohérent avec le métabolisme

Pour citer cet article : Guillon et al., *Dynamiques spatiales et temporelles des flux de carbone et du métabolisme des gravières de la Bassée*, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5, 2019.

Sommaire

Introduction.....	98
1. Site d'étude : la gravière de la Cocharde dans la Réserve Naturelle de la Bassée.....	98
1.1. Localisation et historique	98
1.2. Contexte hydrologique et bathymétrie	99
1.3. Hauteur de la surface libre.....	100
2. Quantification du bilan hydrique et des flux d'échange nappe-gravière	101
2.1. Bilan hydrique à partir des données météorologiques.....	101
2.2. Evolution de la conductivité et de la composition en ions majeurs	102
2.3. Quantification des apports d'eau souterraine	104
3. Dynamique temporelle des flux de carbone et du métabolisme	106
3.1. Flux de carbone à l'interface eau-air	106
3.2. Quantification du métabolisme à partir du suivi continu de l'oxygène dissous.....	109
3.3. Suivi continu de la pCO ₂ équilibrante des eaux dans la gravière de la Cocharde et relations avec le suivi continu de l'oxygène dissous	110
4. Variabilité spatiale : l'exemple d'une autre gravière	112
4.1. Présentation des gravières G4 et G5 et du suivi réalisé	112
4.2. Comparaison des résultats avec la gravière Cocharde	113
5. Conclusions et perspectives	115
Bibliographie.....	117

Introduction

L'extraction des sables et graviers est une activité majeure de la Bassée depuis les années 1960, qui structure le paysage avec plus de 400 gravières (Jost et al., 2017). Ces gravières sont des environnements récents encore peu étudiés sur le long terme (Mollema and Antonellini, 2016). Les gravières sont des plans d'eau de relativement faible profondeur par rapport à leur surface, par comparaison aux lacs naturels, et n'ont, sauf exception, aucun affluent ni exutoire de surface. Les gravières diffèrent par leurs âges, leurs tailles, leur localisation plus ou moins proche de la Seine, l'histoire de leur réhabilitation après l'arrêt de l'extraction des sables et graviers. Ces différences se traduisent probablement dans leurs fonctionnements hydrologiques et biogéochimiques.

Ce travail se concentre sur un suivi détaillé d'une gravière, la gravière de la Cocharde, située dans la Réserve Naturelle de la Bassée (Figure 1). La Cocharde se trouve dans la partie amont de la plaine de la Bassée, où il y a moins de gravières et plus d'espaces ruraux et d'expansion naturelle de crues. Au contraire, la partie aval de la Bassée entre Bray-sur-Seine et Montereau-Fault-Yonne est caractérisée par une forte densité de gravières, une chenalisation de la Seine et des cultures céréalières intensives. La question de la représentativité de la gravière de la Cocharde est en partie initiée avec un suivi plus court et moins complet d'une autre gravière G4/G5, plus en aval, ayant déjà fait l'objet de travaux de recherche (Schanen, 1998), et située dans l'emprise du casier pilote.

L'objectif de l'étude est de quantifier les sources et les flux de carbone et leur dynamique temporelle dans la gravière de la Cocharde, considérée comme un exemple d'annexe hydraulique de la Seine dans la plaine alluviale de la Bassée. Ce bilan du carbone, organique et inorganique, est établi en lien avec le fonctionnement biogéochimique ainsi qu'avec la connexion aux eaux de surface et souterraines.

Afin d'identifier les entrées et sorties d'eau (et donc de carbone) et de quantifier le bilan hydrique, le fonctionnement hydrologique de la gravière est d'abord étudié. Ces bases du fonctionnement hydrologique étant posées, la dynamique temporelle des flux de carbone à l'interface eau-air et le métabolisme du carbone de l'écosystème aquatique sont ensuite présentés.

Ces différents résultats sont basés sur une caractérisation physique, chimique et biogéochimique de la gravière pendant un an, ainsi qu'à des développements instrumentaux et méthodologiques innovants autour du suivi haute fréquence des paramètres physico-chimiques et des gaz dissous

1. Site d'étude : la gravière de la Cocharde dans la Réserve Naturelle de la Bassée

1.1. Localisation et historique

La gravière de la Cocharde est située à environ 2 km de la Seine, au sein de la Réserve Naturelle de la Bassée (Figure 1), créée en 2002 au cœur de la zone humide d'intérêt national qu'est la plaine alluviale de la Bassée. L'historique simplifié de la gravière de la Cocharde a pu être reconstitué grâce aux photos aériennes de l'IGN (<http://remonterletemps.ign.fr>) et aux informations fournies par l'équipe de la Réserve Naturelle de la Bassée. Les premières extractions de sable, associées à la création de petits lacs en remplacement d'espaces cultivés, prairies et arbustes, sont observées sur les photos aériennes de 1949, et durent jusque dans les années 1990. L'exploitation de granulats est ensuite réalisée de manière plus industrielle par la société du Port Montain entre 1990 et 2000, conduisant à la gravière telle qu'on la connaît aujourd'hui.

La gravière a été creusée dans la couche des alluvions quaternaires, aquifère à forte perméabilité. On ne sait pas à l'heure actuelle si le fond de la gravière est connecté avec l'aquifère sous-jacent de la craie.

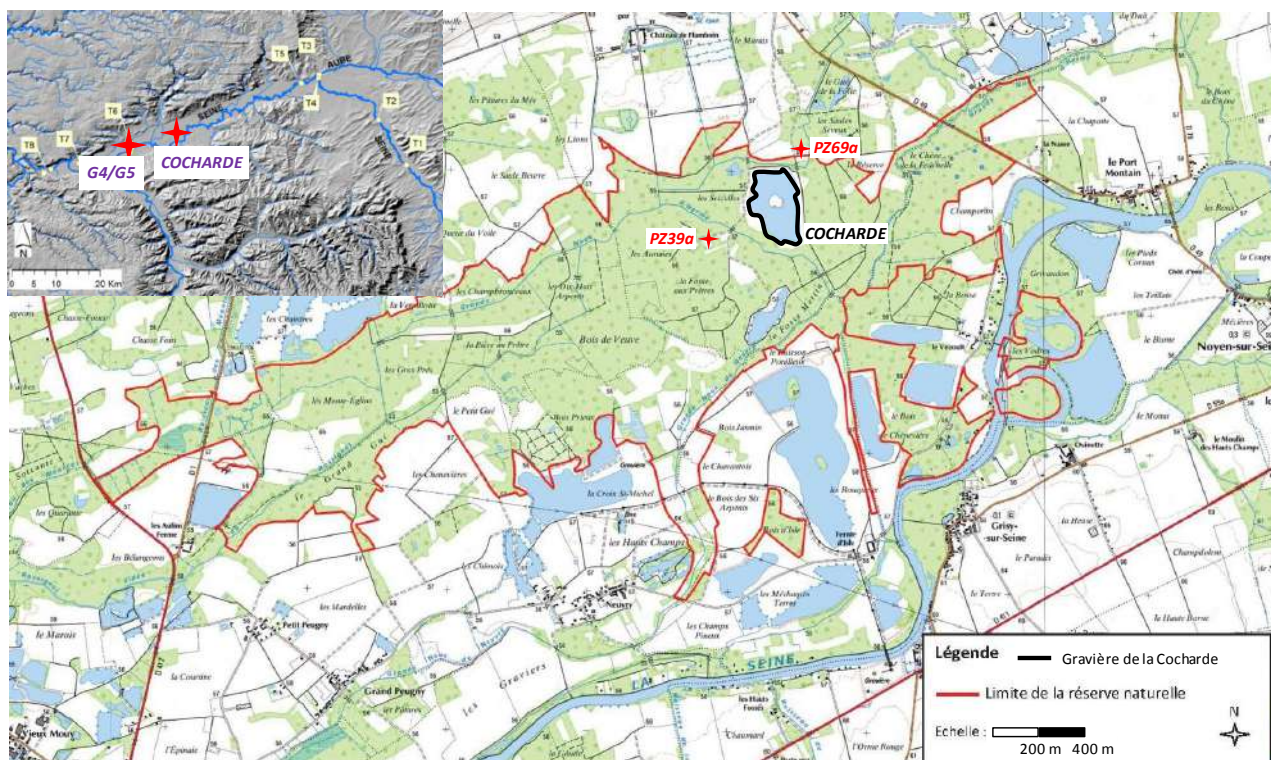


Figure 1 : Localisation de la gravière de la Cocharde et des 2 piézomètres échantillonnés au sein de la plaine de la Bassée (insert), et de la Réserve Naturelle de la Bassée.

1.2. Contexte hydrologique et bathymétrie

La carte bathymétrique (Figure 2) a été établie à partir de 2 campagnes de mesures à l'échosondeur, réalisées en août 2017 et en mai 2018.

La gravière de la Cocharde est de relativement petite taille (600 x 350 m, 14,2 ha, Figure 2) et de faible profondeur (profondeur moyenne 4,3 m, profondeur maximale 6,5 m), et est caractérisée par la présence d'une petite île en son centre. Les données bathymétriques ont permis de déterminer un volume total d'eau dans la gravière d'environ 611 000 m³. Ces données sont nécessaires à la quantification des flux et bilans d'eau et de solutés.

Comme cela est classiquement observé pour les gravières, les pentes sont relativement abruptes, et le fond plat, avec cependant une profondeur moyenne plus importante pour la zone sud (Figure 2).

Le point COCH-1 qui a été choisi pour l'installation de la station météo ainsi que pour le suivi continu et l'échantillonnage est situé dans la zone sud, au niveau des profondeurs maximales (un second appelé COCH-2 et situé dans la partie nord a fait l'objet d'un suivi au cours des premiers mois de l'étude, mais a été abandonné ensuite car les deux stations étaient très similaires).

La gravière n'est pas connectée à la Seine, mais est encadrée par deux noues, une petite noue présentant un écoulement faible à nul au nord, et la Grande Noue d'Hermé au sud, présentant un écoulement important dérivé de la Seine plus en amont (Figure 1). Deux piézomètres dans les alluvions, réalisés et instrumentés par VNF, sont présents au nord-ouest (PZ69a) et au sud-ouest (PZ39a) de la gravière. Des mesures et échantillonnages ont également été effectués dans ces deux types de systèmes.

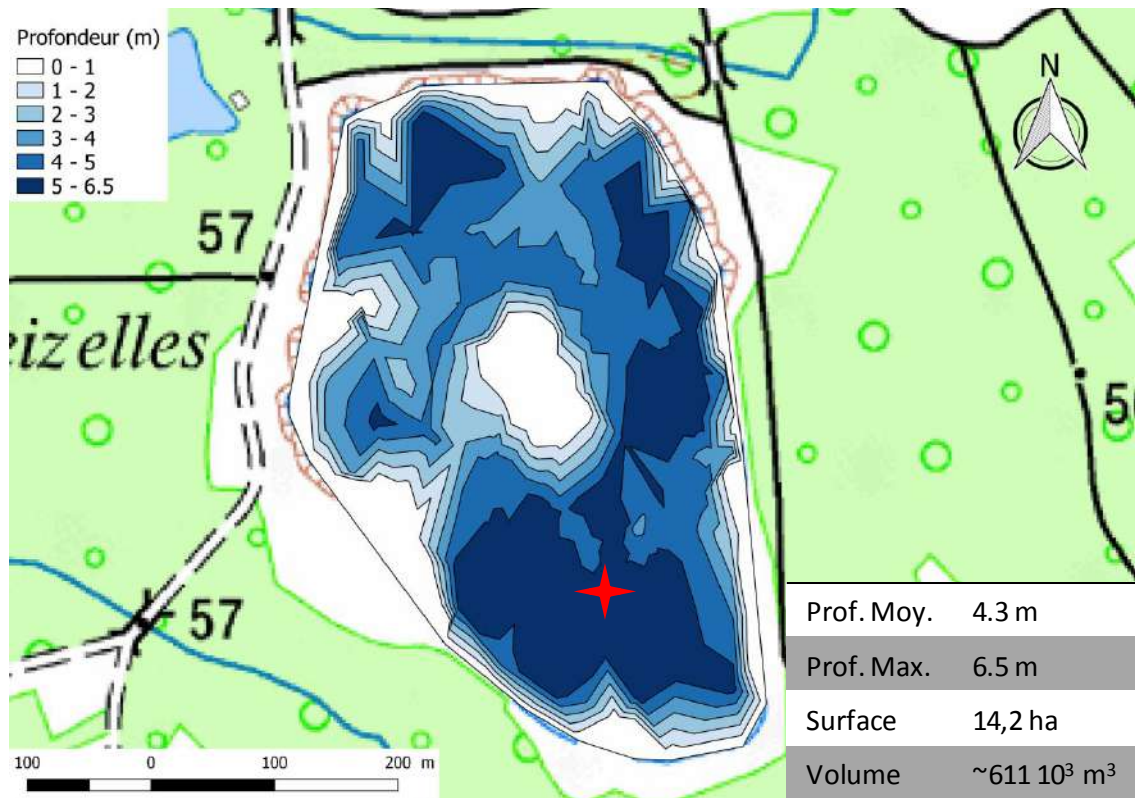


Figure 2 : Carte de la bathymétrie déterminée pour la gravière de la Cocharde, et caractéristiques géométriques principales. La position de la station météo et du point de suivi COCH-1 est représentée par l'étoile rouge.

1.3. Hauteur de la surface libre

Le suivi en continu de la hauteur d'eau au niveau du point COCH-1 (Figure 3) met en évidence un marnage annuel d'environ 1 m, auquel s'ajoute une élévation exceptionnelle du niveau d'eau de la gravière de 1 m suite à la crue de la Seine fin janvier 2018.

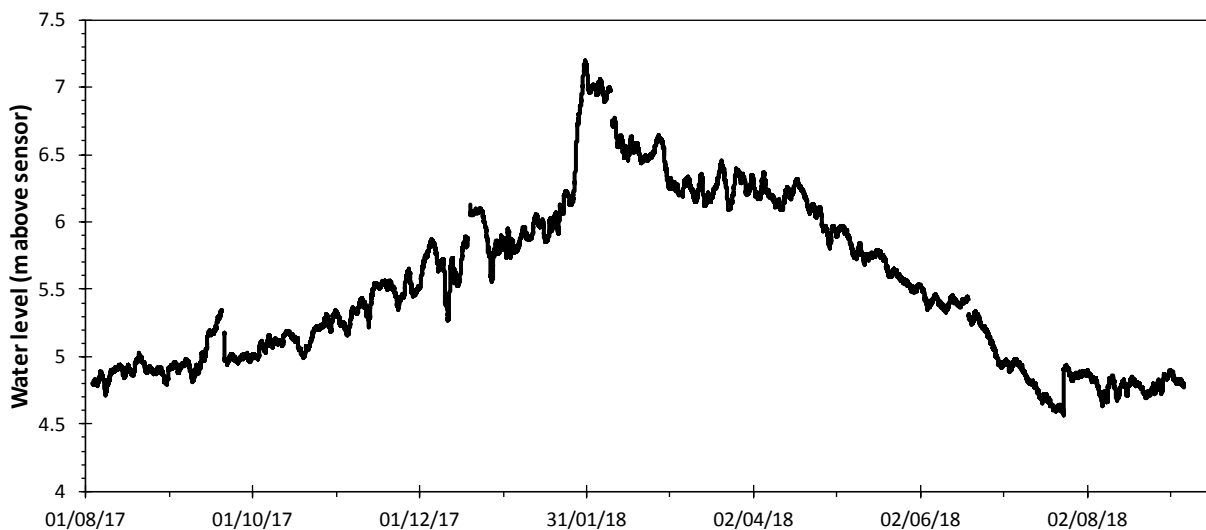


Figure 3 : Evolution temporelle de la hauteur d'eau au point COCH-1.

La crue de la Seine de fin janvier 2018 constitue un phénomène extrême et exceptionnel qui a affecté les fonctionnements à la fois hydrologique et biogéochimique de la gravière pendant au moins 2 mois. L'évolution du niveau de la Seine à Bray-sur-Seine, à environ 7 km de la gravière (données Banque Hydro, non montrées ici), permet d'identifier qualitativement le forçage hydrologique. La montée importante du niveau d'eau dans la Seine débute autour du 23/01/2018, et le pic de crue est atteint à Bray-sur-Seine le 01/02/2018. La décrue prend une vingtaine de jours, durée due en partie au déstockage de l'eau depuis les zones inondées (rôle historique de la plaine de la Bassée) et également à un déstockage depuis les barrages réservoirs en amont de la Seine. Deux épisodes de crue moins importants sont survenus ensuite, fin février et fin mars 2018.

Pendant la crue, le débit et la hauteur d'eau dans la noue d'Hermé, connectée à la Seine, ont fortement augmenté, entraînant son débordement et l'inondation des zones environnantes, dont la gravière de la Cocharde. L'élévation de 1 m du niveau d'eau dans la Cocharde, observée simultanément au pic de crue dans la Seine, correspond ainsi à une inondation et débordement essentiellement par la surface, par apports d'eau de type Seine via la noue d'Hermé. L'observation sur le terrain a ainsi montré une inondation de toutes les berges de la gravière, sur plusieurs mètres à dizaines de mètres de distance par rapport aux contours habituels du plan d'eau.

Le retour à la normale dans les zones inondées a été ensuite très lent. La fin de l'inondation des berges et le retour de la gravière à son extension nominale n'ont ainsi eu lieu que vers le mois d'avril (plus de 2 mois après la crue).

2. Quantification du bilan hydrique et des flux d'échange nappe-gravière

2.1. Bilan hydrique à partir des données météorologiques

Une station météorologique (Hobo RX3003) a été installée en décembre 2017 sur une plateforme flottante dans la partie sud de la gravière (Figure 2). Cette station enregistre et transmet en continu (pas de temps 10 min), les paramètres suivants : température et humidité de l'air, pression atmosphérique, précipitations, vitesse et direction du vent (à 2 m au-dessus de l'eau), rayonnement solaire incident dans le visible et rayonnement photosynthétique actif (PAR). Même si des données météorologiques de réanalyse sont disponibles sur la Bassée (données journalières SAFRAN), il importe pour cette étude d'avoir accès aux données météorologiques locales, en particulier de pluie pour l'établissement du bilan hydrique, et de vent pour les flux de CO₂ et CH₄ à l'interface eau-air.

En l'absence de bac d'évaporation et de mesure directe de l'évaporation, l'évaporation journalière a été calculée à partir des données météorologiques (température, humidité, vent, rayonnement) et de la formule de Penman pour l'eau libre, disponible dans la littérature (McMahon *et al.*, 2013) et classiquement utilisée pour les lacs.

Le bilan des flux d'eau entrants et sortant de la gravière se traduit dans l'évolution de la hauteur d'eau dans la gravière. Hors période de crue, la gravière n'est pas connectée en surface avec les noues, et ne présente pas d'affluent ni d'exutoire de surface. En faisant l'hypothèse que la surface de la gravière varie peu avec les variations de hauteur d'eau, on a ainsi l'équation :

$$\frac{dh}{dt} = P(t) - E(t) + \frac{1}{S} \Delta GW(t) \quad (1)$$

Où dh/dt (en m/jour) est la variation de hauteur d'eau dans la gravière, P (en m/jour) les précipitations, E (en m/jour) l'évaporation, S (en m²) la surface de la gravière et ΔGW (en m³/jour) le flux net d'eaux souterraines (positif pour un apport net, négatif pour un export net depuis la gravière vers l'aquifère). En période de crue, un terme d'apports de surface s'ajouterait à l'Equation (1).

Le cumul pour la période de suivi, du 19/12/2017 au 06/09/2018, permet de calculer un bilan annuel de 702 mm/an de précipitation et 1122 mm/an d'évaporation, soit un déficit net de 420 mm/an, valeurs en accord avec les résultats obtenus par Jost *et al.* (2017) à l'échelle pluriannuelle à partir des données SAFRAN. Le niveau de la gravière restant stable à l'échelle pluriannuelle, il doit exister un apport net d'eau souterraine ramené à la surface du plan d'eau de 420 mm/an (soit 59,7×10³ m³/an, environ 10% du volume de la gravière).

Au-delà de cette approche en régime stationnaire, le marnage de 1 m (Figure 3) apparaît bien supérieur aux apports souterrains moyens (0,42 m).

Le bilan, précipitation, évaporation, variation de hauteur d'eau, à l'échelle mensuelle permet de quantifier des flux mensuels d'eau souterraine (Figure 4). La période de janvier 2018 est caractérisée par un excès de précipitation, en lien avec la crue. Les flux obtenus pour la gravière sont dominés par les eaux de surface, et la contribution de la crue en janvier et février peut être ôtée de la variation de hauteur d'eau dans la gravière. D'avril à juin 2018, on observe un déficit hydrique et une baisse plus importante du niveau d'eau dans la gravière, qui indique un écoulement net vers les eaux souterraines, ce qui est très certainement une suite de la crue. En juillet et août, on observe toujours un déficit hydrique et, plus classiquement, une alimentation de la gravière par la nappe.

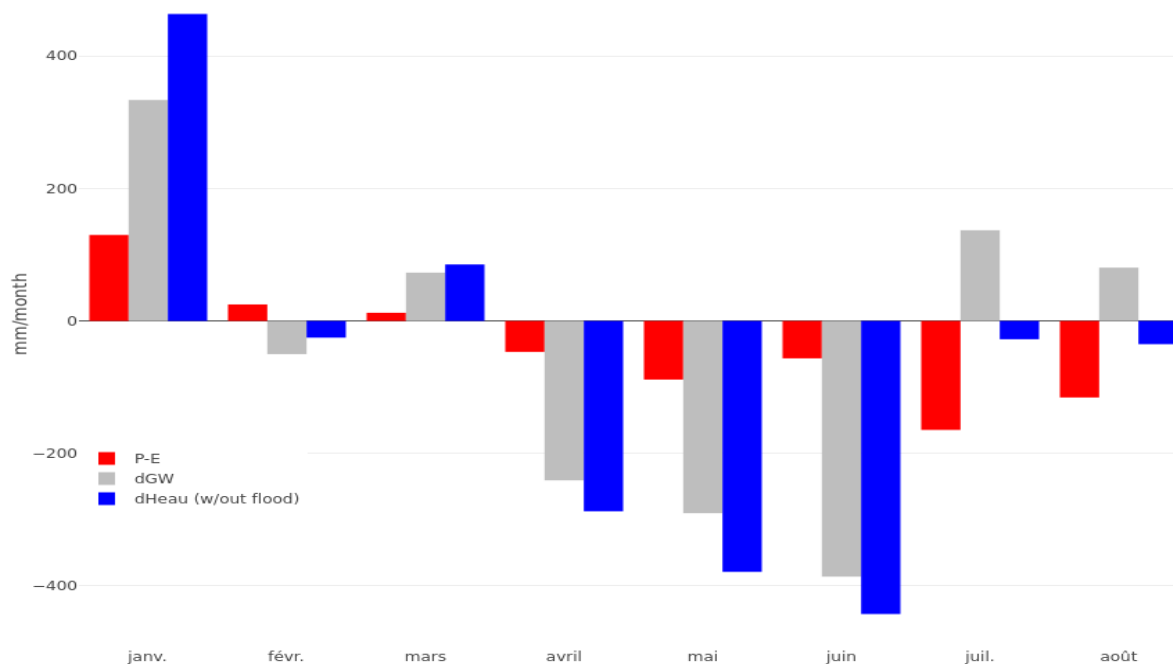


Figure 4 : Bilan hydrique mensuel pour la gravière de la Cocharde de janvier à août 2018 : bilan net entre précipitations mesurées et évaporation calculée (rouge), variation du stock d'eau calculé à partir de la hauteur d'eau (bleu), et flux d'eaux souterraines calculé comme la différence entre les 2 termes précédents (gris). La contribution de la crue en janvier et février a été ôtée de la variation de hauteur d'eau

2.2. Evolution de la conductivité et de la composition en ions majeurs

La conductivité spécifique a été suivie en continu au niveau du point COCH-1, en sub-surface, à environ 2 m de profondeur, et au fond de la gravière. Les résultats pour la sub-surface sont présentés en Figure 5.

La conductivité spécifique à 25°C (σ_{25}) de la gravière est plutôt faible, et présente une variabilité saisonnière entre environ 280 et 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La conductivité de la gravière est globalement plus faible que celle de la Seine et de la noue d'Hermé (autour de 470-570 $\mu\text{S}/\text{cm}$), et surtout que celle des eaux des aquifères environnants (1200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ pour PZ69a au nord-ouest, 700 $\mu\text{S cm}^{-1}$ pour PZ39a au sud-est) ou que la noue au nord (921 à 1485 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Les valeurs de conductivité dans la gravière au-dessus de 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sont associées à la crue et aux apports par la Seine via la noue d'Hermé.

L'évolution temporelle de la conductivité spécifique de la gravière (Figure 5) apparaît quasi mimétique de celle de la hauteur d'eau (Figure 3), ce qui nous informe à la fois sur le fonctionnement hydrologique de la gravière et les flux d'eau souterraine, mais également sur des processus biogéochimiques à l'œuvre.

Les variations de conductivité peuvent en effet être expliquées par différents processus :

- évaporation de l'eau qui tend à augmenter la conductivité ;
- dilution par l'eau de pluie de conductivité très faible ;
- apport d'eau souterraine de conductivité élevée ;
- en période de crue, apport d'eau de surface (Seine) de conductivité élevée ;
- précipitation de calcite authigène, diminution de la concentration en calcium et en alcalinité et baisse de la conductivité.

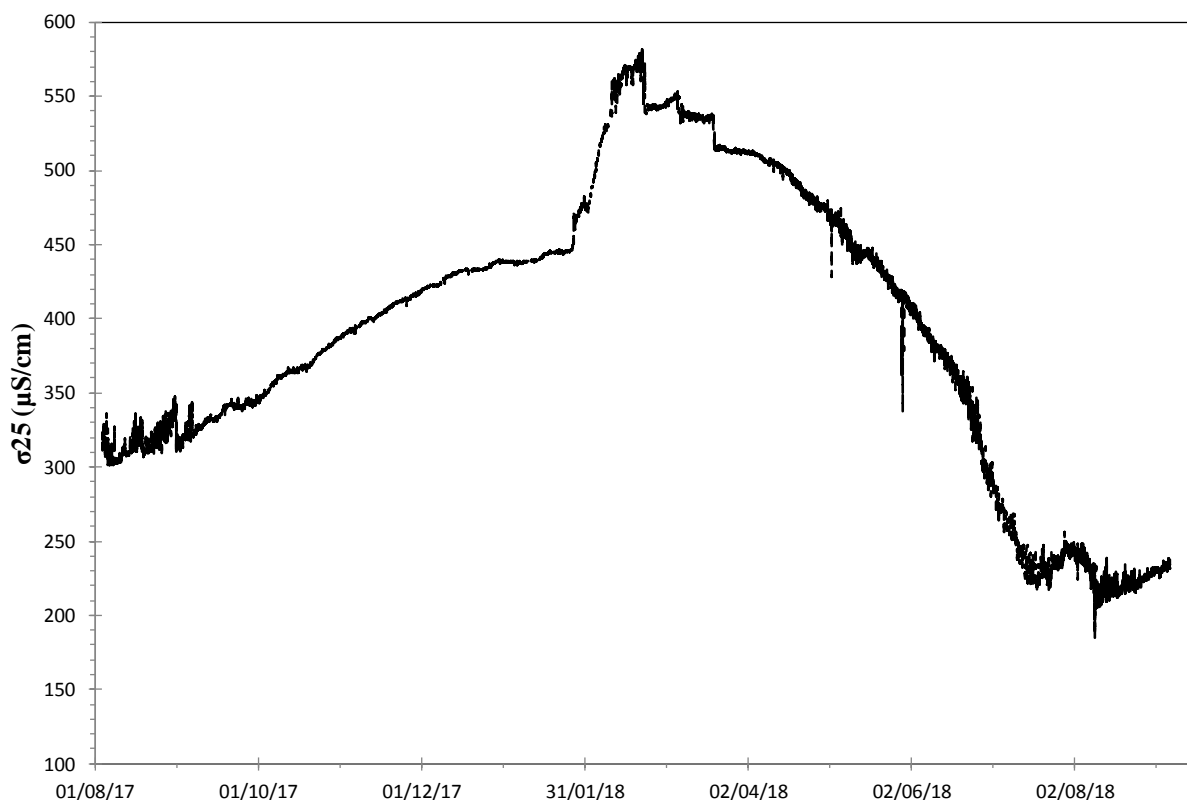


Figure 5 : Evolution temporelle de la conductivité spécifique en surface du point COCH-1.

Des campagnes d'échantillonnage ont été réalisées toutes les 6 semaines entre juillet 2017 et septembre 2018, avec prélèvement de l'eau de la gravière en sub-surface, à 2 m et 5 m de profondeur, ainsi que de l'eau des noues. Les piézomètres ont été échantillonnés en juin 2018. Les analyses des concentrations en ions majeurs et de l'alcalinité ont été réalisées au laboratoire de l'IPGP. L'évolution temporelle des concentrations en ions principaux est présentée en Figure 6.

Dans la gravière, l'eau est de type bicarbonatée calcique, avec une contribution importante des ions chlorure avant la crue (Figure 6). La conductivité est principalement contrôlée par l'alcalinité (voire la concentration en HCO_3^-) et la concentration en Ca^{2+} (droite de corrélation non montrée ici). Avant la crue, l'ion Cl^- contribue également à la conductivité.

L'eau de la noue d'Hermé (représentant celle de la Seine) est de type bicarbonatée calcique, avec des concentrations pour ces deux ions supérieures à celle dans la gravière.

Même si les piézomètres et la noue au nord montrent une variabilité spatiale de la composition de l'eau de la nappe superficielle des alluvions, cette dernière est également de type bicarbonatée calcique, mais globalement avec des concentrations encore plus élevées que dans la Seine.

L'apport important d'eau de Seine dans la gravière de la Cocharde suite à la crue de janvier 2018 se traduit ainsi par une augmentation des concentrations en ions Ca^{2+} et HCO_3^- , et une dilution des ions Cl^- , Na^+ et K^+ notamment (Figure 6). La dynamique des concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- , avec une pente de corrélation de 2, informe sur les processus biogéochimiques à l'œuvre.

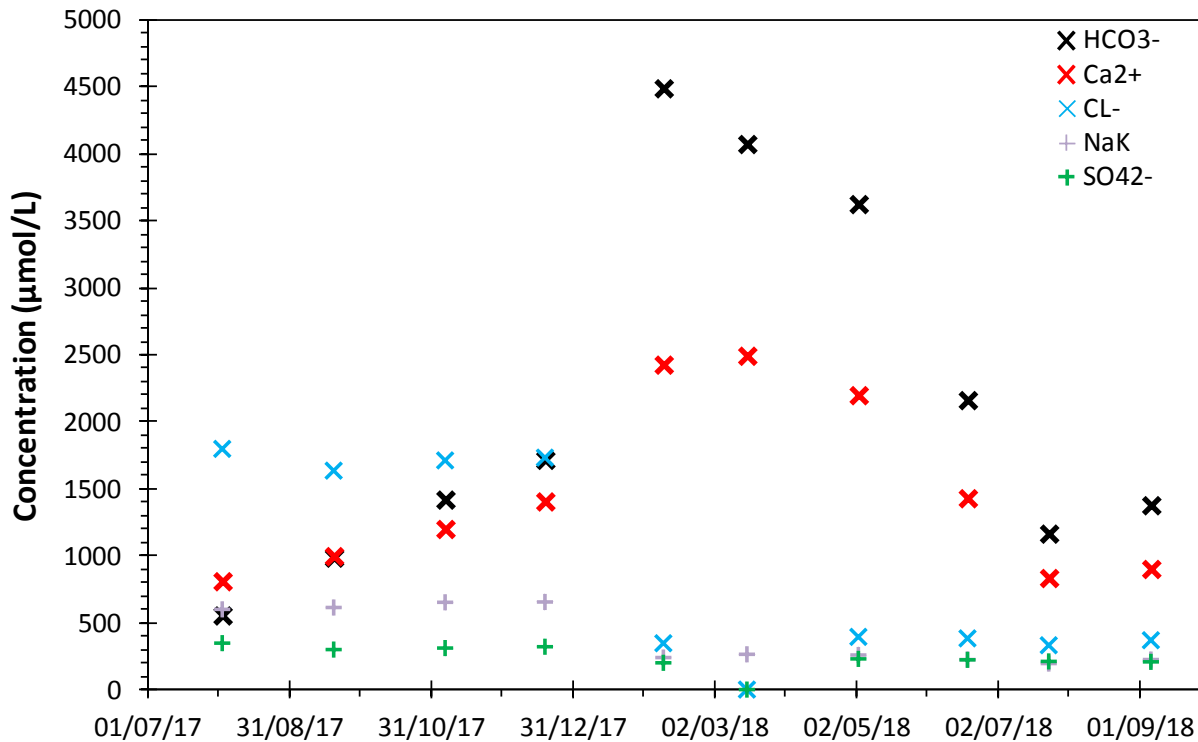


Figure 6 : Evolution temporelle des concentrations en ions majeurs en surface du point COCH-1.

2.3. Quantification des apports d'eau souterraine

On distingue 3 périodes pour les évolutions de hauteur d'eau (Figure 4), de conductivité (Figure 5), et de concentrations en ions (Figure 6), qui correspondent à 3 périodes pour le bilan hydrique :

- de décembre 2017 à janvier 2018, le niveau d'eau de la gravière augmente, en lien avec des précipitations abondantes (et non compensée par l'évaporation). Mais d'une part la quantité de précipitation n'explique pas toute l'augmentation de niveau d'eau, et d'autre part la conductivité (et les concentrations en HCO_3^- et Ca^{2+}) augmente, ce qui traduit des apports d'eau souterraine.

- en février et mars 2018, la hauteur d'eau augmente fortement sous l'effet de la crue de la Seine et du débordement de la noue d'Hermé, et la conductivité augmente fortement pour atteindre une valeur proche de celle de la Seine, indiquant d'importants apports d'eau de surface, qui masquent la dynamique fine des échanges avec les eaux souterraines ;

- d'avril à juillet 2018, le niveau d'eau de la gravière diminue, en lien avec une absence de précipitation et une évaporation marquée. Mais la diminution du niveau d'eau n'est pas entièrement expliquée par le déficit hydrique, et d'autre part la conductivité (et les concentrations en HCO_3^- et Ca^{2+}) décroît, alors que l'évaporation devrait tendre à concentrer les ions et à augmenter la conductivité. Cette évolution chimique indique d'une part qu'il n'y a pas d'apport d'eau souterraine (voire qu'il y a un flux net de la gravière vers l'aquifère), et d'autre part qu'il y a un processus chimique à l'œuvre. L'eau étant sursaturée vis-à-vis de la calcite pendant cette période (Figure 7), la précipitation de calcite est identifiée comme le processus responsable de la baisse observée de la conductivité et des concentrations en ions Ca^{2+} et HCO_3^- . La corrélation linéaire entre alc (HCO_3^-) et Ca^{2+} , de pente proche de 2, renforce cette hypothèse.

Pour aller plus loin et quantifier les flux d'eaux souterraines, un bilan des flux d'eau et de matière a été réalisé pour les deux périodes, avant et après la crue. Les deux équations de conservation régissant le système sont les suivantes :

$$h_f = h_i + P - E + GW_{in} - GW_{out} \quad (2)$$

$$\sigma_f \cdot hH_f = \sigma_i \cdot h_i + \sigma_P \cdot P + \sigma_{GW} \cdot GW_{in} - \sigma_i \cdot GW_{out} \quad (3)$$

où h_f (resp h_i) est la hauteur d'eau dans la gravière en début (resp fin) de période considérée (en m), P (resp E) la quantité de précipitation (resp. d'évaporation) pendant la période (en m), GW_{in} (resp GW_{out}) le flux d'eau souterraine (en m^3/m^2 de gravière) pendant la période, σ_f (resp σ_i) la conductivité spécifique dans la gravière en début (resp fin) de période considérée (en $\mu S\ cm^{-1}$), σ_p la conductivité moyenne des précipitations ($10\ \mu S\ cm^{-1}$), et σ_{GW} la conductivité moyenne des eaux souterraines (estimée à une valeur basse de $700\ \mu S\ cm^{-1}$).

Pendant la première période (05/08/2017-20/01/2018, 168 jours), l'Equation (2) montre un flux net d'eau souterraine entrant de 1.2 m. Pendant cette période où l'eau est sous saturée vis-à-vis de la calcite (Figure 7), l'utilisation de la conductivité (traceur chimique conservatif) permet de quantifier séparément les flux d'eau souterraine entrant et sortant. En considérant une conductivité de $700\ \mu S/cm$ dans la nappe, on détermine un flux entrant d'eau souterraine GW_{in} de 2.3 m, et un flux sortant GW_{out} de 1.2 m. Ces estimations sont à considérer avec un niveau d'incertitude élevé. En effet la conductivité dans les eaux souterraines n'est contrainte que par une seule campagne de mesure dans 2 piézomètres ayant montré une très forte variabilité spatiale.

Pendant la troisième période (10/05/2018-17/07/2018, 68 jours), l'Equation (2) montre un flux net d'eau souterraine sortant de 0,9 m. On a vu qu'il est nécessaire de considérer un terme de réaction supplémentaire dans l'Equation (3), à savoir la précipitation de calcite, pour rendre compte de la baisse observée de la conductivité et des concentrations en ions. La quantification de ce terme et des flux d'eau souterraine ne peut plus se faire avec la seule conductivité, et requiert l'utilisation d'un autre traceur non réactif, comme l'ion Cl^- . Durant cette période, la concentration est globalement constante dans la gravière, mais sa concentration dans la nappe est mal contrainte (entre 1260 et 4800 $\mu mol/L$ pour les analyses dans les piézomètres), ce qui ne permet pas de quantifier les flux d'eau souterraine. Qualitativement, l'absence d'augmentation notable de la concentration en Cl^- suggère cependant un faible flux d'entrée d'eau souterraine. En supposant que ce flux est nul, et donc qu'il y a un flux de 0,9 m d'eau souterraine sortant, l'Equation (3) modifiée d'un terme puits de conductivité ainsi que la baisse de la concentration en Ca^{2+} (Figure 6) permet d'estimer la quantité de calcite précipitée. On obtient un flux de précipitation de $590\ g\ CaCO_3 / m^2$ pour la période de précipitation (en supposant une précipitation homogène sur toute la colonne d'eau). Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par une méthode similaire dans un lac alpin (Groleau et al., 2000)

En conclusion, le suivi en continu de la hauteur d'eau et de la conductivité en sub-surface de la gravière, connaissant également les précipitations et l'évaporation locales, permet de quantifier le bilan hydrique et les flux d'échanges entre la gravière et la nappe. Une connaissance a minima ponctuelle de la conductivité dans les eaux souterraines de la nappe d'alimentation potentielle est pour cela nécessaire. La réactivité biogéochimique qui est observée à certains moments dans la gravière, avec la sursaturation et la précipitation de calcite, limite cependant cette quantification, en l'absence d'un autre traceur non réactif, qui reste à définir pour le système. La période de crue et de mise en connexion de la gravière avec la noue d'Hermé ne permet également pas de réaliser un bilan quantitatif des flux d'eau.

A l'échelle annuelle, la gravière de la Cocharde reçoit un apport net d'eau souterraine, qui apparaît sous la forme d'un flux traversant. A l'échelle saisonnière, ce flux traversant est le plus intense en automne-hiver, et semble se réduire à un flux sortant en période estivale d'évaporation. Les berges de la gravière (ou a minima une berge) ne seraient donc pas colmatées, et auraient une perméabilité élevée. Ces conclusions seront à comparer au sens et à l'intensité de l'écoulement local et régional, déterminés en particulier à partir des mesures locales de gradient hydraulique entre la nappe alluviale et la gravière.

Le marnage annuel de la gravière de la Cocharde est important (1m, hors crue) par rapport au bilan net évaporation – précipitation, ce qui reflète le fort lien entre gravière et eaux souterraines.

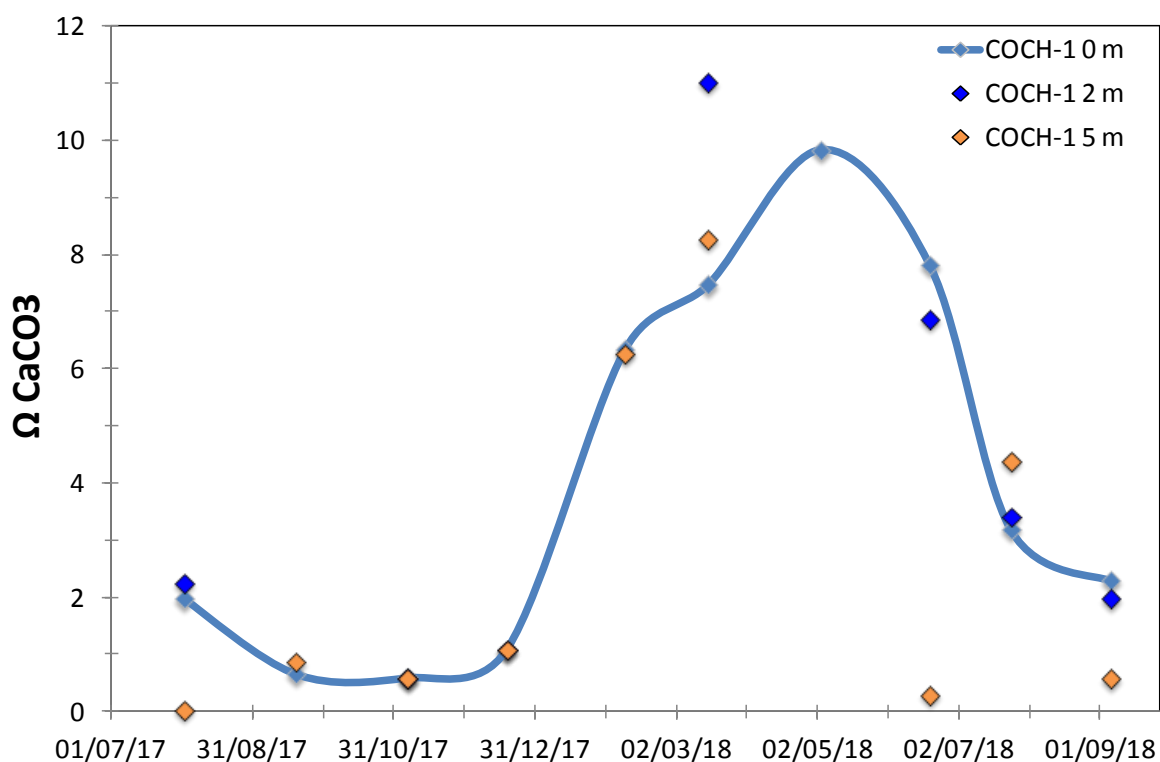


Figure 7 : Evolution temporelle de la saturation par rapport à la calcite à différentes profondeurs au point COCH-1. $\Omega > 1$ indique la sursaturation par rapport à la calcite et la possibilité de précipitation. $\Omega < 1$ indique la sous saturation et la dissolution de calcite.

3. Dynamique temporelle des flux de carbone et du métabolisme

3.1. Flux de carbone à l'interface eau-air

3.1.1. Détermination directe des flux de CO₂ et CH₄ à l'interface eau-air

Les flux de CO₂ et de CH₄ à l'interface eau-air ont été déterminés par la méthode de la chambre flottante (Lambert et Fréchette, 2005, rapports PIREN précédents dont Jézéquel et Guillon, 2017). En résumé, l'évolution de la concentration de gaz dans le volume de la chambre flottante a été suivie par circulation d'air sur des détecteurs en ligne : Licor LI820 pour le CO₂ (détecteur NDIR) et capteur Panterra Neodym pour le CH₄ (détecteur à semi-conducteur). L'air de la chambre est pompé et circule en boucle de la chambre flottante aux détecteurs, puis est renvoyé dans la chambre flottante.

On obtient l'évolution temporelle de la teneur en CO₂ et CH₄ dans l'air de l'enceinte. Cette évolution suit une tendance linéaire dans la plupart des cas pour le CO₂, ce qui correspond au mode diffusif d'échange à l'interface eau-air. Elle peut être positive, négative, ou nulle, correspondant respectivement à une situation d'émission, de pompage ou neutre de la colonne d'eau par rapport à l'atmosphère. Le flux est déterminé à partir de la pente de l'évolution de la concentration en gaz en fonction du temps.

La tendance pour le méthane est toujours positive : la masse d'eau émet toujours du méthane vers l'atmosphère, avec des valeurs différentes selon les saisons. On retrouve une évolution linéaire mais qui est ponctuée de décrochements correspondant à l'arrivée de bulles de gaz enrichi en méthane dans la chambre flottante. On peut donc discriminer la contribution diffusive de la contribution ébullitive pour ce gaz.

De plus, des échantillons d'air ont été prélevés dans la chambre flottante, au début et à la fin du déploiement (méthode Start-End) pour une analyse complémentaire du méthane par GC, afin de valider les données du détecteur de CH₄.

3.1.2. Bilan annuel et dynamique saisonnière

Les déterminations de flux de CO_2 et CH_4 à l'interface eau-air ont été réalisées lors de chaque campagne de mesures soit environ toutes les 6 semaines, entre août 2017 et septembre 2018. La Figure 8 donne les flux des deux gaz carbonés en fonction du temps, avec la barre d'erreur ($\pm 1\sigma$) pour les différents réplicats de chaque campagne.

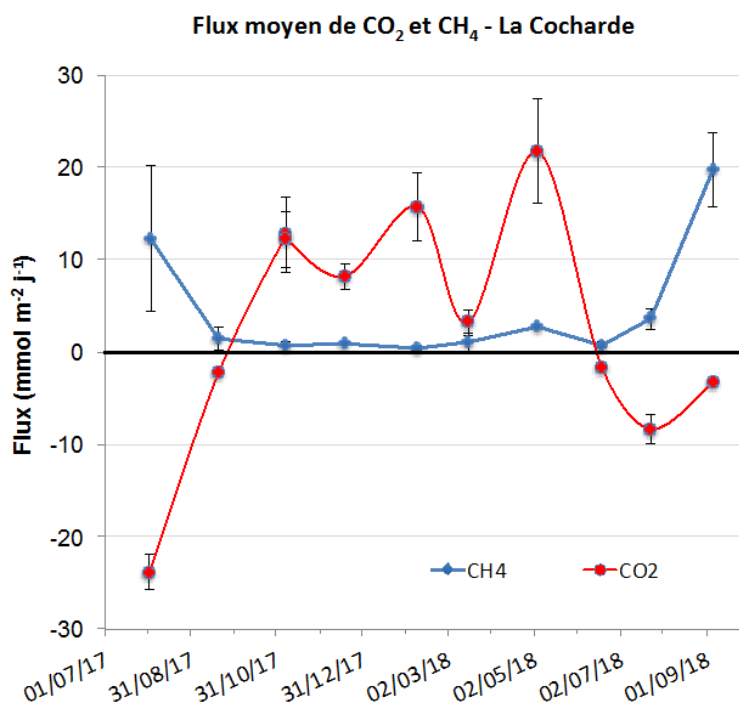


Figure 8 : Flux moyen de CO_2 et CH_4 , à l'interface eau-air mesurés par la méthode de la chambre flottante pour le site COCH-1.

Les flux de CO_2 présentent des valeurs tantôt négatives, correspondant à une absorption de ce gaz par la gravière, tantôt positives dans le cas de l'émission. Durant la période estivale (juin à septembre), la gravière se comporte comme un puits de CO_2 , alors qu'elle représente une source le restant de l'année, avec des fluctuations mensuelles importantes cependant. Les périodes d'absorption de CO_2 correspondent logiquement aux périodes où la photosynthèse est favorable compte tenu de l'éclaircissement. Inversement et logiquement également on observe une émission de CO_2 dans la période automne-hiver. Les valeurs obtenues en mai sont par contre surprenantes au premier abord, correspondant aux plus forts flux d'émission de toute la période de suivi, et alors que la période est favorable à la photosynthèse.

Sans chercher à proposer une explication poussée de ces variations, il faut se souvenir que la gravière a été submergée par la crue de la Seine via la Grande Noue d'Hermé au cours de l'hiver 2018 (pic de crue le 1^{er} février). Il est possible que cette eau ait apporté une grande quantité de nutriments entre fin janvier et fin février-début mars, ce qui aurait favorisé le développement de la biomasse phytoplanctonique comme le suggèrent les valeurs de transparence de l'eau selon le disque de Secchi (Figure 9). On constate en effet que la transparence diminue notablement en février et mars par rapport aux 3 mois qui précèdent, traduisant très probablement un bloom planctonique (données de chlorophylle non disponibles), même si d'autres facteurs ne sont pas exclus, en particulier un apport de matières en suspension par la crue. Ce bloom s'effondre en mai 2018, la transparence de l'eau atteignant le fond de la gravière. Il est probable que la matière organique fabriquée lors du bloom de février-mars se soit partiellement minéralisée en mai. Cela est en accord avec d'une part les valeurs élevées de la pression partielle équilibrante en CO_2 ($p\text{CO}_{2_eau}$) mesurées

en mai (env. 730 μatm) par rapport à mars (405 μatm), et par la légère mais significative augmentation des flux de méthane en mai (par rapport à mars et à juin).

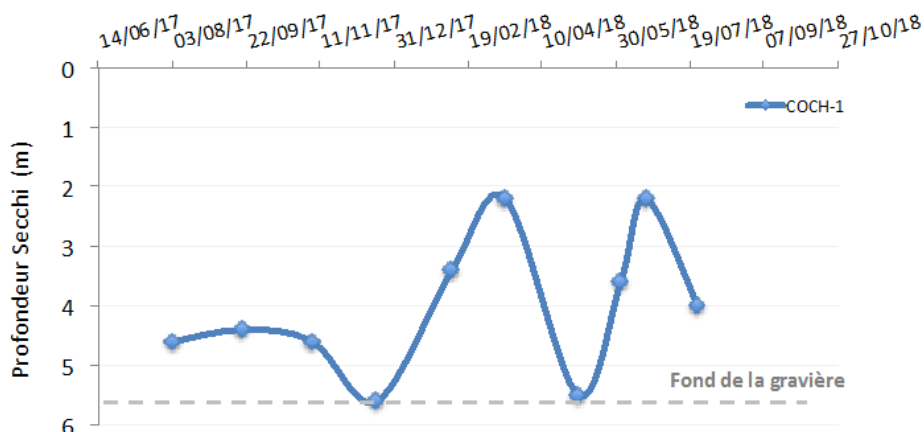


Figure 9 : Transparence de l'eau de la gravière selon le disque de Secchi.

Le méthane est émis tout au long de l'année (Figure 8), mais plus fortement au cours de l'été, période pendant laquelle au contraire le CO_2 est absorbé par la gravière. L'accumulation dans la zone profonde et sur le sédiment de matière organique produite à partir de la fin de l'hiver favorise la méthanogenèse. Les températures plus élevées et l'anoxie partielle observée au ras du fond pendant certaines périodes vont également en ce sens (anoxie dans la couche de fond – 50 derniers cm – en août 2017, suboxie en juin et septembre 2018 – données issues des profils réalisés à la sonde multiparamètres, non montrées). Pendant cette période estivale où la colonne d'eau peut être stratifiée, le méthane produit dans la couche de fond ou dans le sédiment superficiel remonte à travers la colonne d'eau jusqu'à l'interface eau-air par où il s'échappe du système, par des processus diffusifs et ébullitifs. Le CO_2 , bien que produit également dans la couche profonde, ne présente en général qu'un mode de transport diffusif d'une part, et serait consommé plus efficacement par la photosynthèse dans la couche de surface d'autre part. Le méthane ne ferait que transiter dans la couche de surface, sans y être significativement consommé. Le comportement du CH_4 serait donc différent de celui du CO_2 ce qui expliquerait la différence observée en terme de flux (Figure 8).

A partir des données de la Figure 8 (10 campagnes réparties sur 399 jours), on peut calculer une valeur annuelle moyenne des flux de $4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le CO_2 et de $3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le CH_4 . Les valeurs minimales et maximales déterminées sont respectivement de $[-23,9 ; +21,7]$ et $[0,4 ; 19,7]$ $\text{mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour ces deux gaz.

Le flux de CH_4 , bien qu'un peu plus faible que celui du CO_2 , est donc du même ordre de grandeur que ce dernier. Ces valeurs sont un peu supérieures à celles relevées pour des lacs peu profonds ($0,2\text{-}1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$; Bastviken *et al.*, 2008), ou du même ordre que les maxima observés sur des zones humides ($4,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ j}^{-1}$; MacDonald *et al.*, 1998).

3.1.3. Détermination du coefficient d'échange

A partir des mesures directes des flux de CO_2 à l'interface eau-air et des mesures simultanées de pression partielle en CO_2 dissous dans l'eau de surface de la gravière, ainsi que des mesures de vent, on peut déterminer la constante d'échange à partir de la pente de la relation linéaire entre ces le flux et la pression partielle gaz dissous. Une constante d'échange normalisée $k_{600} = 0,927 \text{ m j}^{-1}$ ($R^2 = 0,796$) est obtenue pour le CO_2 . Cette valeur est de l'ordre de grandeur attendu pour le k_{600} (env. 1 m j^{-1}), selon Liss et Merlivat (1986) ou d'autres auteurs (Wanninkhof *et al.*, 1991 ; Nightingale *et al.*, 2000 ; Crusius *et al.*, 2003), pour des vents de l'ordre de $3,6$ à $4,4 \text{ m s}^{-1}$ (soit des vents plus forts que ceux mesurés sur site). Il est à noter cependant que les relations empiriques utilisées pour le calcul de k_{600} ne s'appliquent pas de façon univoque et qu'elles peuvent être site-dépendantes.

3.2. Quantification du métabolisme à partir du suivi continu de l'oxygène dissous

Le métabolisme de la gravière est composé d'une part de la respiration de l'écosystème (ER Ecosystem Respiration, respiration hétérotrophe et autotrophe), et d'autre part de la photosynthèse (GPP Gross Primary Production, organismes autotrophes). Le bilan net entre ces deux termes (en $\text{gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ ou en $\text{gCO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$) est la production primaire nette (NEP Net Ecosystem Production), qui traduit le fonctionnement net et donc le flux de carbone de la masse d'eau. On ne considère pas ici spécifiquement le métabolisme benthique, qui est inclus dans le métabolisme global calculé, pour la colonne d'eau et le sédiment.

Le métabolisme journalier peut être calculé par la méthode des courbes journalières en O_2 dissous (Odum, 1956) à partir des chroniques de concentration en oxygène dissous mesurées au pas de temps 30 min en surface de COCH-1. La méthodologie et l'algorithme de calculs ont été présentés en détail dans les rapports précédents (Jézéquel et Guillon 2017). Le code R LakeMetaboliser (Winslow *et al.*, 2016) a été utilisé sur une période de 5 semaines en juillet et août 2018 afin de calculer pour chaque jour les 3 grandeurs du métabolisme. Les variables d'entrées nécessaires sont température de l'eau, oxygène dissous, vitesse du vent, profondeur de la couche mélangée. Température et O_2 ont été mesurés à la fréquence de 30 min, les données de vitesse du vent proviennent de la station météo flottante HOBO installée sur la gravière en décembre 2017, la profondeur de la couche mélangée est supposée égale à la profondeur de la gravière (absence de stratification verticale).

La Figure 10 présente d'une part l'ensemble des valeurs de NEP journalières, et d'autre part les valeurs de NEP et de GPP moyennées sur deux périodes distinctes. Pour la première période de 2 semaines (24/07/2018 - 09/08/2018), presque toutes les valeurs de NEP sont positives (NEP moyenne de $0,5 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$). Cela signifie que le bilan de fonctionnement net de la gravière est autotrophe. Au cours de cette même période, la pCO_2 est toujours inférieure à la saturation atmosphérique, le flux de CO_2 à l'interface s'établit toujours de l'atmosphère vers la gravière (Figure 12).

Pour la seconde période qui dure 3 semaines (09/08-26/08/2018), les valeurs de NEP sont majoritairement négatives, la NEP moyenne vaut $-0,4 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$. Cela signifie que le fonctionnement de l'écosystème est hétérotrophe, avec production nette de CO_2 . Pour cette période la pCO_2 est plus élevée (Figure 12), et la gravière fonctionne à 25% du temps comme une source et 75% du temps comme un puits. A cette période (septembre 2018) le flux de CO_2 mesuré ponctuellement par chambre est dans le sens du pompage (Figure 8). Cela montre à quel point il peut être délicat d'échantillonner un phénomène oscillatoire. La mesure HF de O_2 montre que le métabolisme est hétérotrophe à l'échelle journalière, la mesure HF de pCO_2 indique des oscillations autour de l'équilibre avec des flux alternant en émission et en pompage. A cette période précise, la mesure ponctuelle par chambre extrait une valeur au sein d'une oscillation.

Ainsi, sur ces 5 semaines, lorsque la colonne d'eau est stratifiée (données non montrées ici), le métabolisme est dominé par l'autotrophie ($\text{NEP} > 0$), la pCO_2 est faible et l'eau est sous-saturée vis-à-vis de l'atmosphère. Ces observations sont reliées à la couche de surface, avec dominance des processus liés à la production primaire phytoplanctonique. A contrario lorsque la colonne d'eau est mélangée, le métabolisme est hétérotrophe ($\text{NEP} < 0$), la pCO_2 est plus élevée, oscillant autour de la saturation atmosphérique. Ce comportement biogéochimique intègre ici l'ensemble de l'écosystème, couche de surface et couche de fond avec sédiment et herbier.

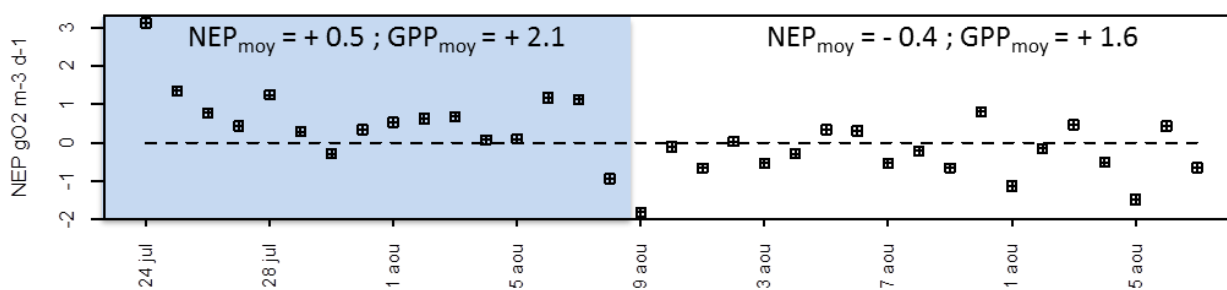


Figure 10 : Valeurs de NEP (Net Ecosystem Production) sur la Cocharde en juillet-août 2018, et valeurs moyennes de NEP et GPP. Deux périodes sont distinguées selon les mesures HF de pCO_2 : sur fond bleu les valeurs de pCO_2 sont faibles et très sous-saturées, sur fond blanc les valeurs de pCO_2 oscillent autour de l'équilibre.

3.3. Suivi continu de la pCO₂ équilibrante des eaux dans la gravière de la Cocharde et relations avec le suivi continu de l'oxygène dissous

3.3.1. Le capteur CONTROS

La sonde Contros HydroC CO₂ (Figure 11) acquise par l'équipe de BioGéochimie Environnementale de l'IPGP a été utilisée et testée à partir d'avril 2016, dans différentes situations (différents sites, différentes saisons, en surface ou en profondeur). On dispose encore de peu de retour sur l'utilisation sur le terrain de cette sonde et sa calibration, mais il y a un très fort potentiel dans les données qu'elle permettra d'acquérir.

La sonde permet la réalisation de profils jusqu'à 30 m de profondeur, avec une visualisation possible des données en direct. La sonde a été également utilisée en mode autonome et déploiement en continu sur la gravière de la Cocharde en juillet et août 2018, alimentée par une batterie reliée à un panneau solaire. La série temporelle s'étend sur 35 jours, l'intervalle de mesure est de 2 heures. Dans le même temps des mesures HF d'oxygène dissous ont également été acquises (fréquence 30 min).



Figure 11 : Sonde Contros HydroC CO₂, équipée sur cette photo de la pompe externe et sa crépine d'aspiration d'eau (cuivrée), et du carter (blanc) abritant la membrane semi-perméable au CO₂.

Cette sonde fonctionne selon le principe d'un équilibrateur à CO₂ : une membrane semi-perméable en dérivé de silicone sépare la phase aqueuse (le milieu aquatique naturel par ex.) d'une phase gazeuse contenue dans la sonde. Cette membrane permet l'équilibre entre le CO₂ dissous et le CO₂ gazeux qui est quantifié au moyen d'un capteur à IR placé dans la sonde (la circulation de l'air dans la sonde est assurée par une petite pompe qui amène le gaz dans le capteur).

Afin d'accélérer l'équilibration, l'eau est projetée sur la membrane par une pompe externe (utilisation en mode profil notamment).

En mode déploiement continu en point fixe, cette pompe n'est pas indispensable et peut être retirée pour minimiser la consommation d'énergie ; la membrane est alors directement exposée au milieu extérieur, avec un temps de réponse plus long de la mesure.

Quatre étalonnages de la sonde ont été réalisés au laboratoire (oct. et déc. 2016, avril 2018, juste avant et après changement de la membrane semi-perméable au CO₂).

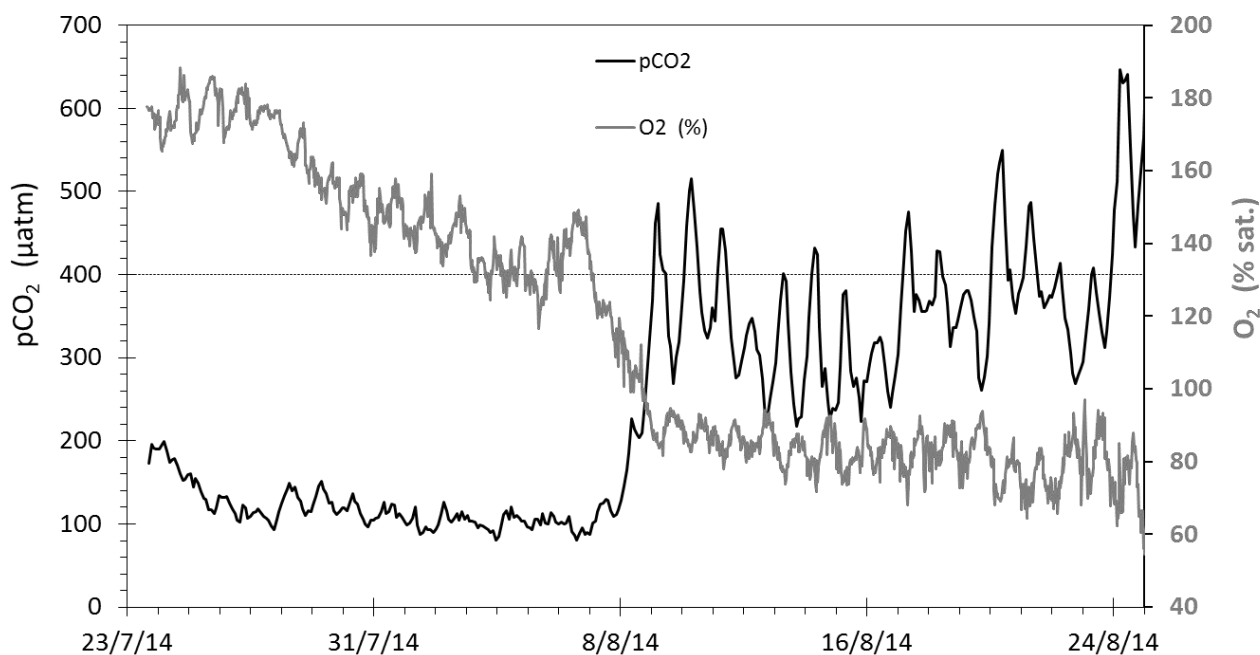


Figure 12 : Mesure haute fréquence de la $p\text{CO}_2$ (en noir) et de l' O_2 (en gris) dans l'eau de surface dans la Cocharde en juillet et août 2018.

3.3.2. Suivi continu de la $p\text{CO}_2$ équilibrante

L'évolution de la $p\text{CO}_2$ en surface de la gravière de la Cocharde est présentée en Figure 12, en juillet et août 2018. Deux périodes peuvent clairement être identifiées :

- la première période dure 15 jours (du 24/07/2018 au 08/08/2018) ; au cours de celle-ci l'eau de surface, avec une valeur moyenne de $p\text{CO}_2$ de 120 μatm , est sous saturée vis-à-vis de l'atmosphère. Quelques oscillations journalières de faible amplitude (variation de 30 μatm entre min. et max.) sont visibles, mais ce n'est pas le cas la majorité du temps.
- la seconde période débute le 09/08/2018 et dure trois semaines. Le 09/08/2018, suite à un coup de vent et un refroidissement de l'atmosphère, la colonne d'eau s'est complètement mélangée, mettant fin à une période de stratification thermique de plusieurs semaines. Le mélange vertical a conduit à faire augmenter brutalement la $p\text{CO}_2$ de la couche de surface. Puis, au long de cette seconde période la $p\text{CO}_2$ augmente lentement. La valeur moyenne est de 370 μatm , légèrement sous la saturation. Toutefois des oscillations journalières d'amplitude importantes (environ 200 μatm) sont visibles la plupart du temps. Ces oscillations montrent que la $p\text{CO}_2$ dépasse régulièrement la valeur de la saturation avec l'atmosphère. Le calcul du taux de saturation vis-à-vis de l'atmosphère révèle que pour cette seconde période l'eau est sursaturée 25% du temps.

L'information essentielle qu'apportent ces mesures consiste dans la dynamique très forte de la $p\text{CO}_2$ dans cet écosystème. Le sens et l'intensité du flux de CO_2 à l'interface eau atmosphère dépendent directement de la valeur de la $p\text{CO}_2$ dans l'eau de surface. Ainsi sur cette seconde période de 3 semaines, le sens du flux de CO_2 est dirigé 75% du temps de l'air vers l'eau (dissolution), et 25% du temps de l'eau vers l'air (dégazage). La gravière se comporte donc alternativement comme un puits et comme une source de CO_2 pour l'atmosphère, avec des changements de sens qui interviennent sur un cycle journalier.

Ces mesures à haute fréquence révèlent que pour cet écosystème, l'établissement d'un bilan carbone CO_2 basé uniquement sur des mesures ponctuelles, comme ce qui a été fait avec les mesures de flux par chambre flottante, est difficile à établir de manière robuste. Sur cet exemple de trois semaines en août 2018, les oscillations de $p\text{CO}_2$ atteignent leurs maxima entre 03:00 et 09:00 TU, en franchissant la saturation la moitié des jours. En effectuant une mesure de flux dans cette fenêtre, le résultat une fois sur deux aurait été un flux de dégazage. Alors qu'en dehors de cette fenêtre, toute mesure fournira un résultat de flux en dissolution. Il est évident qu'une méthodologie basée sur un échantillonnage discret pour caractériser un phénomène oscillatoire périodique nécessite de grandes précautions. Mais dans le cas du CO_2 sur la Cocharde, ces mesures HF montrent qu'en plus d'être périodique, le processus est susceptible d'osciller

autour de l'équilibre avec l'atmosphère, ce qui conduit à inverser le sens des flux au cours de la période. L'acquisition de séries temporelles haute fréquence plus longues serait nécessaire pour mieux caractériser cette variabilité journalière.

3.3.3. Relations entre les dynamiques de $p\text{CO}_2$ et O_2

En théorie, les variations journalières de $p\text{CO}_2$ doivent s'effectuer selon un cycle en opposition de phase avec les variations d'oxygène dissous. Ce comportement est parfaitement vérifié sur la Cocharde. A titre d'exemple la Figure 13 présente une semaine de mesure avec des oscillations marquées qui témoignent de l'opposition de phase des variations d' O_2 et de CO_2 . Les maxima de $p\text{CO}_2$ sont enregistrés entre 05h00 et 09h00 TU, au moment où les minima d' O_2 sont mesurés. Cela correspond à la fin de la nuit lorsque le métabolisme de l'écosystème a fonctionné en mode respiration dominante (production maximum de CO_2) pendant toute la phase non éclairée. Les minima de $p\text{CO}_2$ sont mesurés entre 17h00 et 19h00 TU, alors que le métabolisme de l'écosystème a fonctionné en autotrophie dominante (consommation de CO_2) pendant toute la phase éclairée.

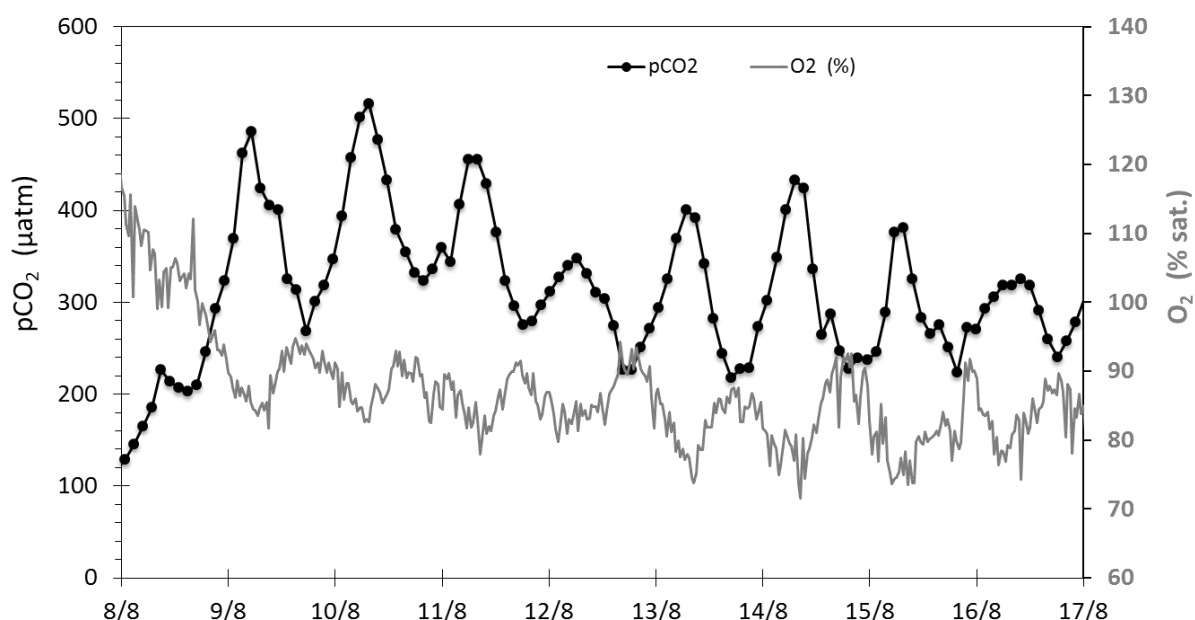


Figure 13 : Zoom sur 8 jours de mesures HF de $p\text{CO}_2$ et O_2 dans l'eau de surface dans la Cocharde en août 2018.

4. Variabilité spatiale : l'exemple d'une autre gravière

4.1. Présentation des gravières G4 et G5 et du suivi réalisé

Les gravières G4 et G5 sont situées sur la commune de Balloy (Figure 14), à proximité immédiate de la Seine mais sans y être directement connectées. Les caractéristiques principales sont récapitulées dans la Tableau 1. Les deux gravières sont connectées entre elles au niveau d'un seuil. La gravière G4 est relativement ancienne, alors que G5 a été exploitée à la même période que la gravière de la Cocharde. Ces deux gravières G4 et G5 ont déjà été étudiées dans la thèse de Schanen (1998). La connexion des gravières avec les eaux souterraines et le fonctionnement biogéochimique avaient en particulier été étudiés, grâce à des campagnes de prélèvements mais aussi à de la modélisation hydrogéologique et à des expériences de traçage.

Cinq campagnes d'échantillonnage et de mesure des flux de CO₂ et CH₄ par chambre flottante ont été réalisées sur les gravières G4 et G5 entre juin 2016 et mars 2017. Un suivi continu de l'oxygène dissous en surface a également été réalisé dans la gravière G4. Comme cela avait déjà été observé par (Schanen, 1998), la gravière G4 est colonisée par de très nombreux macrophytes. Nous avons en revanche également observé des macrophytes dans la gravière G5.

Un suivi hydrodynamique a par ailleurs été mené pour la gravière G4 dans le cadre de la phase VII du PIREN Seine. La hauteur d'eau et la température dans la gravière (point T6G4e) et dans la nappe alluviale adjacente (piézomètre T6G4a) ont ainsi été suivies en continu depuis 2016.

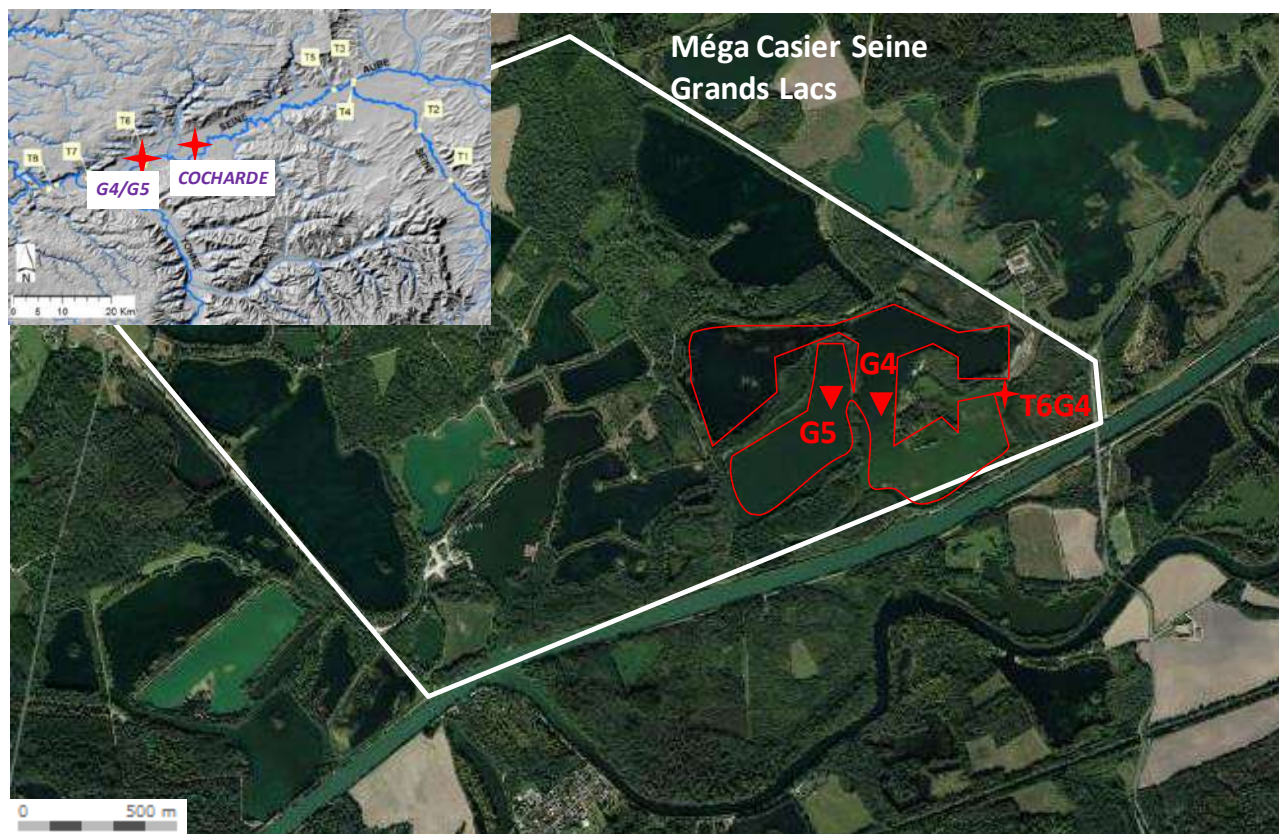


Figure 14. Localisation des gravières G4 et G5 dans la plaine alluviale de la Bassée

Tableau 1. Dimensions, profondeur et date de création pour les gravières G4 et G5 (d'après Schanen, 1998)

Gravières	G4	G5
Prof moyenne (m)	3	3.2
Prof maximale (m)	4.8	6
Surface (ha)	25.7	13.5
Date création	1965	1993
Macrophytes	Oui	Non

4.2. Comparaison des résultats avec la gravière Cocharde

La comparaison est limitée à la composition chimique moyenne de l'eau et aux flux de CO₂ et CH₄ pour les deux zones de gravière. Le bilan hydrique et la connectivité aux eaux souterraines, ainsi que le métabolisme, ne sont pas étudiés dans le détail pour les gravières G4 et G5.

4.2.1. Composition chimique moyenne et origine de l'eau

Les caractéristiques principales des gravières sont résumées dans le Tableau 2. Les analyses chimiques disponibles pour les gravières G4/G5 sont partielles et ne permettent pas une comparaison approfondie des deux systèmes.

Les deux systèmes de gravière sont proches en termes de dimensions (surface et profondeur). La gravière de la Cocharde est située plus loin de la Seine, même si aucune connexion directe avec la Seine n'existe pour G4. Le marnage dans la gravière G4/G5 n'a pas été mesuré sur la même période que dans la Cocharde.

Les deux systèmes présentent un type d'eau semblable au premier ordre, avec une dominante bicarbonatée calcique, un pH légèrement alcalin et une conductivité plutôt faible.

Une stratification verticale a été observée très transitoirement dans la Cocharde en juillet 2018, alors qu'une stratification verticale plus pérenne a été mesurée dans G4.

Les macrophytes sont présent dans les deux systèmes, mais avec une abondance beaucoup plus forte dans la gravière G4, et non limitée à l'herbier sur le sédiment

Tableau 2. Tableau récapitulatif des caractéristiques et fonctionnement des gravières Cocharde et G4

	COCH-1	G4
Prof moyenne (m)	4.3	3.0
Surface (ha)	14.2	25.7
Année création	~1990	1965
Flux CO ₂ (mmol/m ² /an)	4 [-23.9 ; 21.7]	-2.6 [-18.0 ; 10.9]
Flux CH ₄ (mmol/m ² /an)	3 [0.4 ; 19.7]	5.3 [2.9 ; 9.9]
C25 surface (µS/cm)	[210 ; 575]	[250 ; 285]
pH surface	[7.8 ; 8.9]	[7.7 ; 8.3]
NO ₃ ⁻ surface (µmol/L)	[0 ; 294]	
Alcalinité surface (µmol/L)	[560 ; 4500]	
pCO ₂ (µatm)	[67 ; 1030]	
Présence Macrophytes	Herbier	Herbier + dans la colonne

4.2.2. Flux de carbone

Comme pour la gravière de la Cocharde, les flux de CO₂ et CH₄ présentent une variabilité saisonnière dans les gravières G4 et G5 (Figure 15), qui apparaît au premier ordre cohérente avec celle mesurée dans la gravière de la Cocharde. D'octobre à décembre 2016, lorsque les concentrations mesurées en CO₂ dissous sont légèrement supérieures à la concentration atmosphérique (en lien avec une photosynthèse peu intense et une respiration plus intense), la gravière émet du CO₂. Dès février, avant même l'arrivée du printemps, les concentrations en O₂ et CO₂ dissous démontraient une reprise de la photosynthèse, et la gravière pompe à nouveau du CO₂ (Figure 15).

Le flux de CH₄, issu de la minéralisation de la matière organique dans les sédiments du fond de la gravière, est positif toute l'année, mais avec une intensité moindre en hiver, probablement due à la diminution de la température en lien avec la baisse de l'activité microbienne, et sans doute aussi à cause de la diminution des apports de matière organique fraîche et facilement minéralisable.

Les résultats obtenus sur les gravières G4 et G5 indiquent qu'elles sont une source nette de CH₄ (5,3 mmol m⁻² j⁻¹ en moyenne) et un puits net de CO₂ (-2,6 mmol m⁻² j⁻¹ en moyenne). Le bilan net négatif pour le CO₂ est cependant à considérer avec précaution et une meilleure résolution temporelle des flux de CO₂ serait nécessaire pour reprendre ce bilan, et probablement le mettre en cohérence avec celui obtenu sur la gravière de la Cocharde.

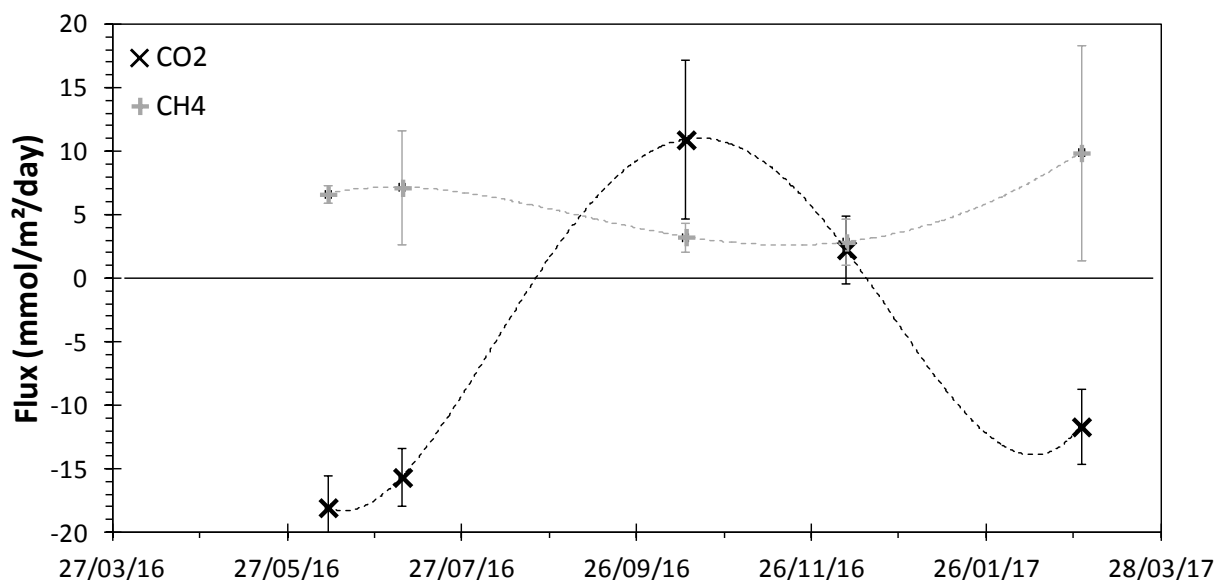


Figure 15 : Flux de CO₂ et de CH₄ déterminés par la méthode de la chambre flottante pour les gravières G4 et G5

5. Conclusions et perspectives

La quantification du bilan hydrique et du fonctionnement hydrologique de la gravière est un préalable nécessaire à l'étude de son fonctionnement métabolique. Les données météorologiques permettent de déterminer le flux net résultant des précipitations et de l'évaporation. Les variations de hauteur d'eau dans la gravière s'expliquent alors par le bilan entre ce flux « météorologique » net et celui associé aux eaux souterraines, ainsi qu'aux eaux de surface en période de crue. A l'échelle annuelle, le bilan hydrique présente un déficit net, et les gravières (et en particulier la gravière de la Cocharde) apparaissent alimentées par les eaux souterraines. Avec un marnage (hors crue) d'environ 1m, pour un déficit hydrique de 0.42 m, la gravière de la Cocharde est caractérisée par un apport net important d'eau souterraine. A l'échelle saisonnière, l'intensité et le sens du flux gravière-nappe sont variables, avec en particulier un flux net depuis la gravière vers la nappe en période sèche. Le suivi continu de la conductivité dans les gravières, associé à un suivi ponctuel des concentrations en ions majeurs, permet de quantifier plus précisément les flux entrants et sortants d'eau souterraine. La réactivité biogéochimique et en particulier la précipitation de calcite, observée dans la gravière de la Cocharde pendant l'été 2018, peut cependant limiter cette quantification.

L'occurrence de la crue de la Seine en janvier 2018 a entraîné une forte perturbation transitoire de ce fonctionnement hydrologique, ainsi que des perturbations du fonctionnement biogéochimique, qui peuvent en partie être identifiées par le suivi haute fréquence et les campagnes basse fréquence

La mesure directe des flux de CO₂ et de CH₄ par la méthode de la chambre flottante, avec un pas de temps de 6 semaines environ, permet d'estimer les émissions nettes de ces deux gaz par la gravière de la Cocharde à l'échelle annuelle. A l'échelle saisonnière, les flux varient en intensité et en sens. En période estivale, l'intensité des flux de méthane augmente alors que le CO₂ est pompé par la gravière. Ces effets contrastés seraient dû au fonctionnement en deux couches du plan d'eau stratifié thermiquement, combinant une minéralisation anaérobie pour le compartiment benthique (libérant du méthane capable de remonter jusqu'à l'interface eau-air) tandis qu'une forte activité photosynthétique a lieu dans la couche superficielle (consommant le CO₂ y compris celui diffusant depuis la couche profonde). Le suivi partiel dans une autre gravière semble confirmer ce fonctionnement.

La première série temporelle haute fréquence de pression partielle de CO₂ dans l'eau a été acquise dans la gravière de la Cocharde en juillet-août 2018. Cette méthodologie innovante ouvre de nombreuses

perspectives pour la compréhension du fonctionnement métabolique et du cycle du carbone. La dynamique mesurée du CO₂ dissous est cohérente avec celle de l'oxygène dissous et du métabolisme qui en est déduit. La mesure du pH en continu reste cependant nécessaire pour aller plus loin et estimer le métabolisme à partir de pCO₂.

L'étude de la gravière de la Cocharde et celle des gravières G4 et G5, situées plus en aval dans la plaine de la Bassée, et plus proches de la Seine, montre que les moyennes annuelles et les dynamiques des flux de CO₂ et de CH₄ sont au premier ordre comparables, même si les fonctionnements biogéochimiques semblent plus différer.

Bibliographie

- Bastviken, D., J. J. Cole, M. L. Pace and M. C. Van de Bogert (2008). Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. *Journal of Geophysical Research* 113(G02024): 1-13.
- Crusius, J. and R. Wanninkhof (2003). Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography* 48(3): 1010-1017
- Groleau, A.; Sarazin, G.; Vinçon-Leite, B.; Tassin, B.; Quiblier-Llobéras, C. Tracing calcite precipitation with specific conductance in a hard water alpine lake (Lake Bourget). *Water Res.* 34:4151-4160; 2000
- Jézéquel, D.; Guillon, S. (2017). Projet DEGASE : Variabilité temporelle et spatiale des flux de CO₂ et CH₄ et du métabolisme dans deux gravières de la Bassée. PIREN-Seine - Phase VII - Rapport 2017.
- Jost, A., Wang, S., Labarthe, B. and Flipo, N. (2017) Impact hydrodynamique des gravières dans la plaine alluviale de la Bassée, PIREN-Seine - Phase VII - Rapport 2017, p. 14.
- Lambert, M. and J.-L. Fréchette (2005). Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies. *Greenhouse Gas Emissions—Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*, Environ. Sci. Ser. A. Tremblay, L. Varfalvy, C. Roehm and M. Garneau (Eds). Berlin, Springer
- Liss, P. S. and L. Merlivat (1986). Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. The role of air-sea exchange in geochemical cycling, Springer: 113-127
- MacDonald, J., D. Fowler, K. Hargreaves, U. Skiba, I. Leith and M. Murray (1998). Methane emission rates from a northern wetland; response to temperature, water table and transport. *Atmospheric Environment* 32(19): 3219-3227.
- McMahon, T.A., Peel, M.C., Lowe, L., Srikanthan, R. and McVicar, T.R. (2013) Estimating actual, potential, reference crop and pan evaporation using standard meteorological data: a pragmatic synthesis. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 17, 1331-1363.
- Mollema, P.N. and Antonellini, M. (2016) Water and (bio)chemical cycling in gravel pit lakes: A review and outlook. *Earth-Science Reviews* 159, 247-270.
- Morel, F. M. M. (1983). *Principles of Aquatic Chemistry*. New York, J. Wiley and Sons. Chemical enhancement (p 167-173).
- Nightingale, P. D., G. Malin, C. S. Law, A. J. Watson, P. S. Liss, M. I. Liddicoat, J. Boutin and R. C. Upstill-Goddard (2000). In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles* 14(1): 373-387
- Schanen, O. Analyse et modélisation de l'impact hydrodynamique et biogéochimique des lacs de gravière sur la nappe alluviale du Val de Seine. Thèse de Université Paris 6; 1998.
- Wanninkhof, R., J. Ledwell and J. Crusius (1991). Gas Transfer Velocities on Lakes Measured with Sulfur Hexafluoride. *Air-Water Mass Transfer*. S. C. Wielhlems and J. S. Gulliver, American Society of Civil Engineering: 413-43
- Weiss, R. F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* 2(3): 203-215
- Winslow, L.A., Zwart, J.A., Batt, R.D., Dugan, A.H., Woolway, R.I., Corman, J.R., Hanson, P.C., Read J.S. (2016). LakeMetabolizer: An R package for estimating lake metabolism from free-water oxygen using diverse statistical models. *Inland Waters*, Vol 6, No 4. 622-636.

Assimilation des données de l'oxygène dissous en Seine par ProSe-PA

Shuaitao WANG^{1*}, Nicolas Flipo¹, Thomas Romary¹

¹ Université PSL, Mines ParisTech, Equipe Systèmes Hydrologiques et Réservoirs
* shuaitao.wang@mines-paristech.fr

Résumé

L'efficacité du filtre particulaire est démontrée sur un cas synthétique (Wang et al., 2019). Dans ce chapitre, ProSe-PA est appliqué sur un cas réel qui décrit la Seine depuis l'amont de Paris jusqu'à l'estuaire. Avant d'assimiler les mesures réelles en O₂, un diagnostic de la simulation des concentrations en O₂ par le modèle direct a été réalisé. Ce diagnostic permet d'atténuer les surestimations de l'oxygène dissous soulignées par Vilmin, (2014) en travaillant les clés de répartition de la matière organique dissoute (MOD) dans la rivière ainsi qu'une calibration des activités de la MOD biodégradable. Une fois ce réajustement réalisé, ProSe-PA assimile les mesures en O₂ de l'année 2011 à 8 stations gérées par le SIAAP. Les résultats montrent une amélioration significative des concentrations en O₂ simulées et une bonne identification des propriétés physiologiques des phytoplanctons pendant les blooms algaux. Pour les paramètres bactériens, une bonne identifiabilité est observée pour des périodes de fortes désoxygénations. En revanche, des oscillations de paramètres apparaissent, certainement dues à des effets de compensation entre paramètres et/ou de variations des conditions aux limites.

Points clefs

- Assimilation des données d'O₂ réelles de l'année 2011 en Seine par ProSe-PA
- Une amélioration significative des concentrations en O₂ simulées
- Une bonne identification des propriétés physiologiques des phytoplanctons pendant les blooms algaux
- Une bonne identifiabilité des propriétés physiologiques des bactéries pour les périodes de fortes désoxygénations
- Une nécessité de recherche sur les incertitudes des conditions aux limites et sur les compensations des paramètres

Pour citer cet article : Shuaitao Wang, Nicolas Flipo, Thomas Romary, *Assimilation des données de l'oxygène dissous en Seine par ProSe-PA*, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5, 2019.

Sommaire

Introduction.....	120
1. Diagnostic de la simulation des concentrations en O ₂ pour l'année 2011.....	120
1.1. Reproduction des concentrations en O ₂ par une simulation directe.....	120
1.2. Profil en long des matières organiques biodégradables (MOD1 et MOD2).....	120
2. Spéciation de la matière organique dissoute à l'amont du domaine.....	123
2.1. Déficit en MOD biodégradable.....	123
2.2. Réactivités des MODs biodégradables.....	124
3. Performances de ProSe-PA pour l'année 2011.....	125
3.1. Stratégie de modélisation.....	125
3.2. La taille effective pour le ré-échantillonnage lors de la simulation.....	125
3.3. Concentrations en O ₂ simulées par ProSe-PA.....	126
3.4. Identifiabilité des propriétés physiologiques.....	129
3.5. Difficultés d'identification des paramètres.....	136
4. Conclusions.....	139
Bibliographie.....	140

Introduction

La mise en place d'une nouvelle version de ProSe, ProSe-P, a permis de réduire le temps de calcul des simulations biogéochimiques (Wang et al., 2018b). Un algorithme du filtre particulaire est implémenté dans ProSe-P afin de construire de nouveau une version de ProSe : ProSe-PA (ProSe en Parallèle et Assimilation de données, (Wang et al., 2019)). L'efficacité du filtre particulaire en assimilation des données de l'oxygène dissous est démontrée sur cas synthétique (Wang et al., 2019). L'objectif de ce chapitre est de tester ProSe-PA sur un cas réel de la Seine depuis l'amont de Paris jusqu'à l'estuaire. Dans ce chapitre, on ne présente pas le principe du filtre particulaire implémenté dans ProSe-P. L'algorithme du filtre particulaire et ses performances sur le cas synthétique est détaillés dans Wang et al., (2019).

1. Diagnostic de la simulation des concentrations en O₂ pour l'année 2011

En 2011, trois blooms algaux ont été observés dans la Seine à la station Bougival (Groleau et al., 2014). Le bloom de mars est principalement constitué de diatomées de type *Synedra ulna*, *Cyclotella spp.* et *Nitzschia spp.*, tandis que le bloom de mai est dominé par les diatomées de type dianoflagellées enkystées (Groleau et al., 2014; Escoffier et al., 2018). Enfin, le bloom de juillet est constitué notamment d'algues de l'espèce *Cyclotella spp.* (Escoffier et al., 2018).

Vilmin (2014) a calibré les températures optimales et les taux de croissance maximaux des cortèges d'espèces de mars et de juillet. Le bloom de mars est caractérisé par une température de 10 °C et un écart-type de 8 °C, tandis que le bloom de juillet a une température optimale plus élevée (23 °C) et un écart-type de 8 °C. Cette nouvelle paramétrisation a permis d'améliorer la reproduction des concentrations en O₂.

Cependant, Vilmin (2014) a souligné que le modèle ProSe a tendance à surestimer les concentrations en O₂ en certaines stations. Dans la suite, la relation entre cette surestimation et la disponibilité de la MOD est mise en évidence.

1.1. Reproduction des concentrations en O₂ par une simulation directe

Une simulation pour l'année 2011 par ProSe-P est réalisée. Une seule espèce de phytoplancton et de bactérie hétérotrophe est considérée pour cette simulation. On peut observer des surestimations d'O₂ en temps sec soulignées par Vilmin (2014). C'est notamment le cas aux stations de Chatou, Sartrouville et Méricourt entre les jours 250 et 300 pour l'année 2011 (Fig. 1 et 2). Les écarts entre observations et simulations peuvent dépasser plus de 2 mgO₂/L, notamment autour du jour 160. L'hypothèse est posée d'un déficit en MOD biodégradable dans les conditions aux limites ainsi qu'une mauvaise paramétrisation des cinétiques de la MOD.

1.2. Profil en long des matières organiques biodégradables (MOD1 et MOD2)

Afin de vérifier la disponibilité des matières organiques dissoutes biodégradables (MOD1 et MOD2), les profils en long des MOD1 et MOD2 simulés par ProSe-P sont tracés entre Suresnes (PK 674 km) et Méricourt (PK 779 km) (Fig. 3). Le PK signifie Point Kilométrique. Dans le modèle, le point aval du modèle (Poses) est fixé à 862 km. Le PK à un point donné se fait par un calcul algébrique.

Le profil en long indique que le prélèvement de MOD1 est limité avant Seine Aval (PK 720 km). Le niveau de MOD1 reste quasiment constant (0.25 mgC/L). Les concentrations en O₂ sont donc surestimées aux stations Chatou et Sartrouville. Ceci est lié à la constante de demi-saturation K_s fixée à 0.25 mgC/L. Cette valeur est deux fois plus grande que la valeur déterminée (0.1 mg/L) par Garnier et al. (1992). En revanche, les rejets de la station d'épuration Seine Aval permettent d'enrichir la concentration en MOD1 (0.53 mgC/L). Cet enrichissement en MOD1 assure une bonne reproduction des concentrations en O₂ à la station Andrésy (PK 729 km) (Fig. 2). Cependant la concentration en MOD1 est proche de 0.1 mgC/L à la station Méricourt (PK 779km), la croissance des bactéries est donc limitée. C'est pourquoi on observe une surestimation de l'oxygène dissous à la station Méricourt (Fig. 2).

De même, la transformation de MOD2 en MOD1 est aussi limitée (Fig. 3). La constante de demi-saturation K_{mod2} est fixée à 2.5 mgC/L, ce qui est très élevé en comparaison des concentrations en MOD2 (< 0.7 mgC/L).

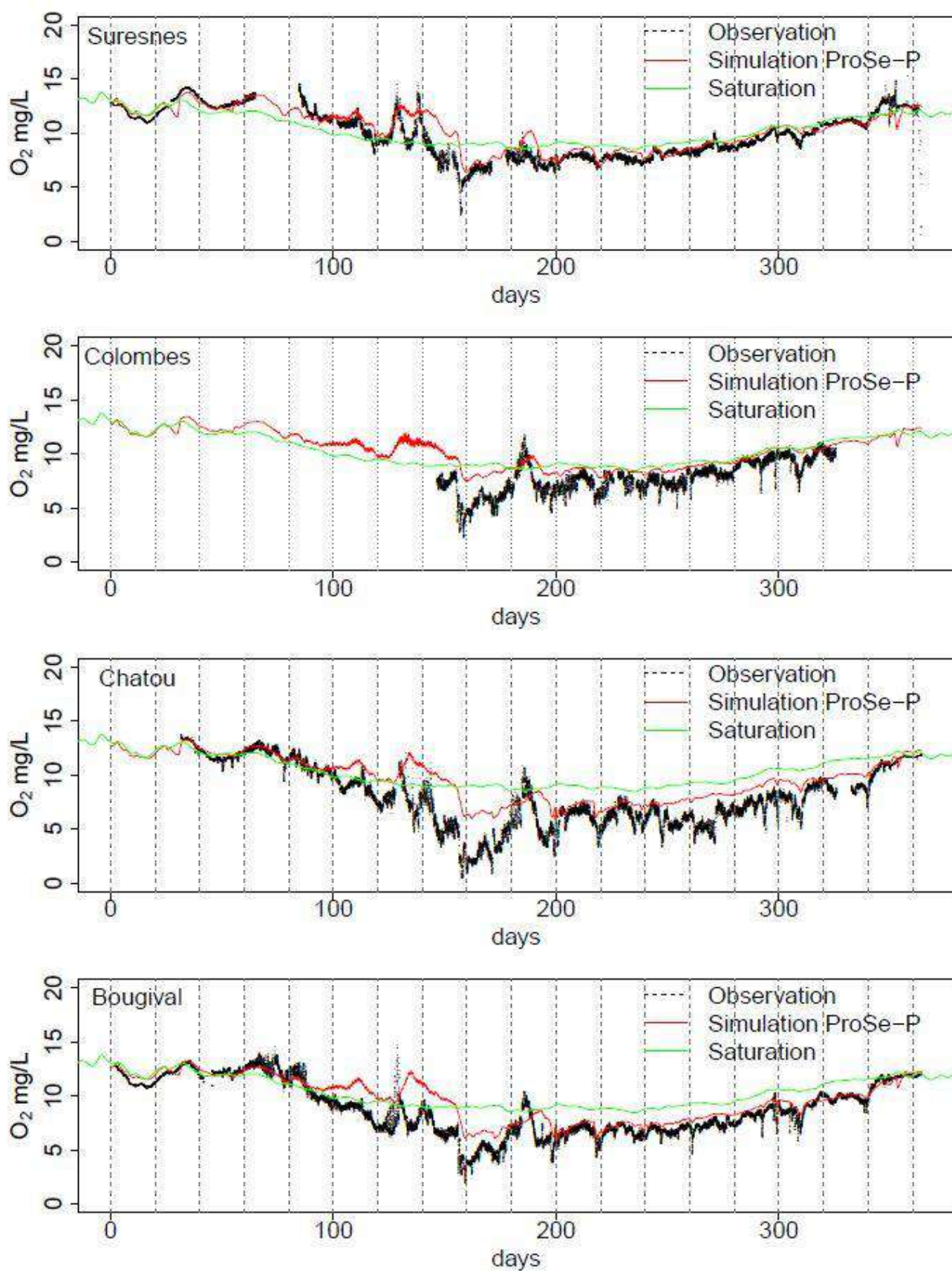


Figure 1. Chroniques de concentrations en O_2 observées (ligne noire) et simulées (ligne rouge) avec le modèle direct ProSe-P aux stations du SIAAP

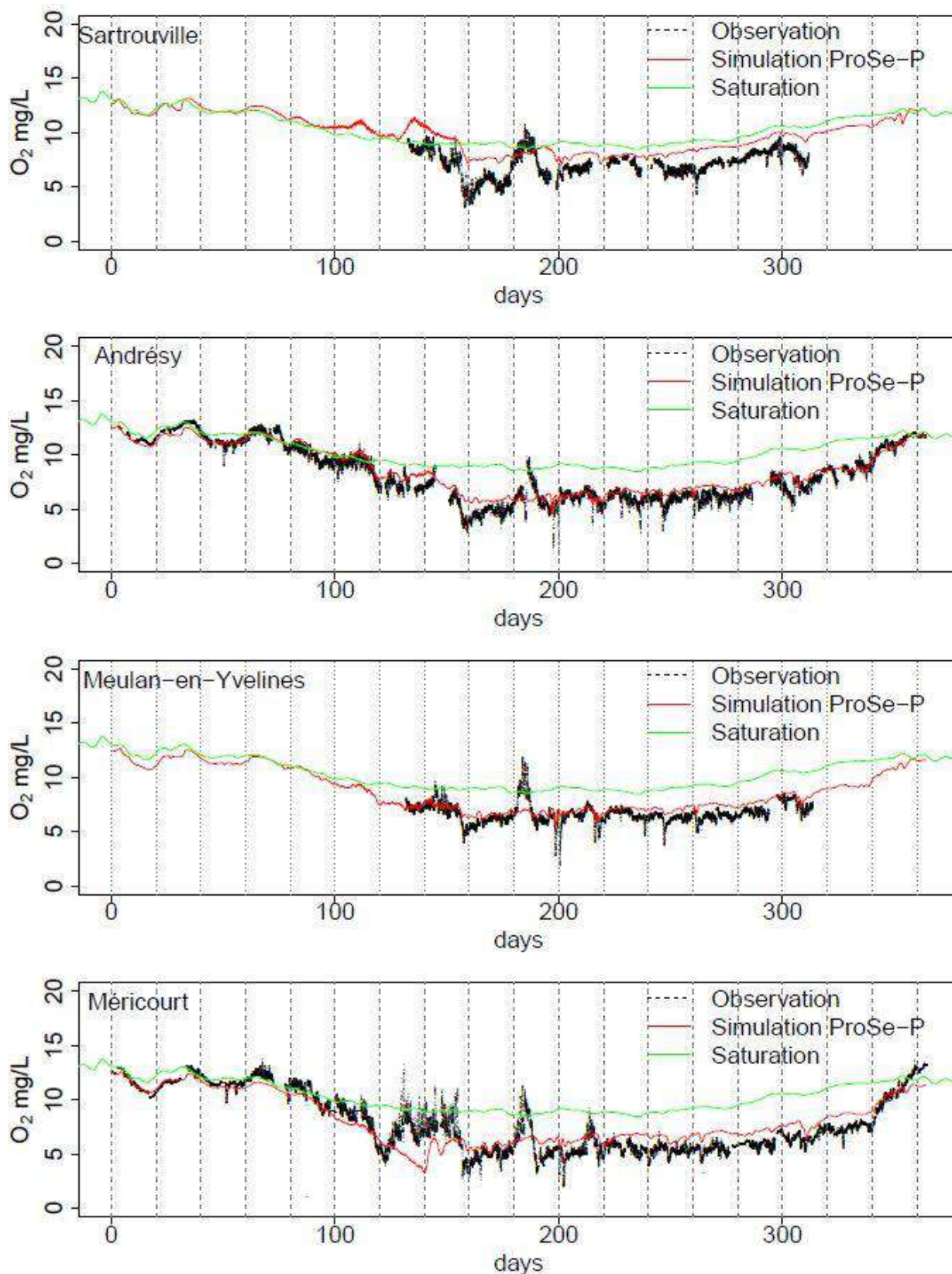


Figure 2. Chroniques de concentrations en O_2 observées (ligne noire) et simulées (ligne rouge) avec le modèle direct Prose-P aux stations du SIAAP

L'analyse des chroniques temporelles à plusieurs stations, couplée à celle des profils en long permet de relier la surestimation de l'oxygène à un déficit en MOD biodégradable et aux cinétiques que les bactéries contrôlent. La spéciation de la MOD (biodégradable et réfractaire) et la calibration des paramètres liés aux réactivités de la MOD biodégradable (K_s , K_{mod2}) sont donc nécessaires.

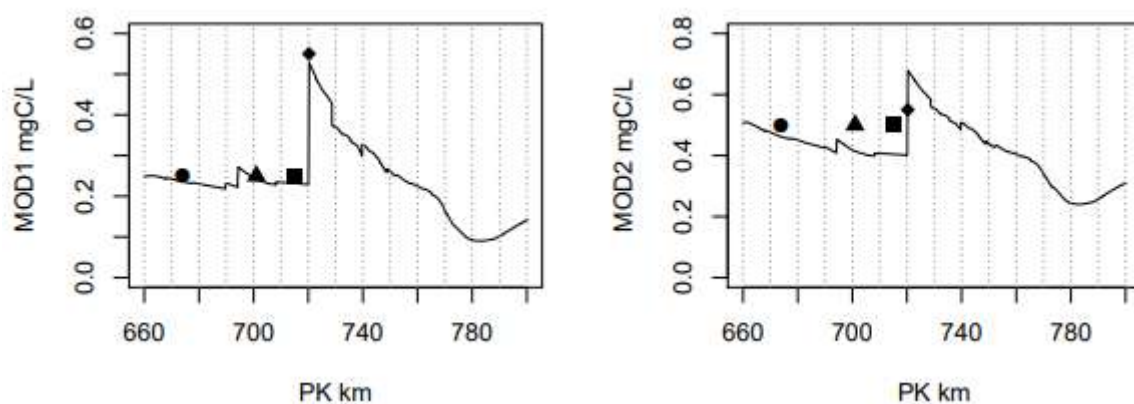


Figure 3. Profil longitudinal de MOD1 et MOD2 entre Suresnes et Méricourt pour le jour 264. Les symboles de gauche à droite représentent les positions de Suresnes, Chatou, Sartrouville, Seine Aval. PK : point kilométrique, 862 km à Poses

2. Spéciation de la matière organique dissoute à l'amont du domaine

Dans C-RIVE, la matière organique dissoute est décomposée en trois fractions : MOD1 (Matière Organique Dissoute rapidement biodégradable, en moins de 5 jours), MOD2 (Matière Organique Dissoute lentement biodégradable en moins de 45 jours) et MOD3 (Matière Organique Dissoute réfractaire). La répartition des trois types de MOD dans les rivières est estimée à l'aide de relations empiriques basées sur la concentration en carbone organique total (COT) (Vilmin, 2014, p.235). Ces relations sont présentées dans la table 1. Au total, 30% des MOD sont considérées comme biodégradables (MOD1 et MOD2).

D'après la simulation par le modèle déterministe (Fig. 1 et 2), il semble que 30% de la MOD ne soient pas suffisants pour assurer une bonne simulation de l'oxygène dissous en temps sec (250-300 jours). Cette relation (MOD biodégradable et réfractaire) devrait être corrigée. Pour corriger cette relation, les déficits en MOD biodégradable sont estimés à chaque station de mesure dans la suite.

2.1. Déficit en MOD biodégradable

Les surestimations en O_2 traduisent un déficit de MOD biodégradable. On considère que ce déficit est lié notamment aux apports des grands fleuves (Seine, Marne et Oise). Les déficits en MOD labile peuvent être calculés entre 250 et 300 jours à chaque station de mesure. Puisque le débit est relativement stable pour cette période, l'influence des rejets des DOs est peu importante. De plus, les blooms des algues n'ont pas été observés dans la Seine. Le système de la rivière est ainsi moins compliqué que celui en bloom. La surestimation en O_2 est principalement liée aux réactivités de la MOD. Dans la suite ces déficits en matière biodégradable sont compensés en diminuant la part de MOD réfractaire dans la répartition de la MOD.

Les deux stations (Sartrouville et Méricourt) représentent les déficits les plus grands (Tab. 2) avec des pourcentages de 14.4% et 11.6%. L'éloignement de ces stations des amonts et points de rejets expliquent ces forts déficits en O_2 du fait d'un déficit de MOD. A l'opposé, les stations proches des discontinuités sont bien simulées comme Suresnes et Andrésy (déficit de MOD de 2.1% et 3.1%).

Afin de corriger ces biais, la fraction de MOD biodégradable apportée par les grandes rivières (Seine, Marne et Oise) est augmentée en diminuant la fraction de MOD3. Selon le calcul (Tab. 2), environ 25% de la MOD3 apportée (14.4 + 11.6) par les rivières devraient être répartis en MOD1 et MOD2. Après la correction, 47.5% des MOD sont considérés comme biodégradables. Dans le système aquatique, la fraction de MOD biodégradable par rapport à MOD est entre 11% et 59% (Servais et al., 1987). Cette fraction corrigée (47.5 %) reste ainsi dans une gamme acceptable.

Tableau 1. Répartition des différents types de matière organique dissoute

Variables ProSe	[MOD1]	[MOD2]	[MOD3]
Seine, Marne, Oise	0.072[COT]	0.168[COT]	0.56[COT]
	=0.09[MOD]	=0.21[MOD]	0.7[MOD]

Tableau 2. Déficit en MOD biodégradable pour la période 250-300 jours par rapport à MOD3

Stations	Suresnes	Colombes	Chatou	Bougival
Déficit (%)	2.1	8.1	6.5	2.2
Stations	Sartrouville	Andrésy	Meulan-en-Yvelines	Méricourt
Déficit (%)	14.4	3.1	5.4	11.6

2.2. Réactivités des MODs biodégradables

Dans C-RIVE, la MOD1 est considérée comme substrat et est assimilée directement pour la croissance des bactéries hétérotrophes. L'hydrolyse exoenzymatique de MOD2 vers MOD1 est liée à la biomasse bactérienne. Ces deux processus sont exprimés à l'aide des équations de Monod. La répartition de MOD3 en MOD1 et MOD2 est modélisée suivant les équations (1) et (2) paramétrées à l'aide des valeurs de la table 3.

$$hyd_{mod2} = k_{hyd,max} \frac{MOD2}{MOD2+K_{mod2}} BH_{tot} \quad (1)$$

$$\mu_{BH} = \mu_{BH,max} \frac{MOD1}{MOD1+K_s} \quad (2)$$

Avec,

$k_{hyd,max}$ [h⁻¹] : Coefficient d'hydrolyse de MOD2 en MOD1

K_{mod2} [mgC/L] : Constante de demi-saturation pour l'hydrolyse de MOD2

BH_{tot} [mgC/L] : Biomasse totale des bactéries hétérotrophes

$\mu_{BH,max}$ [h⁻¹] : Taux de croissance maximal

K_s [mgC/L] : Constante de demi-saturation pour la croissance des bactéries hétérotrophes

Les trois paramètres (K_s , K_{mod2} et $K_{hyd,max}$) ne sont actuellement pas intégrés dans le schéma d'assimilation de données. Comme décrit dans la section précédente (Section 2.2), une calibration des paramètres est nécessaire. Afin de calibrer ces trois paramètres en fonction de la répartition de MOD3 (Tab. 3), un balayage des trois paramètres est réalisé (Tab. 4). Au total, 2970 simulations ont été lancées, les RMSEs (*Root Mean Square Error*) sont calculées entre les jours 250 et 300 à chaque station. On sélectionne les simulations correspondant à la RMSE minimale de chaque station. Les stations sont numérotées depuis l'amont vers aval : 1. Suresnes, 2. Colombes, 3. Chatou, 4. Bougival, 5. Sartrouville, 6. Andrésy, 7. Meulan-en-Yvelines, 8. Méricourt.

Tableau 3. Répartition (ratio) de 25% de MOD3 en MOD1 et MOD2

MOD biodégradable	Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3
MOD1	0.00	0.25	0.50
MOD2	1.00	0.75	0.50

Tableau 4. Les valeurs des paramètres liés aux réactivités de la MOD biodégradable pour le balayage

K_s [mgC/L]	0.05 0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11 0.12 0.13 0.14 0.15
K_{mod2} [mgC/L]	0.20 0.25 0.30 0.40 0.50 0.60 0.70 0.80 0.90 1.00 1.10 1.20 1.30 1.40 1.50
$K_{hyd,max}$ [1/h]	0.25 0.35 0.45 0.55 0.65 0.75

A partir des résultats obtenus, on sélectionne la simulation nommée par 0.00_1.00_0.05_0.20_0.55 (ratioMOD1_ratioMOD2_ K_s K_{mod2} $K_{hyd,max}$, Wang, (2019)). Cette simulation permet en effet de diminuer la RMSE à la fois pour les stations Chatou (3), Sartrouville (5) et Méricourt (8) où le modèle direct surestime beaucoup les concentrations en O_2 (Fig. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et 2). 25% des MOD3 sont totalement réparties en MOD2 (100%). Les constantes de demi-saturation faibles ($K_s = 0.05$ mgC/L et $K_{mod2} = 0.20$ mg/L) favorisent également la réactivité des MODs biodégradables. Les nouvelles clés de répartition de la MOD sont indiquées Table 5.

Tableau 5. Répartition des différents types de matière organique dissoute après la calibration

Variable ProSe	[MOD1]	[MOD2]	[MOD3]
Seine, Marne, Oise	0.09[MOD]	0.385[MOD]	0.525[MOD]

3. Performances de ProSe-PA pour l'année 2011

Suite à la redéfinition des clés de répartition de la MOD, le schéma d'assimilation de données est maintenant évalué en Seine pour l'année 2011. L'objectif de cette partie est d'identifier les propriétés physiologiques des communautés vivantes et de bien reproduire les concentrations en O_2 . Les mesures en O_2 à chaque quart d'heure à 8 stations du SIAAP (Suresnes, Colombes, Chatou, Bougival, Sartrouville, Andrésy, Meulan-en-Yvelines, Méricourt) sont assimilées par ProSe-PA.

3.1. Stratégie de modélisation

Dans ce cas réel, une espèce phytoplanctonique et une espèce de bactérie hétérotrophe sont introduites dans ProSe-PA. Les biomasses des deux espèces sont obtenues par la somme des espèces identifiées dans le milieu (Vilmin, 2014).

On suppose que l'erreur de mesure est proportionnelle aux valeurs mesurées (10%). La perturbation des paramètres après le ré-échantillonnage est identique à celle utilisée dans le cas synthétique soit 10% de la gamme de chaque paramètre. La table 6 récapitule la configuration du filtre.

Tableau 6. Paramètres numériques du filtre particulière (Wang et al. 2019)

Nombre de particules	Seuil de ré-échantillonnage	Erreur _{obs}	Perturbation
500	100	10%	10%

3.2. La taille effective pour le ré-échantillonnage lors de la simulation

La taille effective (N_{eff}) est un critère permettant d'évaluer la diversité de l'ensemble des particules simulées. Lorsque N_{eff} passe sous 150, un ré-échantillonnage qui consiste à parcourir l'espace des paramètres autour des valeurs les plus probables est nécessaire. La taille effective est globalement supérieure à 150 pour les 100 premiers jours de simulation (Fig. 4). Le filtre peut bien reproduire les concentrations en O_2 . Cependant, la taille effective a tendance à descendre plus fréquemment au-dessous du seuil de 150 à partir du jour 100. Pour certains moments entre les jours 150 et 200, de fortes dégénérescences sont observées (Fig. 4). Ce qui indique que quasiment toutes les particules ont un poids nul ou très faible. Le filtre a alors des

difficultés pour corriger les concentrations en O₂ simulées. Des écarts importants entre observation et simulation peuvent être observés pour cette période (Fig. 5 et 6). Ces difficultés pourraient être liées aux incertitudes des conditions aux limites ou aux incertitudes de la transformation du phytoplancton détritique en MOD biodégradable pour cette période. Pour rappel, les conditions aux limites sont considérées parfaites. Néanmoins, la diversité des particules est rétablie par la perturbation des paramètres après le ré-échantillonnage. Ce maintien de la diversité des particules par la perturbation assure ensuite la simulation de l'oxygène dissous après le jour 200 où la taille effective est globalement supérieure à 50 (Fig. 4).

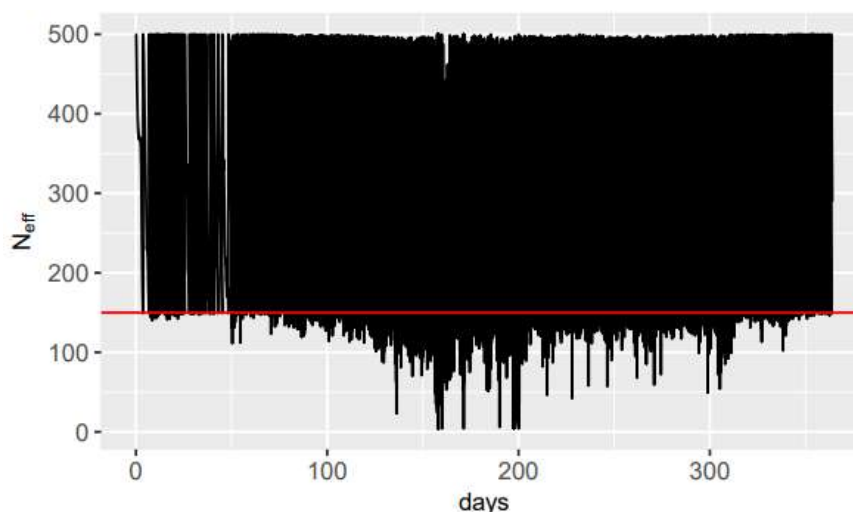


Figure 4. L'évolution de la taille effective (N_{eff}) pour le ré-échantillonnage.

3.3. Concentrations en O₂ simulées par ProSe-PA

Afin d'évaluer les performances de ProSe-PA sur le cas réel, les critères statistiques (RMSE et KGE $= 1 - \sqrt{(r - 1)^2 + (\beta - 1)^2 + (\gamma - 1)^2}$, (Kling et al., 2012)) sont utilisées. Le filtrage particulaire (ProSe-PA) permet de bien reproduire les dynamiques de l'O₂ (Fig. 5 et 6). Les concentrations en O₂ simulées sont significativement améliorées par ProSe-PA (Tab. 7). En effet, la RMSE diminue de moitié par rapport aux performances de ProSe3.6.9 (Vilmin, 2014). Ces améliorations sont particulièrement impressionnantes aux stations Chatou (0.98 mgO₂/L contre 2.42 mgO₂/L), Sartrouville (1.00 mgO₂/L contre 2.50 mgO₂/L), Meulan-en-Yvelines (0.64 mgO₂/L contre 1.58 mgO₂/L) et Méricourt (1.00 mgO₂/L contre 1.91 mgO₂/L). De même, les coefficients KGEs pour les simulations de ProSe-PA sont tous supérieurs à 0.62, tandis que seulement trois coefficients KGEs (Suresnes, Bougival et Andrésey) étaient supérieurs à 0.62 pour les simulations de ProSe3.6.9 (Tab. 7). La corrélation entre concentrations simulées par ProSe-PA et concentrations observées est supérieure à 0.74 (Meulan-en-Yvelines). Le biais du modèle ($\beta = \frac{\mu_{sim}}{\mu_{obs}}$) est globalement inférieur à 7%, sauf pour la station Sartrouville. Le biais à la station Sartrouville passe en effet de 29% (ProSe3.6.9) à 11% (ProSe-PA). En revanche, la variabilité ($\gamma = \frac{\mu_{sim}/\sigma_{obs}}{\mu_{obs}/\sigma_{sim}}$) des simulations est légèrement sous-estimée par rapport aux observations à l'exception de la station Suresnes qui représente une surestimation de la variabilité de 15%. Il faudrait noter que les concentrations en O₂ entre les jours 250 et 300 sont sous-estimées pour la station Suresnes certainement du fait de l'enrichissement de la MOD biodégradable par la modification des clés de répartition de la MOD. La meilleure simulation est obtenue à la station Andrésey où le coefficient KGE et ses composantes sont excellents entre 0.98 et 1.00.

Ces améliorations contribuent à une meilleure représentation des dynamiques des blooms algaux (Fig. 5 et 6). De plus, les creux d'O₂ engendrés par les rejets anthropiques sont bien reproduits par ProSe-PA. C'est notamment le cas aux stations Andrésey et Meulan-en-Yvelines qui se trouvent juste en aval de la station d'épuration Seine Aval (Fig. 6). Ces chutes d'O₂ étaient difficiles à simuler avec le modèle déterministe direct (Fig. 2).

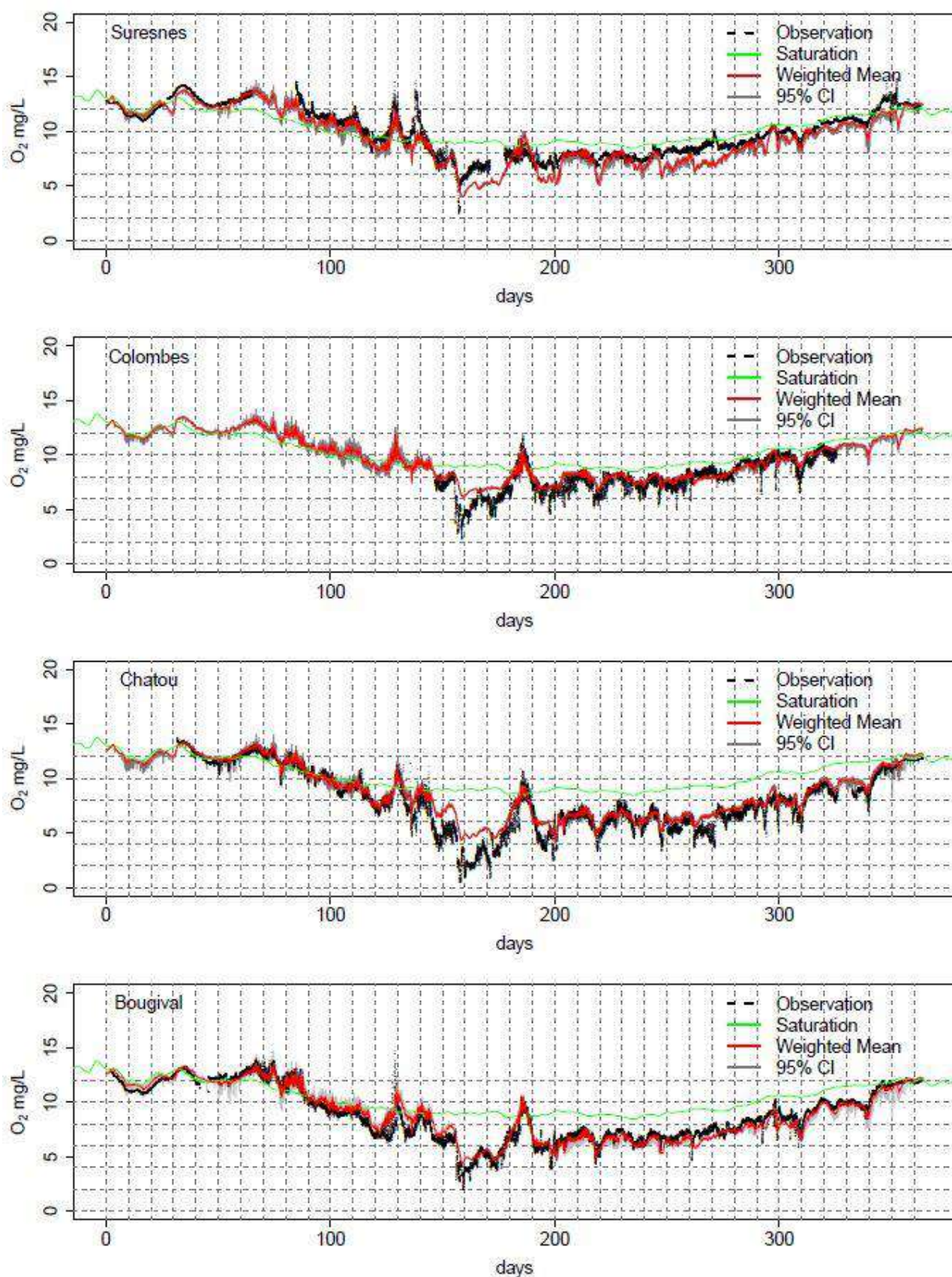


Figure 5. Concentrations en O₂ observées (ligne noire) et simulées (ligne rouge) par ProSe-PA aux stations SIAAP en 2011 (le 1 janvier 2011 = jour 0). Les zones grises présentent les intervalles de confiance à 95%.

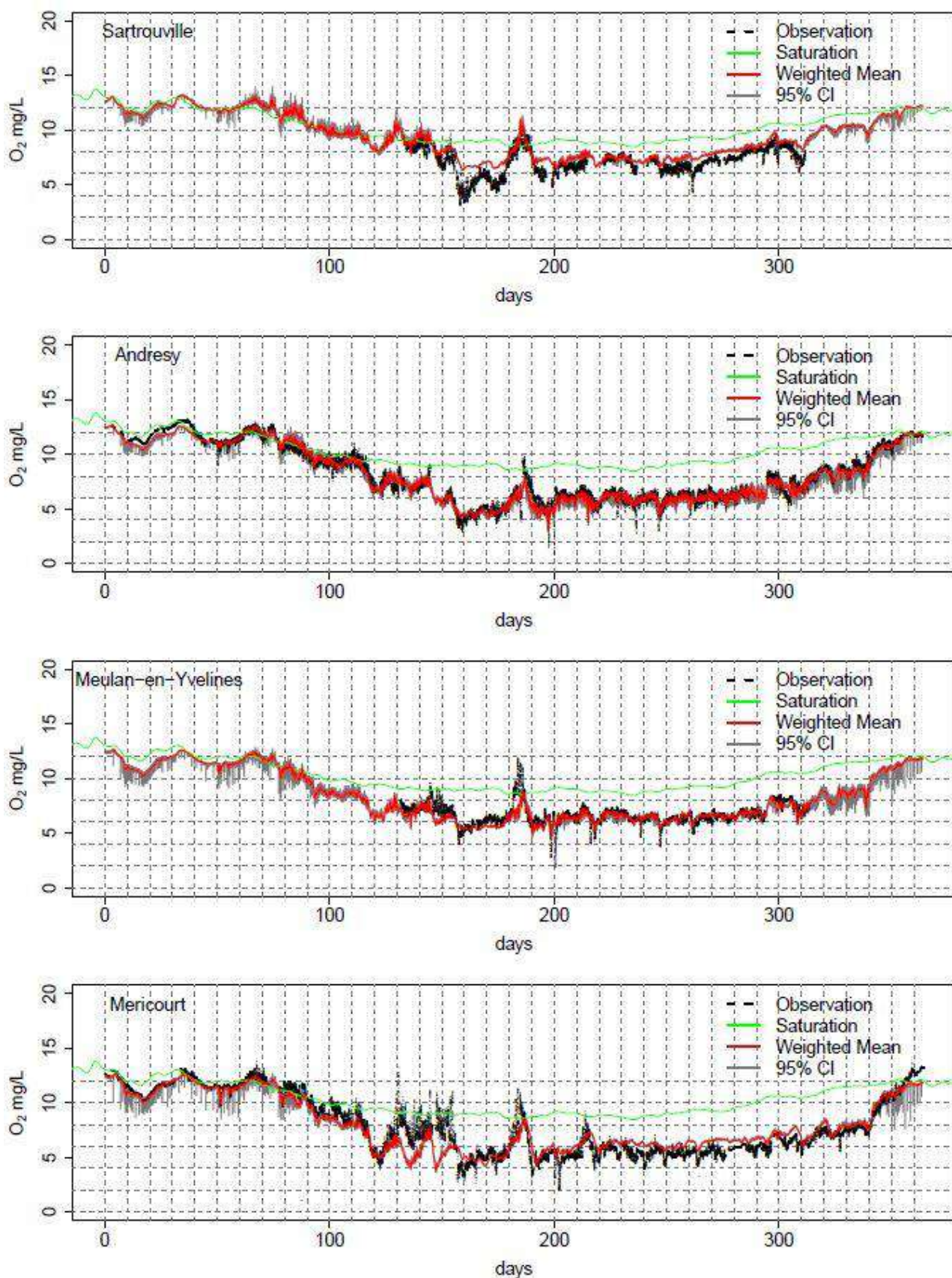


Figure 6. Concentrations en O_2 observées (ligne noire) et simulées (ligne rouge) par ProSe-PA aux stations SIAAP en 2011 (le 1 janvier 2011 = jour 0). Les zones grises présentent les intervalles de confiance à 95%.

Tableau 7. Critère statistique des concentrations en O_2 simulées aux stations de mesure du SIAAP par ProSe3.6.9 et ProSe-PA

2011 Stations	ProSe-PA					ProSe3.6.9				
	RMSE	KGE	r	α	γ	RMSE	KGE	r	α	γ
	mgO ₂ /L	-	-	-	-	mgO ₂ /L	-	-	-	-
Suresnes	0.92	0.83	0.95	0.94	1.15	1.11	0.70	0.88	1.04	0.73
Colombes	0.91	0.63	0.86	1.05	0.66	1.72	0.42	0.72	1.18	0.53
Chatou	0.98	0.79	0.96	1.07	0.80	2.42	0.49	0.75	1.19	0.64
Bougival	0.62	0.97	0.97	1.00	0.99	1.99	0.62	0.71	1.11	0.78
Sartrouville	1.00	0.60	0.87	1.11	0.63	2.50	0.45	0.54	1.29	1.07
Andrésey	0.48	0.98	0.98	0.99	1.00	0.84	0.85	0.95	1.02	0.86
Meulan	0.64	0.62	0.74	0.97	0.73	1.58	0.38	0.42	1.16	1.15
Méricourt	1.00	0.87	0.93	1.00	0.89	1.91	0.58	0.74	1.07	0.68

3.4. Identifiabilité des propriétés physiologiques

Afin d'analyser l'identification des propriétés physiologiques, la méthodologie de classification de l'état du système définie dans le cas synthétique (Wang et al., 2019) est utilisée (Fig. 7). Trois blooms algaux ($C_{chla} > 12 \mu\text{gchla/L}$) sont identifiés (Fig. 7). Le premier bloom débute en mars (62ème jours) et dure environ deux mois. Ce premier bloom a une concentration maximale en chla de $75 \mu\text{gchla/L}$. La température de l'eau varie entre 8 et 20 °C. Le bloom de mai dure moins d'un mois avec la concentration maximale en chla de $85 \mu\text{gchla/L}$. La température de l'eau pour ce bloom est autour de 20 °C. Le bloom de juillet est beaucoup plus court (14 jours). La concentration maximale en chla atteint à $75 \mu\text{gchla/L}$.

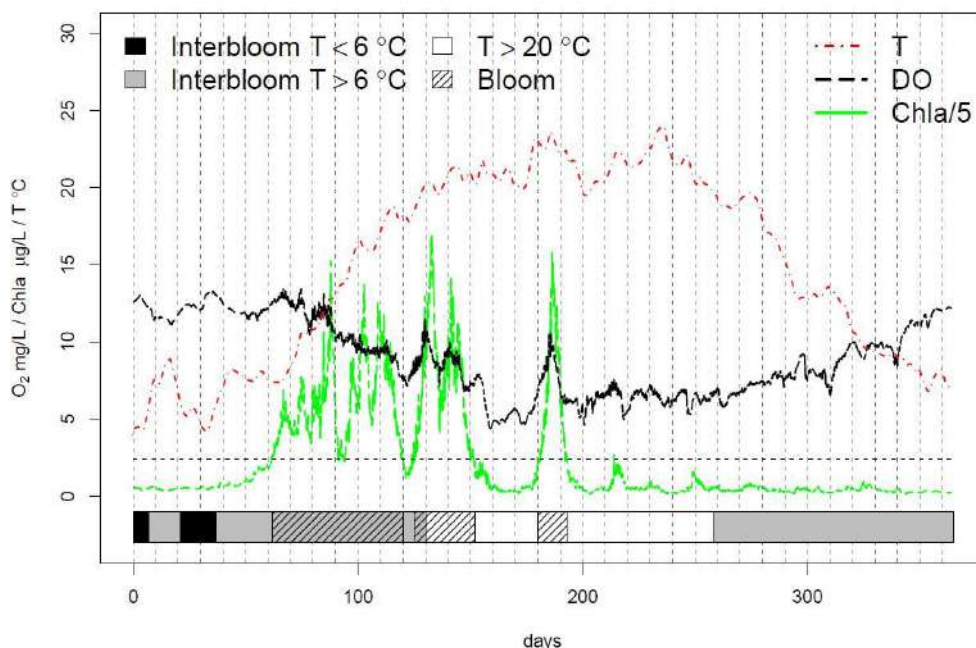


Figure 7. Classification de l'état du système en fonction de la biomasse algale et de la température à la station Bougival

De même, les poids normalisés journaliers des paramètres qui représentent l'évolution de la distribution a posteriori de chaque paramètre sont présentés par des image plots (Fig. 8, 12 et 14). Pour cela, la gamme de chaque paramètre est divisée en 20 intervalles. La somme des poids normalisés journaliers dans chacune intervalle approxime la distribution a posteriori de chaque paramètre. De plus, les distributions a posteriori estimées par une méthode à noyaux pondérés des paramètres sont également tracées pour les périodes intéressantes (Fig. 9, 10, 11, 13 et 15).

3.4.1. Paramètres phytoplanctoniques

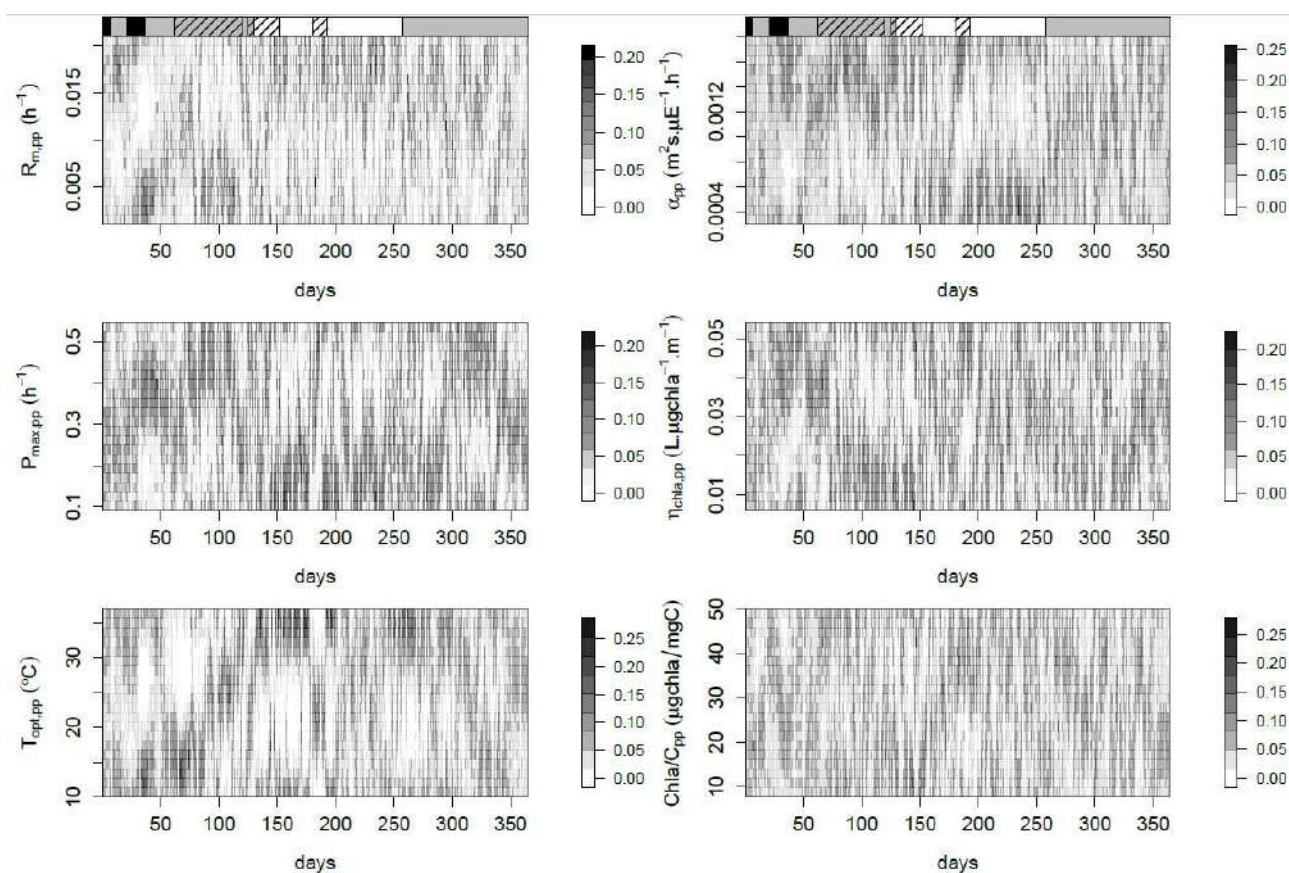


Figure 8. L'évolution des poids normalisés pour les paramètres phytoplanctoniques. Les polygones barrés indiquent les périodes des trois blooms (Fig. 7) et le gradient de couleur signifie un gradient de température de froid à chaud (couleur de foncée à claire)

Bloom de mars

Pour le bloom de mars, ProSe-PA identifie globalement deux propriétés physiologiques. La première est caractérisée par une température optimale ($T_{opt,pp}$) entre 10 et 20 °C (Fig. 8 et 9A.), tandis que la deuxième a une température optimale plus élevée entre 20 et 30 °C (Fig. 8 et 9B.). De même, la respiration de maintenance ($R_{m,pp}$) est plus forte au début du bloom de mars avec une moyenne des modes de 0.012 h^{-1} (Fig. 10A.) que celle de la fin du bloom de mars (0.006 h^{-1} , Fig. 10B.). Le changement du taux de photosynthèse maximal ($P_{max,pp}$) se passe plus tôt vers le 73ème jour (Fig. 11A.). La moyenne des modes passe en fait de 0.28 h^{-1} à 0.44 h^{-1} . La distribution a posteriori de la capacité photosynthétique (α_{pp}) est relativement stable pour le bloom de mars. La moyenne des modes est 0.0015 $m^2.s.\mu E.h^{-1}$.

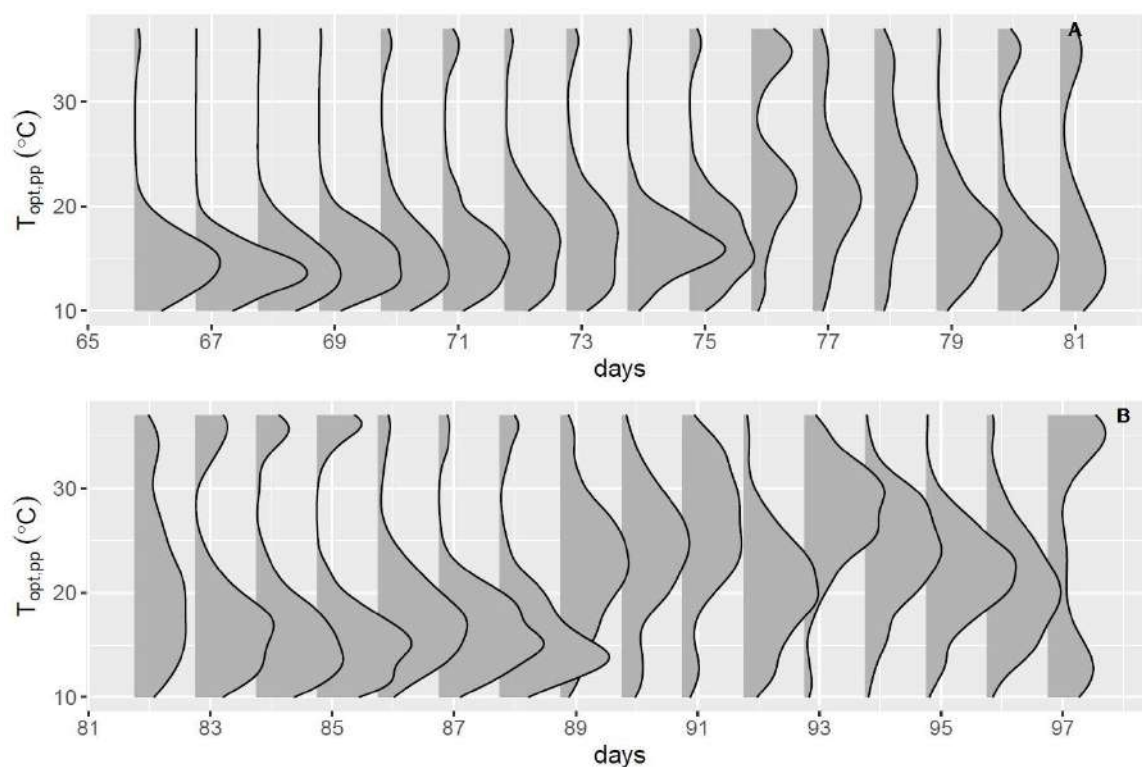


Figure 9. L'évolution de la distribution a posteriori de la température optimale ($T_{opt,pp}$) pour le bloom de mars, le 1 janvier 2011 = jour 0

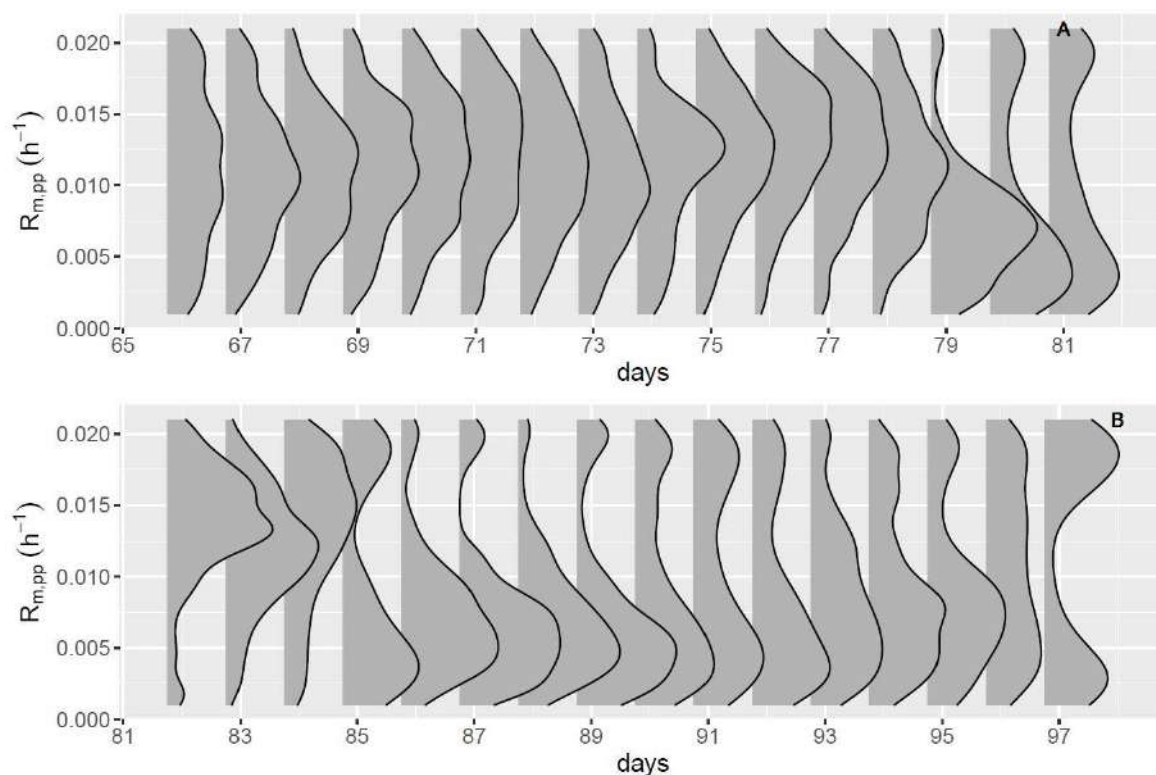


Figure 10. L'évolution de la distribution a posteriori de la respiration de maintenance ($R_{m,pp}$) pour le bloom de mars, le 1 janvier 2011 = jour 0

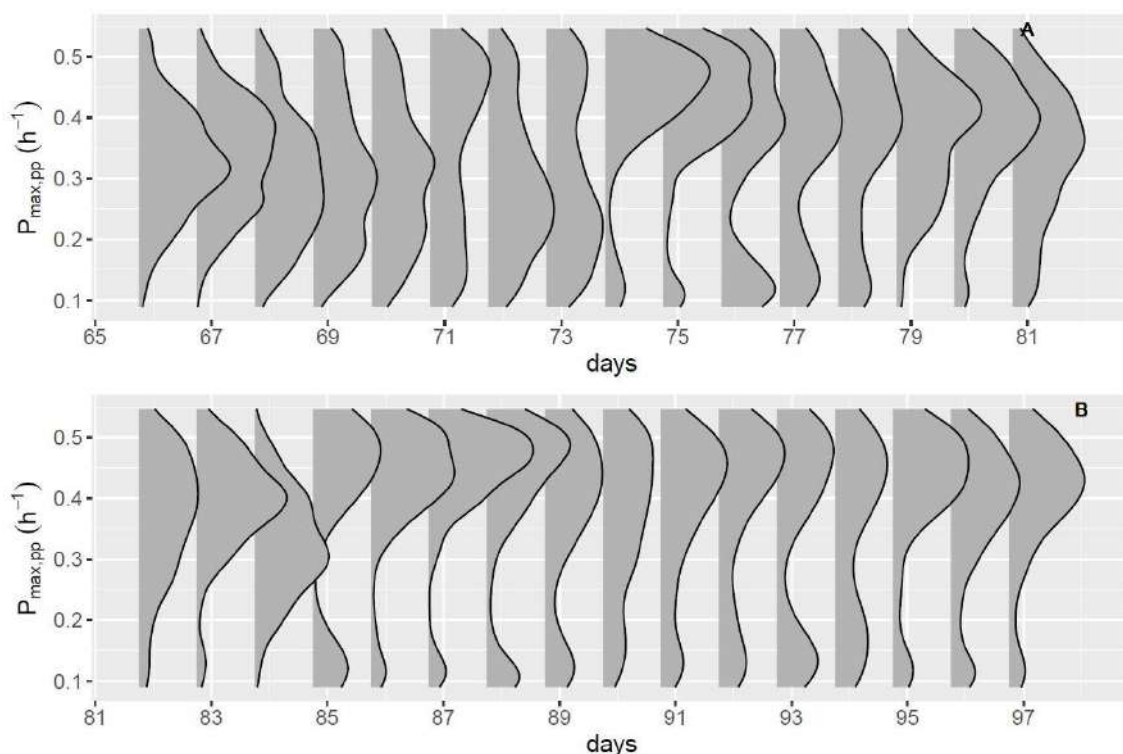


Figure 11. L'évolution de la distribution a posteriori du taux de photosynthèse maximal ($P_{max,pp}$) pour le bloom de mars, le 1 janvier 2011 = jour 0

Bloom de mai

Pendant le bloom de mai, la respiration de maintenance ($R_{m,pp}$) et le taux de photosynthèse maximal ($P_{max,pp}$) ne sont pas stables. Il n'est pas possible d'en identifier un mode principal. En revanche, les autres paramètres sont identifiables. La température optimale ($T_{opt,pp}$) identifiée est élevée (30.9 °C) et les valeurs de la capacité photosynthétique (α_{pp}) et du terme d'extinction lumineuse liée à la concentration en chl a ($\eta_{chl_a,pp}$) sont cohérentes avec celles utilisées par Garnier et al. (1995) et Vilmin (2014) (0.0012 m².s.μE.h⁻¹ et 0.022 L.μgchl a ⁻¹.m⁻¹ respectivement).

Bloom de juillet

Selon les résultats obtenus (Fig. 8), l'identification des paramètres phytoplanctoniques pour le bloom de juillet est cohérente avec celle identifiée pendant le bloom de fin mars et début avril (la deuxième propriété physiologique du premier bloom, Tab. 8), à l'exception de la respiration de maintenance ($R_{m,pp}$, 0.006 contre 0.014 h⁻¹), qui a été identifié peu influent quand la température de l'eau dépasse 20 °C (Wang et al., 2018a).

Par ailleurs, un changement de propriétés lié aux paramètres de photosynthèse est constaté à la fin du bloom de juillet (α_{pp} , $P_{max,pp}$, $\eta_{chl_a,pp}$, Fig. 8). Le filtre particulaire représente ainsi la mortalité du phytoplancton liée à sa sénescence par une diminution du taux de photosynthèse ($P_{max,pp}$), de la capacité photosynthétique (α_{pp}) et du terme d'extinction lumineuse ($\eta_{chl_a,pp}$, η_{water}) (Fig. 12, jours 193-200).

3.4.2. Synthèse des résultats concernant des producteurs primaires

Selon Escoffier et al., (2014), les espèces de diatomées identifiées pour le bloom de mars sont *Synedra ulna*, *Cyclotella spp.*, *Nitzschia spp.*. Garnier et al. (1995) ont souligné que le bloom de printemps dans la Seine est dominé notamment par une espèce de diatomée centrique *Stephanodiscus hantzschii* qui est dans la même famille (*Stephanodiscaceae*) que celle de *Cyclotella spp.*. Descy et al., (2012) indiquent que l'espèce *Stephanodiscus spp.* croit en début de printemps, tandis que *Cyclotella spp.* qui est plus petite, croit en fin de printemps et en été. Descy et al., (2012) ont modélisé le phytoplancton dans la Loire en utilisant deux propriétés physiologiques différentes pour *Stephanodiscus spp.* et *Cyclotella spp.*. Les températures optimales utilisées pour les deux espèces sont 11.0 et 17.0 °C. Vilmin (2014) a utilisé 10.0 et 23.0 °C. Ces valeurs sont globalement identifiées par ProSe-PA pour le bloom de mars (deux) et le bloom de juillet (Tab. 8).

Tableau 8. Comparaison des moyennes temporelles des modes des paramètres identifiées par ProSe-PA avec celles utilisées dans la littérature

Paramètres	ProSe-PA				Vilmin, (2014)		Garnier et al., (1995)
	mars1	mars2	mai	juillet	mars	juillet	diatomée
$T_{opt,pp}$ [°C]	14.8	24.3	30.9	22.8	10.0	23.0	21.0
$R_{m,pp}$ [h^{-1}]	0.012	0.006	-	0.014	0.002	0.002	0.002
$P_{max,pp}$ [h^{-1}]	0.28	0.44	-	0.43	0.20	0.20	0.20
α [$m^2.s.\mu E^{-1}.h^{-1}$]	0.0013	0.0016	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
η [$L.\mu gchla^{-1}.m^{-1}$]	0.036	0.026	0.022	0.036	0.020	0.020	0.030
η_{water} [m^{-1}]	0.042	0.035	0.39	0.44	1.00	1.00	0.32
- : non stable							
Descy et al. (2012), T_{opt} : <i>Stephanodiscus spp.</i> 11 °C; <i>Cyclotella spp.</i> 17 °C							

Pour le bloom de juillet, *Cyclotella spp.* est observée comme la seule espèce algale (Escoffier et al., 2014). Les paramètres identifiés sont globalement cohérents pour le bloom de juillet et le bloom de fin mars (Tab. 8), à l'exception de la respiration de maintenance ($R_{m,pp}$). Ceci indique que l'espèce *Cyclotella spp.* pourrait également être aussi dominante en fin du bloom de mars avec une température optimale de 24.3 °C.

Pour le bloom de mai, même si l'identification des paramètres $R_{m,pp}$ et $P_{max,pp}$ n'est pas stable, les deux pics de concentrations en O_2 sont bien reproduits (120-150 jours). Le bloom de mai est principalement constitué par l'espèce *dinoflagellées enkystées* (Groleau et al., 2014). Un taux de croissance nul a été utilisé par Vilmin (2014) pour cette espèce. Cependant le taux de croissance de $0.025 h^{-1}$ correspondant à celui du bloom de juillet utilisé par Vilmin (2014) est appliqué dans cette étude. Ceci pourrait expliquer la surestimation des concentrations en chl_a à la station Bougival durant les mois d'avril et mai (Fig. 7). Pour réduire cette surestimation en chl_a , il est possible de simuler deux espèces de phytoplancton : une espèce à assimiler et une espèce *dinoflagellées enkystées*. Les paramètres de *dinoflagellées enkystées* seraient fixés.

Une comparaison des valeurs des paramètres identifiées (les moyennes temporelles des modes sur la période de temps considérée) par ProSe-PA avec celles utilisées par Garnier et al., (1995), Descy et al., (2012) et Vilmin (2014) est synthétisées dans la table 8.

3.4.3. Paramètres physiques

Extinction lumineuse de l'eau pure

La photosynthèse est réduite par les effets d'extinction lumineuse de l'eau pure (η_{water}). η_{water} est relativement stable pour les périodes de blooms. La moyenne des modes pour les trois blooms est entre 0.35 et 0.44 m^{-1} (Tab. 8). Cette gamme est cohérente avec la valeur 0.32 m^{-1} identifiée par Garnier et al., (1995).

Réaération

Le coefficient de réaération liée à la navigation est identifié comme le plus influent quand la température est inférieure à 6 °C (période symbolisée par un polygone noir, Fig. 12). Pour cette période (jours 21-36), les concentrations en O_2 observées se situent sous la saturation (Fig. 5 et Fig. 6). Elles sont légèrement surestimées par ProSe-PA pour certaines stations se trouvant en amont tandis que les concentrations en O_2 sont sous-estimées en hiver à l'aval. Une valeur proche de $0.05 m.h^{-1}$ est ainsi identifiée en hiver pour le coefficient de réaération liée à la navigation (Fig. 13). Pour les jours 33-38, un changement de l'effet de la navigation est observé (Fig. 13). Cet effet peut être également observé pour les jours 200-350 et la période entre le bloom de mai et le bloom de juillet (les 155-180, Fig. 12). Pendant ces périodes, les concentrations en O_2 observées sont sous saturées et le modèle estime des concentrations plus élevées que les observations. Le modèle cherche ainsi à réduire les écarts entre simulation et observation en annulant le coefficient de réaération ($K_{navig} = 0 m.h^{-1}$). En revanche, la variabilité des concentrations en O_2 est sous-estimée pour les périodes de blooms algaux. Une valeur de K_{navig} proche de $0.05 m.h^{-1}$ est alors identifiée.

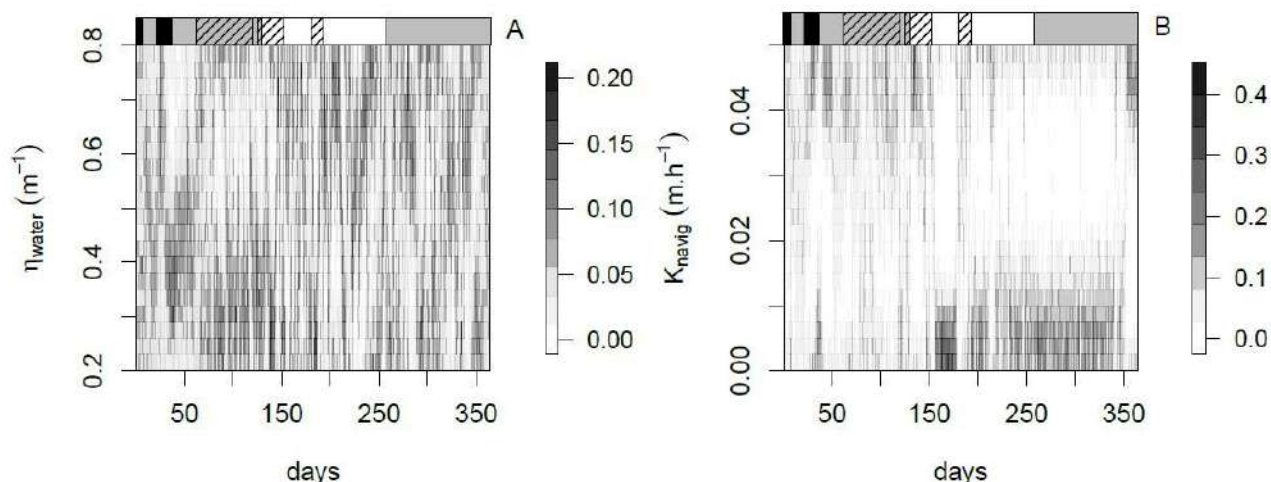


Figure 12. L'évolution des poids normalisés pour les paramètres physiques

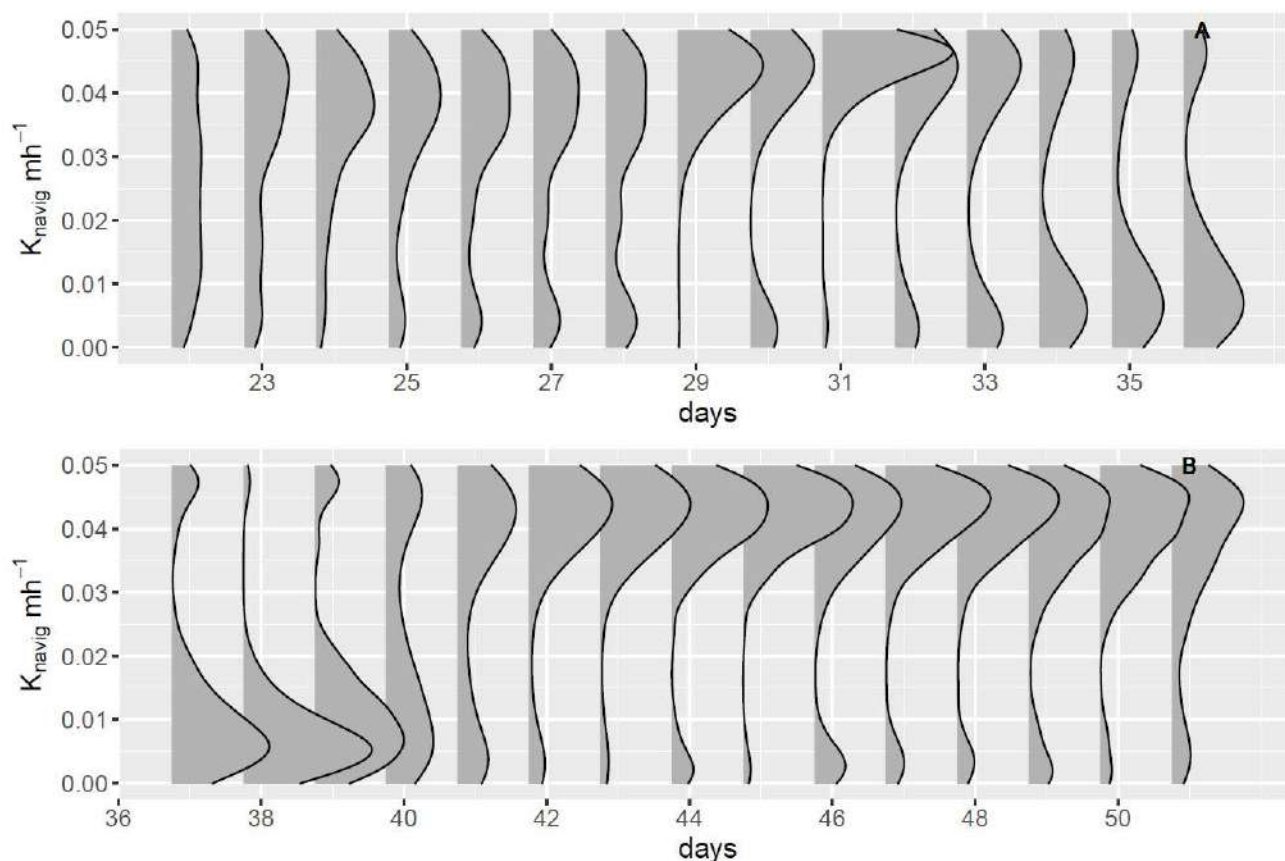


Figure 13. L'évolution de la distribution a posteriori du coefficient de réaération liée à la navigation (K_{navig}) pour l'hiver, le 1 janvier 2011 = jour 0

3.4.4. Paramètres bactériens

Avant le bloom algal

Le taux de croissance maximal ($\mu_{max,hb}$), le rendement de croissance (Y_{hb}) et la température optimale pour la croissance des bactéries ($T_{opt,hb}$) peuvent être identifiés avant le bloom de mars (Fig. 14). $\mu_{max,hb}$ a une valeur relativement stable de 0.03 h^{-1} . De même, les modes des distributions a posteriori de Y_{hb} et $T_{opt,hb}$ sont près de 0.41 et de $31.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 15).

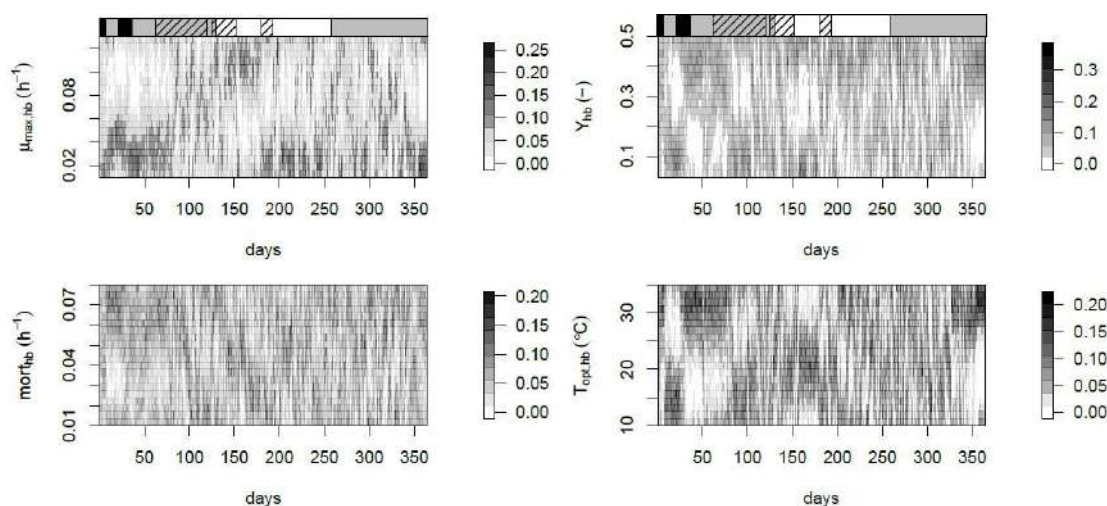


Figure 14. L'évolution des poids normalisés pour les paramètres bactériens

Entre deux blooms algaux

De même, une bonne identification des paramètres bactériens est observée pour la période entre le bloom de mai et le bloom de juillet (jours 156-170, Fig. 14). Le taux de croissance maximal ($\mu_{max,hb}$) est proche de la valeur maximale (0.13 h^{-1} , Fig. 16). Ce qui indique une forte croissance des bactéries hétérotrophes. En revanche, le rendement de croissance (Y_{hb}) est concentré sur une valeur faible (0.08 , Fig. 16). Un rendement de croissance de 0.08 signifie que 92% du prélèvement de MOD labile est respirée. Cet effet est cohérent avec les concentrations en O_2 simulées pour cette période où elles sont globalement surestimées à l'exception à la station Suresnes (Fig. 5 et 6). Rappelons que le filtre a du mal à corriger les concentrations en O_2 pour cette période (cf. Section 3.2, p.126). Le schéma d'assimilation a tendance à favoriser les dynamiques des bactéries hétérotrophes pour mieux corriger les concentrations en O_2 . Les valeurs identifiées pour la température optimale ($T_{opt,hb}$, 20.9 °C) et le taux de mortalité (0.048 h^{-1}) sont cohérentes avec celles utilisées par Garnier et al., (1995).

Après le bloom algal

Les mêmes valeurs de paramètres que celles trouvées entre le bloom de mai et le bloom de juillet peuvent être également identifiées pour quelques jours après le bloom de juillet (jours 195-200). Cependant, des oscillations des valeurs des paramètres sont observées après environ 200 jours. C'est notamment le cas pour le rendement de croissance (Y_{hb}), le taux de mortalité ($mort_{hb}$) et la température optimale ($T_{opt,pp}$). Ces oscillations révèlent un problème de compensation entre eux.

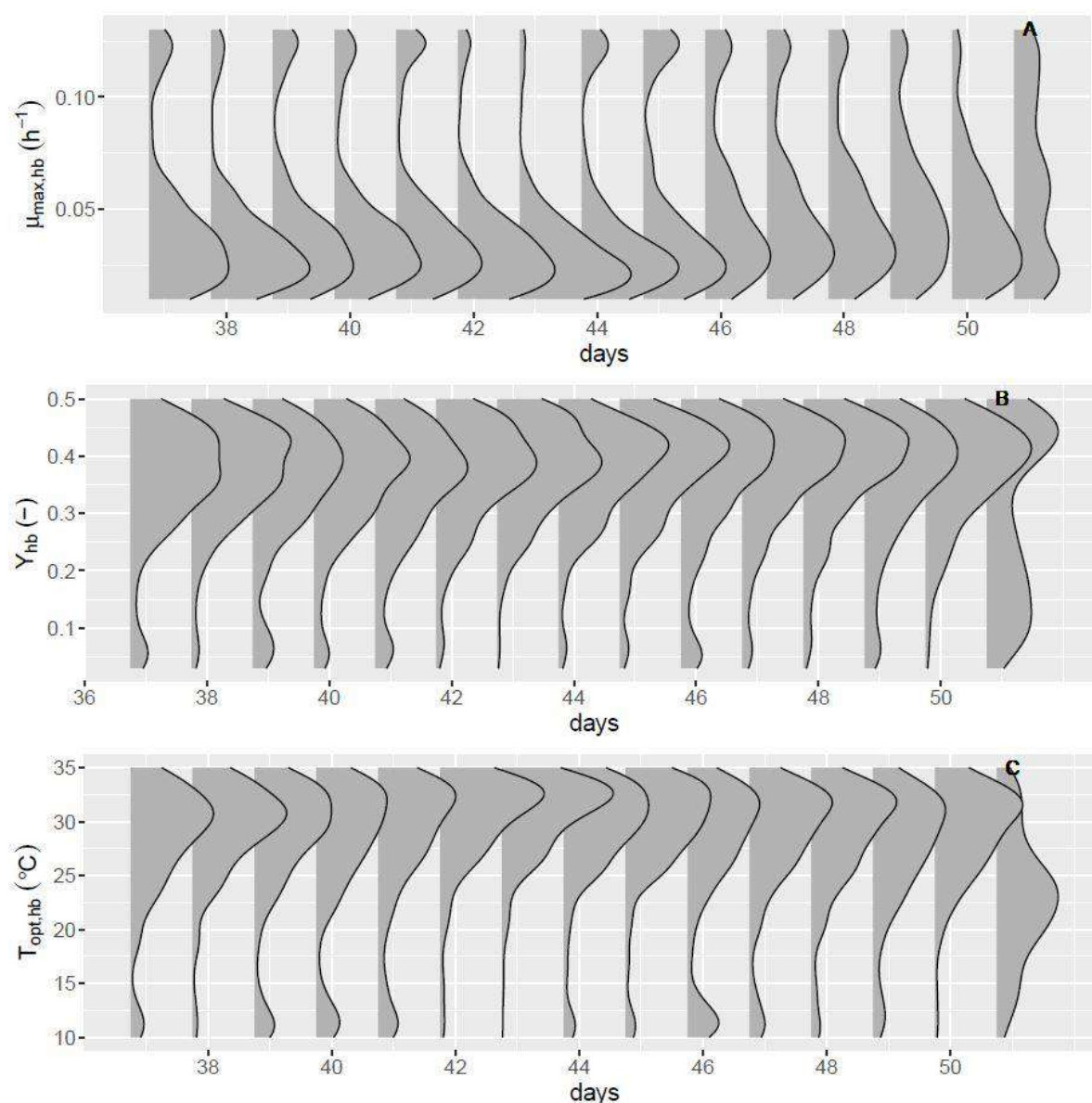


Figure 15. L'évolution des distributions a posteriori des paramètres bactériens : le taux de croissance maximal ($\mu_{\max,hb}$), le rendement de croissance (Y_{hb}) et la température maximale ($T_{opt,hb}$) avant le bloom de mars, le 1 janvier 2011 = jour 0

3.5. Difficultés d'identification des paramètres

Les concentrations en O_2 sont significativement améliorées par l'assimilation de données. Cependant, il est difficile de les simuler pour la période entre le bloom de mai et le bloom de juillet où elles sont surestimées par ProSe-PA quand le filtre favorise les dynamiques des bactéries hétérotrophes. Ceci est lié au déficit en MOD à ce moment. Afin d'améliorer ces simulations, une piste de réflexion serait d'enrichir le milieu en MOD biodégradable à cette période. Il convient cependant de faire un test de sensibilité aux clés de répartition de la MOD détritique. On pourrait aussi imaginer inclure les clés de répartition de la MOD parmi les paramètres dynamiques.

Pour les jours 200-350, certains paramètres présentent un caractère oscillatoire dont on souhaite tester l'éventuelle synchronicité. Pour cela, les corrélations entre les concentrations en O_2 journalières et les valeurs correspondant aux maxima journaliers a posteriori des paramètres sont analysées conjointement aux concentrations d' O_2 aval à Meulan, au débit à Meulan et aux conditions aux limites décalées du temps de transfert de l'eau depuis l'amont jusqu'à Meulan. En analysant le débit à Austerlitz plus précisément, il apparaît relativement stable entre les jours 240 et 290. On s'intéresse donc en particulier à cette période pour étudier les relations entre ces différentes variables (Fig. 17).

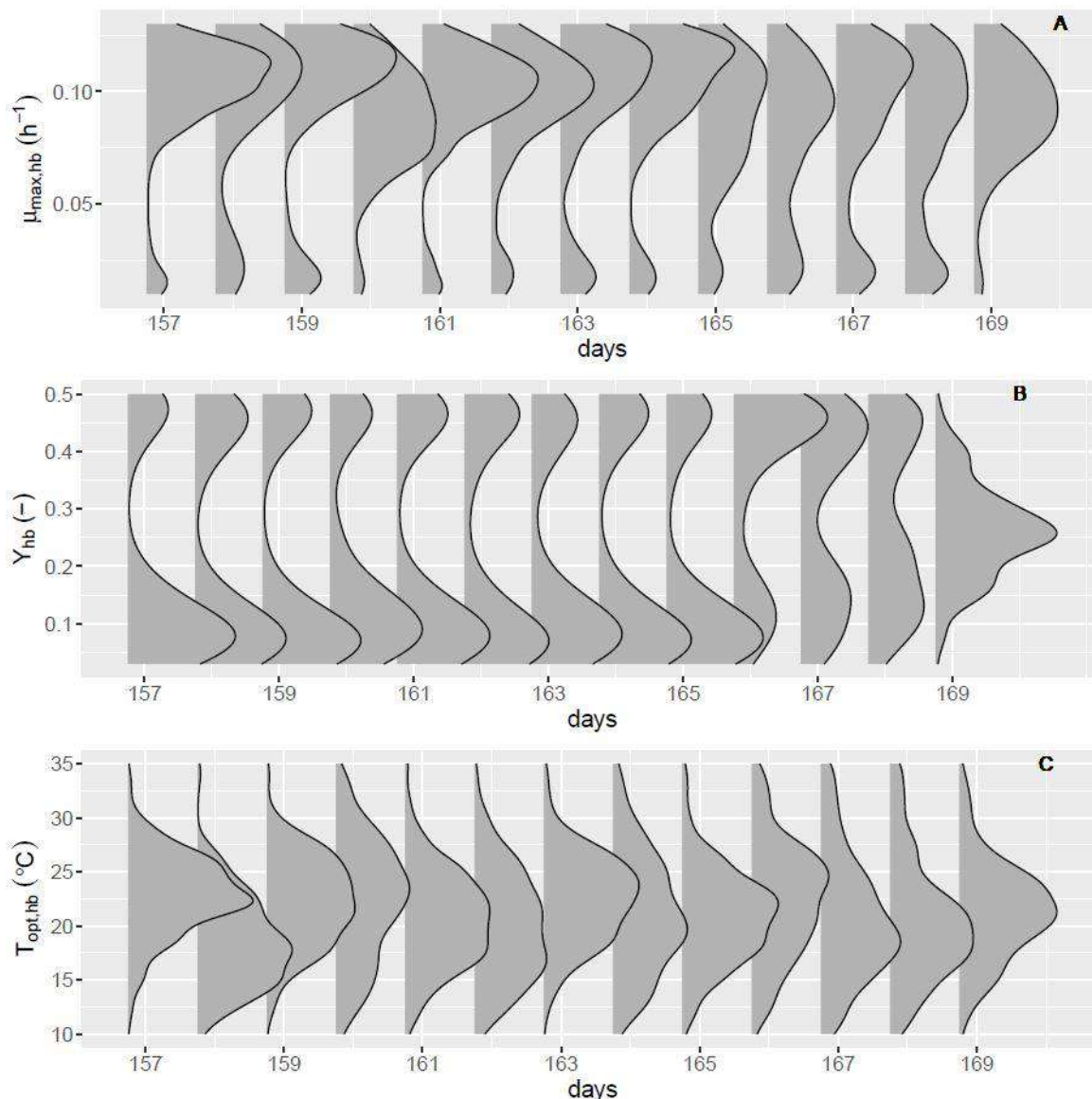


Figure 16. L'évolution des distributions a posteriori des paramètres bactériens : le taux de croissance maximal ($\mu_{max,hb}$), le rendement de croissance (Y_{hb}) et la température maximale ($T_{opt,hb}$) entre le bloom de mai et le bloom de juillet, le 1 janvier 2011 = jour 0

Mises à part les relations connues entre les variables MOD et débit, il est difficile d'identifier des relations nettes entre :

- les variations des paramètres entre eux ;
- les variations des paramètres et les variables MOD, débit et oxygène ;
- l'oxygène et le débit.

Il semble toutefois que des relations de dépendance entre paramètres existent. Par exemple, lorsque le paramètre $R_{m,pp}$ est fort, $T_{opt,pp}$ n'est pas contraint, et réciproquement (Fig. 17). En effet, si aucune relation n'existait, l'ensemble de l'espace des paramètres devrait être uniformément couvert. Ces observations indiquent qu'un travail important est à mener pour intégrer les erreurs portées par les conditions aux limites au schéma d'assimilation de données de ProSe-PA.



Figure 17. Corrélations entre les valeurs correspondant aux maxima journaliers a posteriori, les concentrations d'O₂ à Meulan et les conditions aux limites pour les jours 240 à 290.

4. Conclusions

En conclusion, les données de l'oxygène dissous de l'année 2011 en Seine ont été assimilées par ProSe-PA après avoir redéfini les clés de répartition de la MOD et calibré les réactivités de la MOD. D'après les résultats obtenus, quelques conclusions positives peuvent être tirées.

- ProSe-PA améliore significativement les simulations des concentrations en O₂ en Seine. Les chutes rapides d'oxygène pour les périodes de crise sont reconstituées.
- Les paramètres phytoplanctoniques sont bien identifiés pendant les blooms algaux. Les valeurs des paramètres (les moyennes temporelles des modes des paramètres) correspondent bien aux valeurs utilisées dans la littérature.
- Le schéma d'assimilation de données dans ProSe-PA permet d'identifier les propriétés bactériennes pour les périodes avant le bloom de mars et entre deux blooms algaux en 2011.

A l'exception des points positifs, quelques questions restent à étudier.

- Une surestimation des concentrations en O₂ entre le bloom de mai et le bloom de juillet est soulignée.
- La variabilité des concentrations en O₂ est globalement sous-estimée (la variation jour-nuit et la chute d'O₂ liée aux déversoirs d'orage).
- Des oscillations des valeurs correspondant aux maxima a posteriori des paramètres sont observées pour les jours 250-350.

Afin d'améliorer les performances de ProSe-PA, plusieurs pistes sont proposées.

- La spéciation de la MOD en Seine permet d'améliorer certainement la simulation des concentrations en O₂.
- Il est possible d'intégrer les clés de répartition de la MOD dans les paramètres dynamiques.
- L'analyse sur la transformation du phytoplancton détritique en MOD et MOP atténuerait la surestimation des concentrations en O₂ pour la période entre le bloom de mai et le bloom de juillet.
- Il convient de tester les simulations multi-espèces de phytoplancton et de bactérie.

Bibliographie

- Descy, J.-P., Leitao, M., Everbecq, E., Smits, J.-S., Deliège, J.-F., 2012. Phytoplankton of the River Loire, France : a biodiversity and modeling study. *Journal of Plankton Research* 34 (2), 120–135.
- Escoffier, N., Bernard, C., Hamlaoui, S., Groleau, A., Catherine, A., 2014. Quantifying phytoplankton communities using spectral fluorescence : the effects of species composition and physiological state. *Journal of Plankton Research* 37 (1), 233–247.
- Escoffier, N., Bensoussan, N., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., David, A., Métivier, F., Groleau, A., 2018. Estimating ecosystem metabolism from continuous multi-sensor measurements in the seine river. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (24), 23451–23467.
- Garnier, J., Billen, G., Servais, P., 1992. Physiological characteristics and ecological role of small- and large-sized bacteria in a polluted river (Seine River, France). *Arch. Hydrobiol. Beih.* 37, 83–94.
- Garnier, J., Billen, G., Coste, M., 1995. Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the river Seine : Observations and modelling. *Limnology and Oceanography* 40 (4), 750–765.
- Groleau, A., Escoffier, N., Vilmin, L., Auge, A., Bensoussan, N., Poulin, M., Rocher, V., Métivier, F., Flipo, N., 2014. Apports croisés des mesures haute fréquence pour le calcul d'indicateurs et pour la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l'aval de Paris. Tech. rep., PIREN-Seine.
- Kling, H., Fuchs, M., Paulin, M., 2012. Runoff conditions in the upper danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *Journal of Hydrology* 424-425, 264 – 277.
- Servais, P., Billen, G., Hascoët, M.-C., 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research* 21 (4), 445–450.
- Vilmin, L., 2014. Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles. Ph.D. thesis, MINES ParisTech, France.
- Wang, S., Flipo, N., Romary, T., 2018a. Time-dependent global sensitivity analysis of the C-RIVE biogeochemical model in contrasted hydrological and trophic contexts. *Water Research* 144, 341–355.
- Wang, S., Flipo, N., Rivière, A., Romary, T., 2018b. Mise en place d'une nouvelle version de ProSe : ProSe-P. Tech. rep., PIREN-Seine.
- Wang, S., Flipo, N., Romary, T., 2019. Oxygen data assimilation for estimating micro-organism communities' parameters in river systems. *Water Research* 165, 115021.
- Wang, S., 2019. Simulation du métabolisme de la Seine par assimilation des données en continu. Ph.D. thesis, MINES ParisTech, PSL Université, France.

Rapport de synthèse

Phase 7
(2015-2019)

Retrouvez
les 7 autres
volumes sur :

www.piren-seine.fr

