

Modélisation de la dynamique du carbone inorganique et organique dans les rivières de la Seine

A. Marescaux^{1,*}, V. Thieu¹, N. Gypens², M. Silvestre³, J. Garnier¹

¹Sorbonne Université, CNRS, Institut Pierre Simon Laplace, UMR 7619 METIS, Paris, France

²Université Libre de Bruxelles, Ecologie des Systèmes Aquatiques, Bruxelles, Belgium

³Sorbonne Université, CNRS, FIRE FR3020, Paris, France

* audrey.marescaux@upmc.fr

Résumé

Les eaux continentales sont désormais reconnues comme ayant un rôle important dans le cycle du carbone. Les transformations et les transferts de matières organiques sont en effet associés à des émissions du dioxyde de carbone (CO₂). Afin de modéliser le cycle du carbone et son devenir dans le continuum aquatique, un module de la dynamique du carbone inorganique a été intégré au modèle biogéochimique pyNuts-Riverstrahler. Cette approche a été mise en œuvre sur la Seine, un fleuve très anthropisé.

Les contraintes au modèle, en termes de sources diffuses et ponctuelles sont caractérisées grâce à des mesures sur le terrain dans les eaux souterraines et dans les stations d'épuration. Les émissions simulées du CO₂ par l'hydrosystème ont été estimées à 510 ± 10^3 Gg C an⁻¹.

Les simulations des concentrations en carbone inorganique dissous, en Alcalinité totale (TA), en pH et en CO₂ ont montré un bon accord avec les observations en fonction des ordres de Strahler. Cependant, la variabilité saisonnière n'est pas encore bien prise en compte par le modèle.

Le calcul du métabolisme dans le réseau hydrographique de la Seine a mis en évidence l'importance des activités benthiques dans les petits cours d'eau de tête, tandis que les activités planctoniques étaient principalement observées en aval dans les grandes rivières.

La production nette de l'écosystème (NEP) est négative partout dans le réseau hydrographique quelle que soit l'année étudiée de 2010 à 2013, soulignant l'hétérotrophie de la Seine. En parallèle, une sursaturation en CO₂ par rapport aux concentrations atmosphériques a été clairement mise en évidence. Le modèle montre des émissions les plus importantes dans les petits cours d'eau. En effet, bien que les concentrations sur l'axe principal de la Seine soient élevées, particulièrement en aval des effluents des eaux usées traitées de l'agglomération parisienne, les coefficients de transfert y sont plus faibles que dans les secteurs amont.

Ce rapport est le résumé d'un article en préparation pour la revue Water Research.

Points clefs

- ✓ *Un module décrivant la dynamique du carbone inorganique a été nouvellement inclus au modèle de fonctionnement biogéochimique pyNuts-Riverstrahler*
- ✓ *Les concentrations en CO₂ dans l'eau des rivières sont plus contrôlées par les eaux souterraines que par le métabolisme dans la colonne d'eau*
- ✓ *Les émissions de CO₂ s'élèvent à 510 ± 10^3 Gg C an⁻¹*

Introduction

Les cours d'eau sont désormais reconnus non seulement comme des vecteurs de carbone inorganique et organique, mais aussi des sites de transformation, stockage et dégazage de dioxyde de carbone -CO₂- (Cole et al., 2007).

Bien qu'il existe de grandes incertitudes sur la quantification des émissions de (CO₂), il apparaît que ces émissions auraient été sous-estimées par le passé, et qu'elles présenteraient d'importantes variabilités régionales (Cole et al., 2007 ; Battin et al., 2009b ; Aufdenkampe et al., 2011 ; Lauerwald et al., 2015 ; Regnier et al., 2013 ; Raymond et al., 2012 ; Sawakuchi et al., 2017 ; Drake et al., 2017). Ces variabilités sont contrôlées par le climat régional et les caractéristiques des bassins versants, et sont liées aux exportations de carbone terrestre sous différentes formes (organiques à inorganiques; dissoutes à particulaires).

Le carbone organique apporté aux rivières peut provenir des écosystèmes terrestres tels que les débris végétaux, la lixiviation ou l'érosion des sols, mais aussi des nappes phréatiques (Prairie and Cole, 2009; Drake et al., 2017). Les sources de carbone inorganique proviennent aussi des nappes phréatiques et de la lixiviation, et de l'échange par diffusion à l'interface air-eau, en fonction de la pression partielle de CO₂ (pCO₂) à la surface de l'eau par rapport à celle de l'atmosphère (Cole et al., 2007; Drake et al., 2017; Marx et al., 2018).

Le modèle biogéochimique Riverstrahler (Billen et al., 1994 ; Garnier et al., 1995) est un modèle générique de la qualité de l'eau et du fonctionnement biogéochimique de grands systèmes fluviaux, prenant en compte le carbone organique dissous et particulaire (COD et POC), chacune des formes étant séparée en 3 classes de dégradabilité: réfractaire, lentement ou rapidement biodégradable (Servais et al. 1995, Garnier et al., 2008a).

Le but de cette étude a été la mise en œuvre d'un module générique de carbone inorganique dans le nouvel environnement de modélisation pyNuts du modèle Riverstrahler, qui permet de coupler les caractéristiques des bassins versants et la modélisation du réseau hydrographique (pyNuts-Riverstrahler: Thieu et al., 2015 ; Raimonet et al., 2018 ; Desmit et al., 2018), afin de quantifier les sources, les transformations, les puits et les émissions gazeuses de carbone. Si des travaux sont en cours dans les milieux stagnants (cf. la Bassée, Guillon et al., 2018), la pression de CO₂ (pCO₂) n'avait jamais fait l'objet d'études à l'échelle du réseau hydrographique dans le cadre du PIREN-Seine. Pour les besoins de la modélisation, les facteurs contrôlant la dynamique de la pCO₂ dans la Seine ont été identifiés par Marescaux et al. (2018a). Cette étude du CO₂ complète les études antérieures du PIREN-Seine sur le N₂O (Garnier et al., 2009) et le CH₄ (Garnier et al., 2013) remises à jour récemment (Marescaux et al., 2018b).

Un autre objectif de la mise en œuvre de ce module de CO₂ dans le modèle pyNuts-Riverstrahler sur la Seine était de quantifier et de discuter les concepts d'autotrophie-hétérotrophie et de sursaturation en CO₂ dans le réseau hydrographique. Un bilan du carbone, incluant les métabolismes impliqués a été élaboré.

1. Méthodes

1.1. Description du bassin de la Seine

Le bassin versant de la Seine est en majorité situé dans le bassin sédimentaire de Paris, caractérisé par une structure sédimentaire concentrique en arcs circulaires externes et internes formés successivement par du calcaire et des marnes du Jurassique, de la craie du Crétacé et à la périphérie du bassin, des carbonates, du calcaire et du sable du Tertiaire (Figure 1A). Les principaux affluents traversent ces structures concentriques, ce qui conduit à une lithologie relativement homogène dans les principaux sous-bassins.

Les principaux aquifères sont dans des roches carbonatées ou détritiques, séparées par des couches plus ou moins imperméables. Dix aquifères simples ou multicouches sont décrits pour le bassin. Les plus superficiels et non confinés (dans des sols jusqu'à 10m de profondeur) alimentent les eaux de surface en été, alors que le phénomène inverse s'observe en hiver (AESN, 1978). Les alluvions du Quaternaire constituent un 11^{ème} aquifère dans les grandes vallées. Assez peu épais (moins de 10 m), sa connectivité avec la rivière en fait un aquifère productif (Guerrini et al., 1998; Flipo et al., 2016)

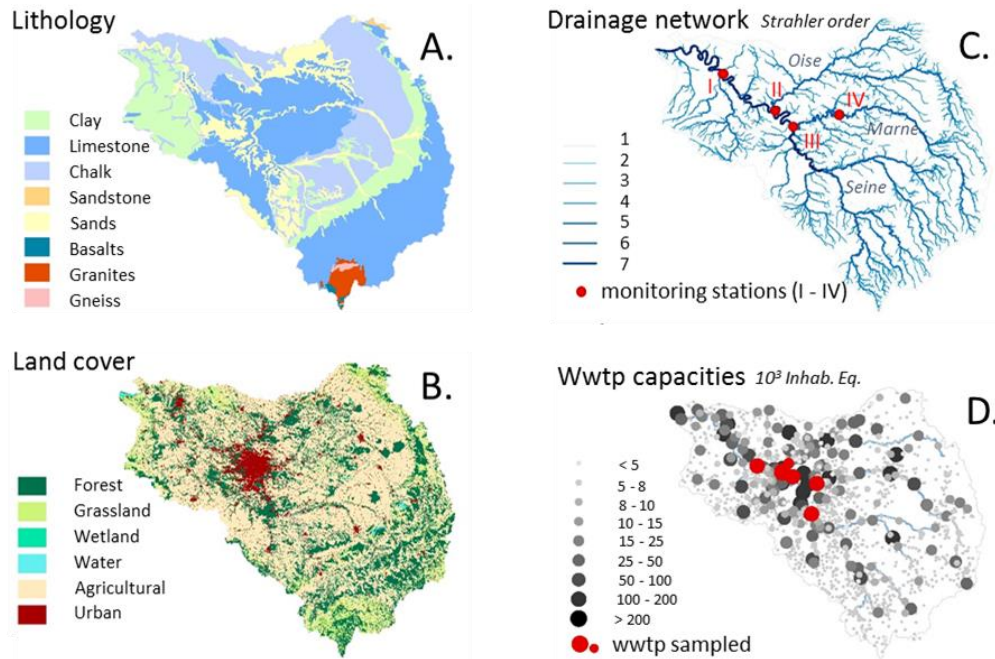


Figure 1. Caractéristiques du bassin de la Seine. A) Lithologie selon Albinet, (1967). B. L'occupation des sols selon Corine Land Cover, avec 6 classes (EEA, 2012). C. Le réseau hydrographique hiérarchisé par ordre de Strahler (Strahler, 1952, 1957) avec les stations d'échantillonnage (I. Poses, II. Poissy (Downstream Paris), III. Paris, IV. Ferté-sous-Jouarre (Amont de Paris)). D. Stations d'épuration du bassin de la Seine, celles échantillonnées en 2018 sont indiquées par un point rouge.

L'approche par ordre de Strahler (Strahler, 1957) est intéressante pour décrire les principales caractéristiques morphologiques du bassin de la Seine, concept de base adopté dans l'approche de modélisation de Riverstrahler (Billen et al., 1994), (Figure 1 C).

Chaque ordre est caractérisé par une largeur, une profondeur, un débit et une vitesse de l'eau qui augmentent en fonction de l'ordre, tandis que la surface drainante, la longueur cumulée de rivière et les pentes moyennes diminuent avec l'augmentation de l'ordre (Tableau 1).

Tableau 1. Caractéristiques moyennes du bassin versant de la Seine, par ordre de Strahler.

SO	number streams	draining area km ²	cum. length km	Width m	depth m	Slope m m ⁻¹	water flow m ³ s ⁻¹	water velocity m s ⁻¹
1	2643	30,097	10,688	2.42	0.14	0.00952	0.15	0.34
2	603	10,635	4488	5.12	0.29	0.00345	0.67	0.36
3	148	7798	2936	8.30	0.44	0.00224	2.04	0.46
4	47	6690	1792	22.15	0.79	0.00177	6.13	0.32
5	13	8627	1044	45.01	1.10	0.00103	24.89	0.45
6	4	7864	636	77.69	2.51	0.00100	82.22	0.42
7	1	4573	467	186.18	2.61	0.00101	416.20	0.81

L'occupation des sols est étroitement liée à la lithologie et à la morphologie du bassin de la Seine. En effet, dans le Morvan cristallin, la forêt et les prairies dominent alors que les grandes cultures intensives sont situées sur la craie (plus de 50% du bassin, CLC - EEA, 2012) (Figure 1B).

Le bassin de la Seine est densément peuplé (~ 230 habitants km⁻²). La population est principalement concentrée dans l'agglomération parisienne (12,4 millions d'habitants en 2015) (INSEE, 2015) (Figure 1D). On compte 1900 stations d'épuration (STEP) répartis dans le bassin, parmi lesquelles vingt ont une capacité

de traitement supérieure à 100 000 équivalents habitants (AESN). Situé à 70 km en aval de Paris, la plus grande STEP d'Europe (Seine Aval, SAV) peut traiter jusqu'à 6 10⁶ équivalents habitants par jour, rejetant 15,4 m³ s⁻¹ d'eau traitées dans la Seine.

1.2. Le modèle pyNuts-Riverstrahler et son modèle biogéochimique RIVE.

Le cœur du calcul biogéochimique du modèle pyNuts-Riverstrahler est constitué par le modèle RIVE (Billen et al. 1994, Garnier et al. 1995, Garnier et al., 2002, Servais et al., 2007) (<https://www.fire.upmc.fr/rive/>), élaboré dans le cadre du PIREN-Seine depuis le début du programme. Jusqu'à présent, le carbone inorganique n'avait jamais été représenté dans le modèle RIVE. L'environnement de modélisation pyNuts permet de calculer les contraintes (sources diffuses et ponctuelles) de Riverstrahler à l'échelle de plusieurs bassins versants (Thieu et al., 2015b ; Raimonet et al., 2018 ; Desmit et al., 2018). PyNuts-Riverstrahler est donc un modèle générique de la qualité de l'eau et du fonctionnement biogéochimique de grands réseaux de drainage, qui simule la qualité de l'eau dans l'ensemble d'un réseau hydrographique.

Dans le cadre de cette étude, le bassin de la Seine a été décomposé en 80 unités de modélisation, dont 8 bassins (axe-objet, résolution à 1km) et 72 bassins en amont (bassins idéalisés, avec leurs caractéristiques définies par ordre de Strahler).

1.3. Développement du module de carbone inorganique

Le module relatif au système de carbonates et de flux de CO₂ est basé sur le module décrit par N. Gypens et A.V. Borges (2006, communication personnelle). Il calcule les concentrations de pCO₂ dans l'eau et le flux d'échange de CO₂ entre le réseau hydrographique et l'atmosphère. Il interagit également avec les processus biogéochimiques (par exemple la respiration, la dénitrification, la nitrification) et les compartiments biologiques (par exemple bactéries, zooplancton, phytoplancton) décrits dans le modèle RIVE.

Ce module vise à calculer la spéciation du système carbonate, ce qui introduit deux nouvelles variables d'état: le carbone inorganique dissous (DIC), l'alcalinité totale (TA) et une troisième variable dérivée de celles-ci: le dioxyde de carbone (CO₂) (Figure 2). Le module comprend quatre équations qui permettent également de calculer le bicarbonate (HCO₃⁻), le carbonate (CO₃²⁻), et l'hydronium (H₃O⁺). Deux variables du système des carbonates doivent être connues afin de calculer toutes les autres composantes (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Ici, il apparaît que la qualité des mesures de pH (-log₁₀ [H₃O⁺]) dépend fortement de l'équipement et pour éviter tout biais qui pourrait surestimer le CO₂ (Abril et al., 2015), nous avons calculé le pH comme fonction de l'alcalinité totale et du carbone inorganique dissous en utilisant l'équation de Culberson (Culberson, 1980), (Figure 2).

Toute dégradation de la matière organique résulte en une production de CO₂, qui implique une modification du carbone inorganique dissous (DIC) dans la colonne d'eau. Les échanges de CO₂ à l'interface eau-atmosphère augmentent ou diminuent le DIC dans l'eau, selon la vitesse de transfert du gaz (*k*-value) et du gradient des concentrations de CO₂ à l'interface. Les processus de photosynthèse et de dénitrification affectent aussi le DIC et le TA (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), alors que le processus de nitrification « instream » influence seulement le TA (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** 2).

La description complète de ce module sera disponible prochainement dans la thèse d'Audrey Marescaux (Déc. 2018).

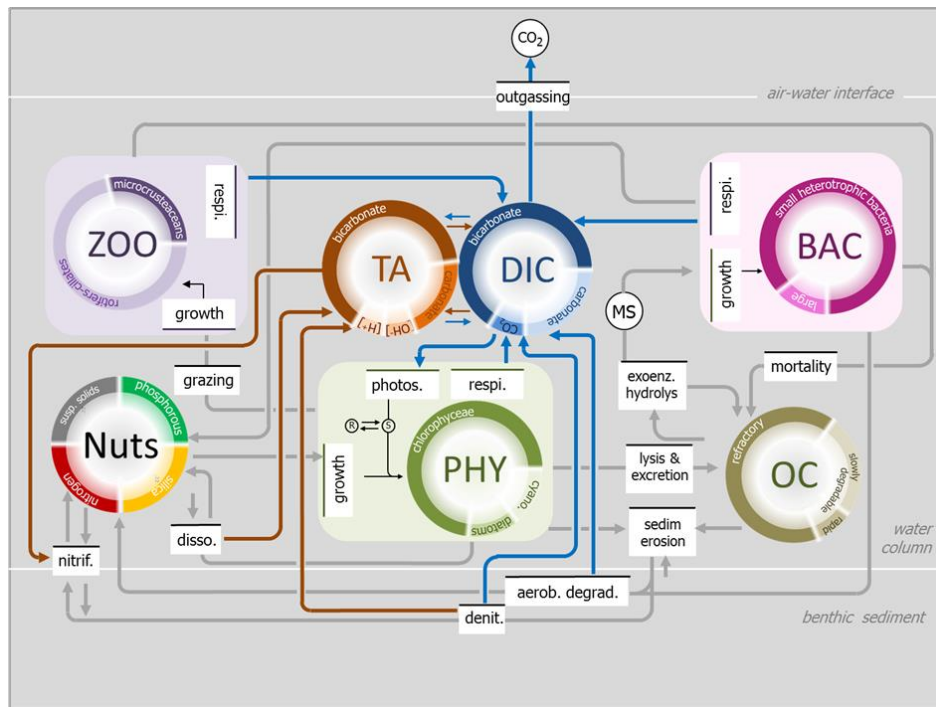


Figure 2. Représentation schématique du modèle biogéochimique RIVE (inspirée de Billen et al. 1994, Garnier & Billen, 1994). Les lignes grises indiquent les principaux processus simulés dans la colonne d'eau et à l'interface avec le sédiment (oxygène non illustré), les lignes marrons (TA) et bleues (DIC) montrent l'intégration du nouveau module de carbone inorganique.

1.4. Documentation des nouvelles contraintes au modèle pyNuts Riverstrahler

Sources diffuses issues des sols et des eaux souterraines. Les sources diffuses sont prises en compte en attribuant une concentration moyenne annuelle aux variables du modèle pour les deux composantes du débit : flux sous-racinaire et souterrain. Ces concentrations sont ensuite intégrées avec une représentation décennale des écoulements pour simuler la contribution saisonnière des émissions diffuses au système hydrographique.

Les concentrations de carbone organique dissous (DOC) ont été extraites de la base de données ADES (www.ades.eaufrance.fr) pour les écoulements superficiels, puis agrégées par utilisation des sols (moyenne : 3,13 mg C L⁻¹ pour la période 2010-2013), pour les eaux souterraines, par masses d'eau MESO (Masse de l'Eau Souterraine ; moyenne: 0,91 mg C L⁻¹ sur la période 2010-2013). Ces concentrations ont été séparées de manière similaire en fonction de leur dégradabilité, avec 7,5% de COD rapidement biodégradable, 17,5% de lentement biodégradable et 75% de DOC réfractaire (Garnier, non publié).

Les apports totaux en carbone organique particulaire (POC) ont été calculés sur la base des flux estimés de matières en suspension totales (TSS), associés à une teneur en carbone organique du sol (SOC) fournie par le projet LUCAS (échantillons provenant de sols agricoles), le projet BioSoil (échantillons provenant de sols forestiers européens), et le projet «Transformations des sols dans les bassins versants européens» (SoilTrEC) (échantillons de données de sol provenant de cinq observatoires européen de la zone critique (CZO)) (Aksoy et al., 2016).

Les concentrations de TSS ont été calculées à l'aide des flux de TSS fournis par WaTEM-SEDEM (Borrelli et al., 2018) et d'une lame d'eau moyenne (moyenne de 1970 à 2000 simulation SAFRAN-ISBA-MODCOU, SIM, Habets et al., 2008). La concentration moyenne des POC est de 0,83 mg C L⁻¹ dans les écoulements superficiels, et de 8,23 mg C L⁻¹ dans les eaux souterraines. Les mêmes rapports de biodégradabilité que le DOC a été appliqué au POC.

Les concentrations de CO₂ ne sont pas mesurées en routine dans les eaux souterraines (cf. ADES), contrairement au HCO₃⁻ et CO₃⁻. Pour calculer les concentrations en DIC dans les eaux souterraines, nous

avons donc utilisé nos propres mesures de CO₂, équivalentes en moyenne à 15,92 mgC-CO₂ L⁻¹ qui ont été ajoutées à celles de HCO₃⁻ et CO₃⁻

Les valeurs du carbone inorganique dissous (DIC) des eaux souterraines sont donc en partie extraites de la base de données ADES distribuées par masse d'eau (moyennées pour 48 masses d'eau de nappe non captives - MESO - pour la période 2010-2015). Pour les eaux superficielles parvenant au réseau hydrographique, il n'existe pas de mesures de routine de ces apports qui sont soumis à un dégazage très important (Öquist et al., 2009). Nous avons donc considéré des concentrations identiques à celles obtenues dans les eaux souterraines (de 25 à 92 mgC L⁻¹ de DIC).

Les valeurs d'alcalinité totale (TA) des eaux souterraines sont aussi issues de la base de données ADES, moyennées par masse d'eau. Pour les eaux superficielles, comme il n'existe pas non plus de mesures de routine, nous avons donc aussi considéré des concentrations identiques à celles obtenues pour les eaux souterraines (663 à 5580 µmol L⁻¹ de TA).

A titre d'exemple les valeurs ainsi calculées pour l'unité MESO 3103 (aquifère de la Brie) sont de l'ordre de 76 mgC l⁻¹ de DIC et 5553 µmol l⁻¹ de TA, ce qui correspond assez bien aux mesures effectuées sur le terrain: moyenne du DIC = 72 mgC l⁻¹, et moyenne de TA = 4700 µmol l⁻¹.

Sources ponctuelles en provenance des effluents d'une station d'épuration. Pour le modèle pyNuts-Riverstrahler, les émissions ponctuelles correspondent aux teneurs des rejets de carbone et de nutriments à la rivière. Ces apports dépendent donc du type de traitement et des volumes traités dans les stations d'épuration. Dans le bassin de la Seine, la plupart de ces rejets sont relativement bien traités, et sont estimés selon le type de traitement entre 2,9 et 9,4 gC hab⁻¹ jour⁻¹ pour le DOC et entre 0,9 et 24 gC hab⁻¹ jour⁻¹ pour le POC (Garnier et al. 2006 ; Servais et al. 1999).

Pour TA et DIC des mesures ont été spécifiquement effectuées sur 8 stations d'épuration du bassin de la Seine, sélectionnées pour refléter diverses capacités de traitement (de 6 10³ à 6 10⁶ Eq. hab.), et différents types de traitements (boues activées, filtre biologique aéré Biostyr®) (Voir Marescaux et al., 2018a pour les protocoles d'échantillonnage). Cet échantillonnage n'ayant pas permis de mettre en évidence des différences de TA et DIC par Eq. hab, nous avons utilisé des valeurs moyennes pondérées par la capacité de traitement (3993 µmol L⁻¹ pour TA et 70 mgC L⁻¹ pour DIC), ce qui correspond aux valeurs de Alshboul et al. (2016) trouvées dans la littérature.

Les observations nécessaires à la validation du modèle. La période de validation choisie est 2010-2013, comprenant des conditions hydrologiques contrastées (sèche et humide).

Les valeurs de pCO₂ (ppmv) ont été calculées à l'aide d'algorithmes logiciels CO2SYS (version 25b06, Pierrot et al., 2006) en fonction des observations existantes de pH, de TA et de la température de l'eau (AESN). Les constantes de dissociation des carbonates (K1 et K2) appliquées ont été calculées à partir de (Millero, 1979) avec une salinité nulle et en fonction de la température de l'eau. Pour calculer la moyenne interannuelle sur la période 2010-2013, les données ont été agrégées mensuellement, puis annuellement à chaque station de mesure, puis moyennées spatialement (par ex., par ordre de Strahler).

Quatre stations offrant suffisamment de données sur la période 2010-2013 ont été sélectionnées pour évaluer les tendances saisonnières. Elles sont situées le long de l'axe principal de la Marne et de la basse Seine et ont été choisies pour leur situation: Poses (exutoire de la Seine), Poissy (en aval de la STEP SAV), la Ferté-sous-Jouarre (en amont de Paris sur la Marne) et Paris, prenant en compte tout le bassin amont (Figure 1).

2. Résultats

2.1. Validation des variations spatio-temporelles du CO₂

Des têtes de bassin à l'exutoire. Les simulations des concentrations de CO₂ moyennées sur la période 2010-2013 ont montré que pyNuts-Riverstrahler parvient bien à reproduire les tendances générales des observations de CO₂ (7565 données) (Figure 3). Les concentrations de CO₂ observées comme simulées ont tendance à diminuer dans les petits cours d'eau (largeur <100 m) de SO1 à SO4, puis à augmenter dans les

cours plus importants (largeur > 100 m) de SO5 à SO7), en aval de l'agglomération parisienne, bien que ces différences ne soient pas significatives.

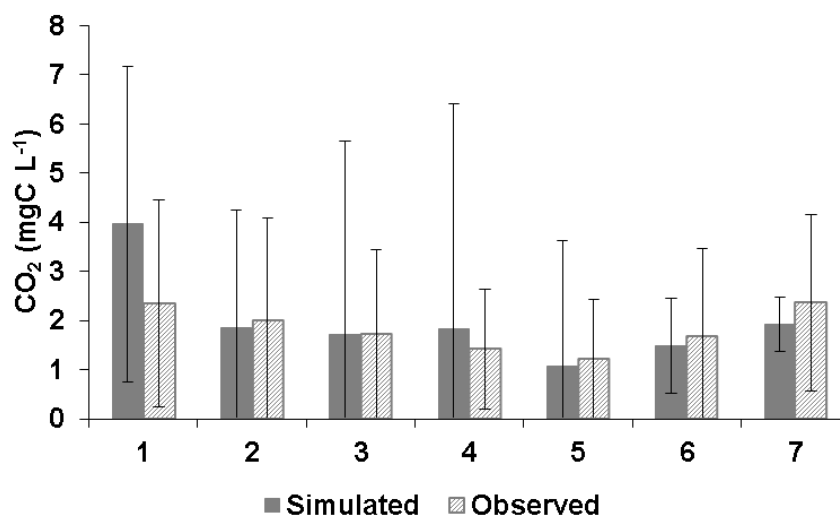


Figure 3. Concentrations moyennes en CO₂ simulées et observées dans la Seine (mgC-CO₂ l⁻¹) en fonction de l'ordre des cours d'eau sur la période 2010 – 2013. Les barres verticales indiquent les écarts types.

Profil longitudinal sur les grands axes. Pour la même période, les variations longitudinales simulées et observées montrent une bonne adéquation sur une distance de 700 km, dans l'axe principal de la Marne (SO6) et dans la basse Seine, jusqu'à l'exutoire de la Seine (Poses, SO7). Les concentrations en CO₂ sont plus élevées en aval de Paris, et un pic de concentration de CO₂ apparaît immédiatement en aval de la STEP SAV, suivi d'une diminution progressive jusqu'à l'estuaire (Figure 4).

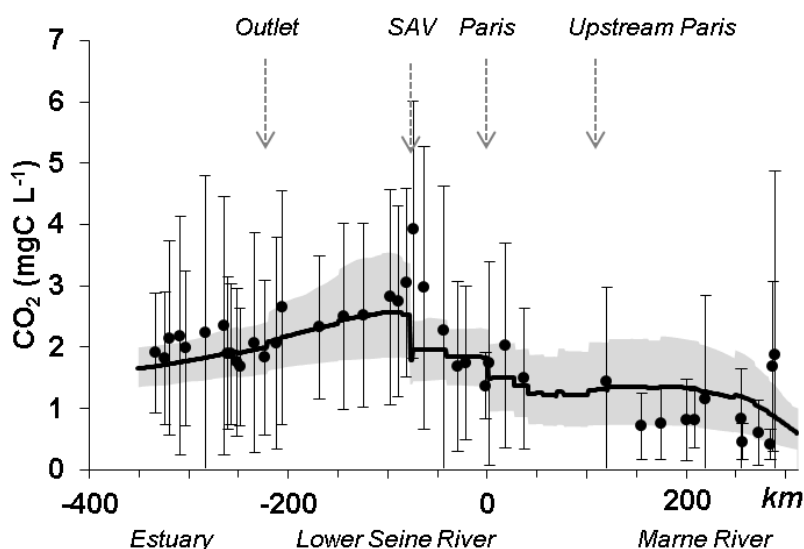


Figure 4. Concentrations moyennes en CO₂ observées (points) et simulées (lignes) (CO₂, mg C L⁻¹) le long l'axe principal de la Marne (km -350 à 0) et dans la basse Seine (km 0–350) sur la période 2010-2013. L'enveloppe de simulation (zone grise) représente les écarts types des simulations de CO₂ et les barres verticales indiquent les écarts types des observations de CO₂.

Variations saisonnières. La saisonnalité des débits (hauts en hiver, bas en été) influence de manière contraire les concentrations en CO₂ (plus élevés en été, plus faibles en hiver), bien que cette tendance ait été montrée plus clairement sur des longues séries d'observations (Marescaux et al., 2018a) (Figure 5). Les simulations reflètent correctement les observations, qui montrent une assez grande variabilité. Les simulations de DIC et de TA ne reproduisent pas les tendances saisonnières observées, en particulier les faibles valeurs observées durant l'été-automne, mais les niveaux sont corrects. De même les niveaux de pH sont bien rendus par le modèle (Figure 5).

Parvenir à reproduire les bons niveaux de concentrations pour l'ensemble des variables simulées n'est pas un exercice trivial, compte tenu de la complexité des processus (physiques et biotiques) qui les contrôlent et de la difficulté à estimer les apports diffus et ponctuels. Il reste toutefois à examiner les causes de cette faible variabilité saisonnière dans nos simulations, qu'il faudra également confronter aux variations des biomasses algales.

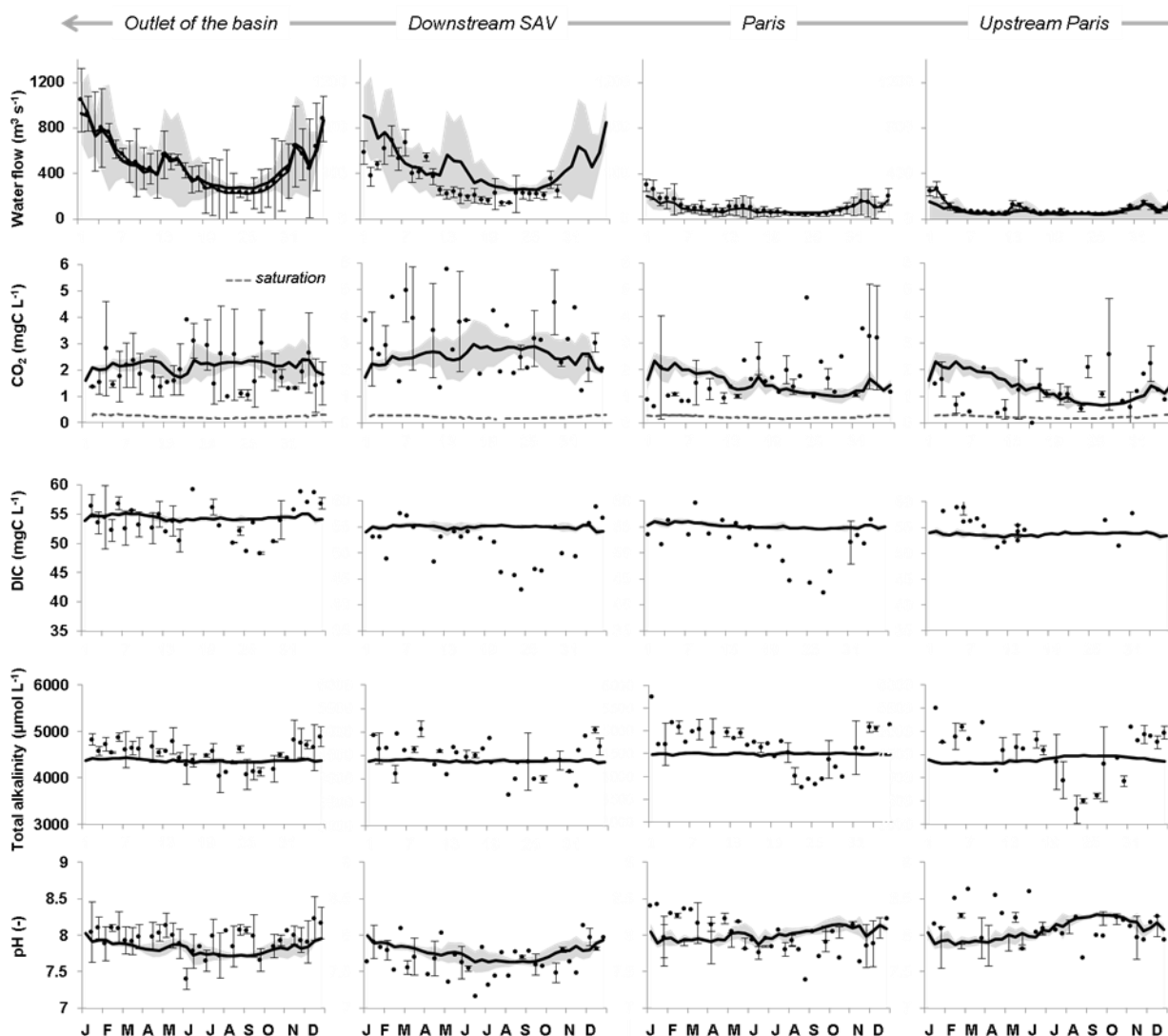


Figure 5. Variations interannuelles décennales des principales variables nouvellement simulées par le modèle pour la période 2010-2013. De haut en bas : débit simulés (Q , $m^3 s^{-1}$) (trait plein) et observés (points) (NB: à la station « Downstream SAV » les valeurs de débits sont celles de 2012, seules disponibles); les concentrations en CO₂, mgC L⁻¹ (le niveau de saturation en CO₂, mgC L⁻¹) est indiqués en pointillé); le carbone inorganique dissous (DIC, mgC L⁻¹), et l'alcalinité totale (TA, $\mu mol L^{-1}$), pH (-).

L'enveloppe grise correspond aux écarts-types des simulations. Pour les données observées, les barres verticales correspondent aux écarts-types. Les stations sur l'axe de la Marne et de la Basse Seine sont représentées par : Ferté-sous-Jouarre (en amont de Paris sur la Marne), Paris (en amont de Charenton), une station de rivière en aval de la station d'épuration SAV et l'exutoire de la Seine à Poses.

2.2. Bilan du carbone inorganique et organique dans la Seine

Compte tenu des niveaux de simulation plutôt bons, nous avons établi un bilan de carbone inorganique (IC) et organique (OC) moyen pour la période étudiée (2010-2013) (Tableau 2).

Il est important de signaler qu'il existe environ un ordre de grandeur entre les bilans de carbone inorganique et organique. La contribution des eaux souterraines en IC est de loin celle qui domine les apports ($9968 \text{ kgC km}^{-2} \text{ an}^{-1}$) bien que les flux de sub-surface ne soient pas négligeables ($5963 \text{ kgC km}^{-2} \text{ an}^{-1}$), soit des apports

diffus de 15 931 kgC km⁻² an⁻¹ au total. Par comparaison, les apports diffus en OC (souterrains + subsurface) sont de 1097 kgC km⁻² an⁻¹ au total (Tableau 2). Les apports ponctuels en IC et en OC représentent respectivement 7% et 25 % des apports totaux (diffus + ponctuels).

Le bilan du carbone inorganique et organique (IC et OC) montre une forte contribution au réseau hydrographique par les apports diffus et ponctuels (la somme de ces apports représente 91% et 68% des apports en IC et OC). Les exportations totales de carbone à l'exutoire à Poses représentent 62% des exports en IC et 65% en OC. Dans le bilan en IC, la ventilation du CO₂ est un processus physique important (37% des pertes globales) (Tableau 2).

Tableau 2. Bilan du carbone inorganique et organique dans l'hydrosystème Seine (kgC km⁻² an⁻¹) tel que calculé par le modèle pyNuts-Riverstrahler (moyenne 2010-2013). *La perte nette en sédiments est la différence calculée par le modèle entre l'érosion et la sédimentation calculée par le modèle.

2010-2013	Processus impliqués dans le bilan de IC	kgC km ⁻² an ⁻¹	%
Entrées	Sources diffuses (subsurface)	5963	34.1
	Sources diffuses (souterrain)	9968	57.0
	Sources ponctuelles urbaines	1135	6.5
	Respiration planctonique hétérotrophe	108.5	0.6
	Respiration benthique	162.6	0.9
	Dénitrification	0.0	0.0
	Dissolution	146.5	0.9
Sorties	Delivery to the outlet (DIC)	-12875	62.0
	Ventilation	-7770	37.4
	NPP	-96.1	0.4
	Nitrification	-37.3	0.2
	Processus impliqués dans le bilan de OC	kgC km ⁻² an ⁻¹	%
Entrées	Sources diffuses (subsurface)	870	54.2
	Sources diffuses (souterrain)	227	14.1
	Sources ponctuelles urbaines	375	23.4
	Nitrification	37	2.3
	NPP	96	6.0
Sorties	Flux à l'exutoire (OC)	-1083	65.3
	Respiration hétérotrophe	-109	6.6
	Pertes nettes en sédiments*	-466	23.1

La respiration hétérotrophe par les microorganismes ne représente que 1,5% des entrées de IC (0.6 + 0.9 %). De même, les pertes par la production primaire nette (NPP) représentent également une faible proportion en termes de IC (0,4%) et encore moindre pour la nitrification (NIT).

Pour le bilan OC, les contributions des entrées par les productions autochtones (métabolismes biologiques NPP et NIT totalisent 8% des entrées) et des sorties par la respiration hétérotrophe (6,5% des sorties) sont relativement élevées par rapport à leur proportion dans les flux IC (2,2%). Les apports allochtones des flux sous-racinaires, et donc des sols, dominent en OC (Tableau 2).

2.3. Distribution des processus de transformations ou transfert de carbone dans le réseau hydrographique

Alors que les bilans de IC et OC de l'hydrosystème Seine sont clairement dominés par des entrées externes et des sorties à la zone côtière, ce paragraphe montre la contribution relative des processus « instream » impliqués dans ces bilans (Figure 6).

La distribution spatiale des processus IC, telle que calculée par le modèle, est cartographiée pour la période moyenne 2010-2013 (Figure 6). Les émissions de CO₂ se produisent principalement dans les petits cours d'eau du bassin, avec des émissions particulièrement élevées dans la partie Sud du bassin où les pentes sont plus élevées (Figure 6A). La production primaire nette et la respiration planctonique hétérotrophe, suivent toutes deux un même schéma spatial, augmentant avec les ordres de Strahler et atteignent leurs valeurs les plus élevées dans le cours inférieur de la Seine (Figure 6 B, C). Les activités benthiques sont plus importantes dans les petits cours d'eau (Figure 6 D).

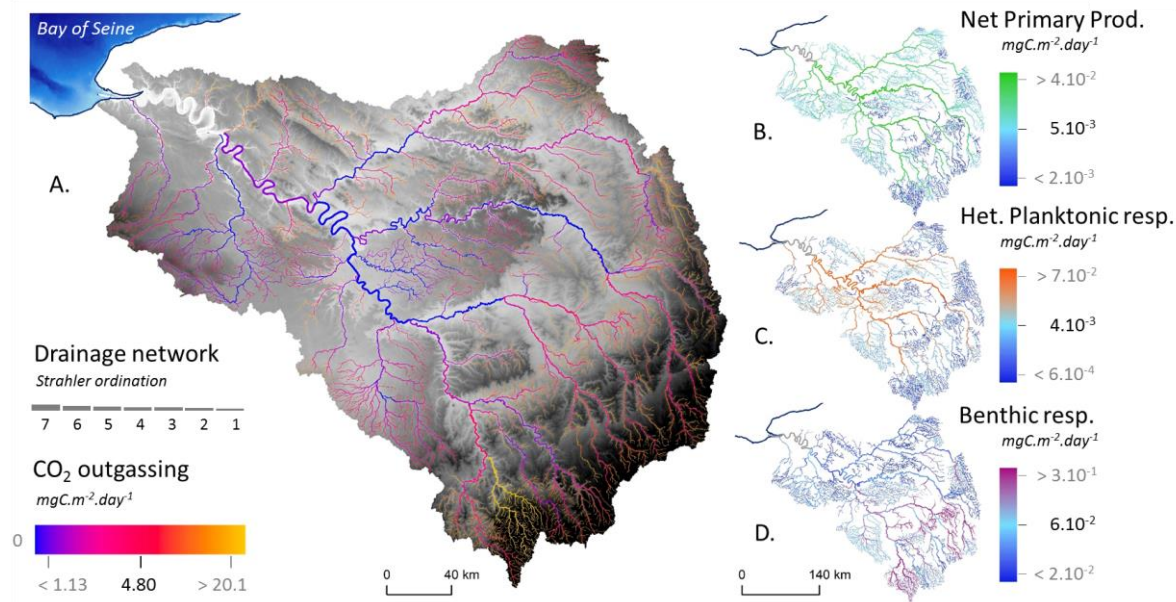


Figure 6. Simulation pyNuts-Riverstrahler des processus aquatiques impliqués dans le bilan du carbone inorganique moyennés sur la période 2010-2013 pour l'ensemble du réseau de la Seine. Ventilation du CO₂ (A. bleu - jaune, mgC m⁻² jour⁻¹), Production primaire nette (B. bleu-vert, mgN m⁻² jour⁻¹), Respiration hétérotrophe planctonique (C. bleu - violet) et benthique (D. bleu - orange) (mgC m⁻² jour⁻¹).

3. Discussion et conclusion

Alors que les concentrations moyennes de DIC et de CO₂ sont assez bien simulées dans le réseau hydrographique, les concentrations de CO₂ simulées tendent à être plus élevées que celles observées pour les petits ordres 1. Ces différences entre valeurs simulées et observées sont sans doute liées à la forte variabilité du CO₂ dans les ruisseaux de tête de bassin, et cette validation reste pénalisée par le faible nombre de mesures disponibles dans ces secteurs. De plus, il s'y produit un dégazage très important (jusqu'à 90%) des apports en DIC de subsurface ou du souterrain sur une distance très courte (200 mètres selon Öquist et al., 2009).

Si les concentrations simulées des ordres 1 à 4 sont conformes à celles mesurées, les simulations des ordres 5 à 7 sont inférieures aux observations. La manière de prendre en compte la vitesse de transfert du gaz dans l'approche de modélisation expliquerait ces divergences. En effet, les valeurs du coefficient d'échange de gaz (k) utilisent la formulation d'Alin et al. (2011) pour les rivières jusqu'à 100 m de largeur, et fournissent des simulations satisfaisantes. Pour des largeurs supérieures à 100 m, la valeur k a été calculée selon l'équation de O'Connor et Dobbins (1958) modifiée par Ho et al., (2016) et est probablement trop élevée pour les grandes rivières. Pour les grandes rivières (sans influence des marées), une équation utilisant la vitesse du vent pourrait être plus appropriée (Alin et al., 2011). Cependant, le modèle Riverstrahler ne considère pas le vent comme une donnée d'entrée, ce qui aurait nécessité une résolution spatio-temporelle beaucoup plus grande pour refléter son hétérogénéité dans le bassin de la Seine (de 0 à 5-6 m s⁻¹) (Quintana-Seguí et al., 2008). De futurs travaux de mesures directes de k et / ou une nouvelle représentation des valeurs de k dans pyNuts-Riverstrahler pourraient aider à améliorer les simulations du dégazage du CO₂.

En ce qui concerne l'évolution saisonnière, une attention particulière sera portée à court terme pour améliorer les simulations des amplitudes de DIC et TA notamment. Les recherches s'orienteront tant sur la paramétrisation des processus que sur l'importance des apports.

L'implémentation d'un module de carbone inorganique dans pyNuts-Rivestrahler permet d'estimer la ventilation du CO₂ de la Seine, à 510 ± 10^3 GgC an⁻¹, conformément à notre précédente estimation de 590 GgC an⁻¹ basée uniquement sur des mesures de CO₂ (Marescaux et al., 2018b). Cette sous-estimation du modèle pourrait être due aux plus faibles valeurs *k* utilisées ici. Les émissions par surface de rivière sont de 1820 gC m⁻² an⁻¹ et se situent dans la gamme supérieure des valeurs mentionnées dans d'autres études (de 70 à 4008 gC m⁻² an⁻¹; Li et al., 2013 et références incluses, par exemple Butman et Raymond, 2011).

Les exportations en DIC par la Seine (à Poses) sont estimées à 845 ± 201 GgC an⁻¹, valeur supérieure à celle par exemple de la rivière Ottawa, de 520 GgC an⁻¹, avec un bassin deux fois plus grand que la Seine (149 000 km²) (Telmer et Veizer, 1999 ; Li et al., (2013)). Les fortes concentrations de HCO₃⁻ du bassin de la Seine sont liées à sa lithologie (lits de calcaire et de gypse du Crétacé et du Tertiaire) (Kempe, 1982; 1984) et peuvent expliquer cette forte exportation de DIC. Avec des émissions de CO₂ et des exportations de DIC élevées, le ratio CO₂ / exportations de DIC de la Seine est proche du ratio mondial (0,6 vs 0,5, Li et al., 2013).

Les exportations en OC (POC + DOC) de 1,0 gC m⁻² an⁻¹ pour la Seine à l'entrée de la zone estuarienne sont plus faibles que celles des DOC exportées pour des rivières en climat tempéré 1,5 gC m⁻² an⁻¹ (Meybeck, 1993). Cela pourrait s'expliquer par la faible altitude du bassin de Seine, limitant l'érosion et le transport organique, mais aussi par son changement d'état trophique après la mise en œuvre des directives sur l'eau à la fin des années 1990 (Rocher et Azimi, 2017; Romero et al., 2016). En conséquence, le ratio CO₂ /CO des exportations est de 7,2 pour la Seine, soit presque le double de celui du Mississippi (4,1; Dubois et al., 2010; Li et al., 2013) en raison de l'importante ventilation en CO₂ des têtes de bassin, prise en compte dans notre étude. Toutefois, la Seine exporte seulement 71 ± 12 GgC an⁻¹ en OC (contre 2435 GgC an⁻¹ pour le Mississippi (Dubois et al., 2010), dont la superficie est 40 fois supérieure). Cette valeur d'exportation d'OC par la Seine est trois fois inférieure à celle calculée en 1979 (250 Gg C yr⁻¹, Kempe, 1984). Cette différence doit être liée aux améliorations des traitements de l'eau dans le bassin, qui ont permis de réduire les apports ponctuels de 2,8 fois (Rocher et Azimi, 2017) ainsi que les blooms algaux (Aissa Grouz et al., 2016).

D'un point de vue des métabolismes biologiques, le modèle calcule que la production primaire nette (NPP) ne dépasserait jamais la respiration hétérotrophe (R), le rapport NPP/R étant donc toujours inférieur à 1. Pourtant, dans les années 1990, l'eutrophisation de la Seine conduisait régulièrement à un rapport P/R supérieur à 1 dans les grandes rivières, au moins pendant les blooms printaniers (Garnier et Billen, 2007). Ces changements, liés à une diminution globale des métabolismes biologiques, s'expliquent encore certainement par les améliorations des traitements en stations d'épuration, et donc la moindre charge en carbone organique apportée notamment dans la basse Seine, à l'aval de Paris (Marescaux et al., 2018a).

Bibliographie

Abril, G., Bouillon, S., Darchambeau, F., Teodoru, C.R., Marwick, T.R., Tamooh, F., Ochieng Omengo, F., Geeraert, N., Deirmendjian, L., Polsenaere, P., Borges, A. V., (2015). Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences* 12, 67–78. doi:10.5194/bg-12-67-2015

AESN - Agence de l'eau Seine Normandie, (1978). Les bassins de la Seine et des cours d'eau normands. Ressources d'eau et données hydrologiques.

Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., (2016). Long trend reduction of phosphorus wastewater loading in the Seine: determination of phosphorus speciation and sorption for modeling algal growth. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–14. doi:10.1007/s11356-016-7555-7

- Alin, S.R., Rasera, M.D.F.F.L.M.M.D.F.F.L.F.L., Salimon, C.I., Richey, J.E., Holtgrieve, G.W., Krusche, A. V., Snidvongs, A., (2011a). Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and implications for regional carbon budgets. *J. Geophys. Res.* 116, 17. doi:10.1029/2010JG001398
- Aksoy, E., Yigini, Y., Montanarella, L., (2016). Combining soil databases for topsoil organic carbon mapping in Europe. *PLoS One* 11, 1–17. doi:10.1371/journal.pone.0152098
- Alshboul, Z., Encinas-Fernández, J., Hofmann, H., Lorke, A., Encinas-ferna, J., Hofmann, H., Lorke, A., Encinas-Fernández, J., Hofmann, H., Lorke, A., (2016). Export of dissolved methane and carbon dioxide with effluents from municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 0. doi:10.1021/acs.est.5b04923
- Aufdenkampe, A.K., Mayorga, E., Raymond, P.A., Melack, J.M., Doney, S.C., Alin, S.R., Aalto, R.E., Yoo, K., (2011). Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Front. Ecol. Environ.* 9, 53–60. doi:10.1890/100014
- Battin, T.J., Luysaert, S., Kaplan, L. a., Aufdenkampe, A.K., Richter, A., Tranvik, L.J., (2009b). The boundless carbon cycle. *Nat. Geosci.* 2, 598–600. doi:10.1038/ngeo618
- Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., (1994). Modeling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289, 119–137. doi:10.1007/BF00007414
- Butman, D., Raymond, P. a., (2011). Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nat. Geosci.* 4, 839–842. doi:10.1038/ngeo1294
- Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., (2007). Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 172–185. doi:10.1007/s10021-006-9013-8
- Culberson, C.H., (1980). Calculation of the in situ pH of seawater. *Limnol. Oceanogr.* 25, 150–152. doi:10.4319/lo.1980.25.1.0150
- Desmit, X., Thieu, V., Billen, G., Campuzano, F., Dulière, V., Garnier, J., Lassaletta, L., Ménesguen, A., Neves, R., Pinto, L., Silvestre, M., Sobrinho, J.L., Lacroix, G., (2018). Reducing marine eutrophication may require a paradigmatic change. *Sci. Total Environ.* 635, 1444–1466. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.04.181
- Drake, T.W., Raymond, P.A., Spencer, R.G.M., (2017). Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnol. Oceanogr. Lett.* doi:10.1002/lo12.10055
- Dubois, K.D., Lee, D., Veizer, J., (2010). Isotopic constraints on alkalinity, dissolved organic carbon, and atmospheric carbon dioxide fluxes in the Mississippi River. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 115, n/a-n/a. doi:10.1029/2009JG001102
- Flipo, N., Labarthe, B., Pryet, A., Baratelli, F., Goblet, P., (2016). Echanges nappe-rivière à l'échelle du bassin de la seine, Technical report, PIREN Seine, in: Dans Interfaces Nappe-Rivière, Rapport de Synthèse 2011-2015.
- Garnier, J., Billen, G., Coste, M., (1995). Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage

network of the Seine River: Observation and modeling. *Limnol. Oceanogr.* 40, 750–765. doi:10.4319/lo.1995.40.4.0750

Garnier, J., Billen, G., Hannon, E., Fonbonne, S., Videnina, Y., Soulie, M., (2002). Modeling the Transfer and Retention of Nutrients in the Drainage Network of the Danube River. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 285–308. doi:10.1006/ecss.2000.0648

Garnier J., Laroche L., Pinault S. (2006). Determining the domestic specific loads of two wastewater plants of the Paris conurbation (France) with contrasted treatments: a step for exploring the effects of the application of the European Directive. *Water Res.* 40:3257 – 3266.

Garnier, J., Billen, G., (2007). Production vs. respiration in river systems: an indicator of an “ecological status”. *Sci. Total Environ.* 375, 110–24. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.006

Garnier, J., Billen, G., Even, S., Etcheber, H., Servais, P., (2008). Organic matter dynamics and budgets in the turbidity maximum zone of the Seine Estuary (France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 77, 150–162. doi:10.1016/j.ecss.2007.09.019

Garnier, J., Billen, G., Vilain, G., Martinez, A., Silvestre, M., Mounier, E., Toche, F., (2009). Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin: Observations and budgets. *Agric. Ecosyst. Environ.* 133, 223–233. doi:10.1016/j.agee.2009.04.024

Garnier J., Vilain G., Jehanno S., Silvestre M., Billen G., Poirier D., Martinez A., Decuq C., Cellier P., Abril G. (2013). Methane emissions from land use, livestock farming, and the river network of the Seine basin (France), *Biogeochemistry*, 116:199–214. DOI 10.1007/s10533-013-9845-1

Guerrini, M.-C., Mouchel, J.-M., Meybeck, M., Penven, M.J., Hubert, G., Muxart, T., (1998). Le bassin de la Seine : la confrontation du rural et de l’urbain, in: Meybeck, M., de Marsily, G., Fustec, E. (Eds.), *La Seine En Son Bassin. Fonctionnement Écologique d’un Système Fluvial Anthropisé.* pp. 29–73.

Guillon, S., Jézéquel, D., Viollier, E., Groleau, A. (2018). Dynamique temporelle des flux de carbone dans une gravière de la Bassée. Rapport PIREN Seine.

Habets, F., Boone, A., Champeaux, J.L., Etchevers, P., Franchistéguy, L., Leblois, E., Ledoux, E., Le Moigne, P., Martin, E., Morel, S., Noilhan, J., Seguí, P.Q., Rousset-Regimbeau, F., Viennot, P., (2008). The SAFRAN-ISBA-MODCOU hydrometeorological model applied over France. *J. Geophys. Res. Atmos.* 113, 1–18. doi:10.1029/2007JD008548

INSEE, (2015). French National Institute of Statistics and Economic Studies, Recensement de la population 2015.

Kempe, S., (1984). Sinks of the anthropogenically enhanced carbon cycle in surface fresh waters. *J. Geophys. Res.* 89, 4657. doi:10.1029/JD089iD03p04657

Kempe, S., (1982). Long-term records of CO₂ pressure fluctuations in fresh waters. *Transp. carbon Miner. major world rivers*, part 1 91–332.

Lauerwald, R., Laruelle, G.G., Hartmann, J., Ciais, P., Regnier, P.A.G., (2015). Spatial patterns in CO₂ evasion from the global river network. *Global Biogeochem. Cycles* 29, 534–554. doi:10.1002/2014GB004941

Li, S., Lu, X.X., Bush, R.T., (2013). CO₂ partial pressure and CO₂ emission in the Lower Mekong River. *J. Hydrol.* 504, 40–56. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.09.024

Marescaux, A., Thieu, V., Borges, A.V., Garnier, J., (2018a). Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River in France. *Sci. Rep.* 8, 13961. doi:10.1038/s41598-018-32332-2

Marescaux, A., Thieu, V., Garnier, J., (2018b). Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France. *Sci. Total Environ.* 643, 247–259. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.151

Marx, A., Conrad, M., Aizinger, V., Prechtel, A., Van Geldern, R., Barth, J.A.C., (2018). Groundwater data improve modeling of headwater stream CO₂ outgassing with a stable DIC isotope approach. *Biogeosciences* 15, 3093–3106. doi:10.5194/bg-15-3093-2018

Meybeck, M., (1993). Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water, Air, Soil Pollut.* 70, 443–463. doi:10.1007/BF01105015

Millero, F.J., (1979). The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1651–1661. doi:10.1016/0016-7037(79)90184-4

O'Connor, D.J., Dobbins, W.E., (1958). Mechanism of reaeration in natural streams. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* 123, 641–684.

Öquist, M.G., Wallin, M., Seibert, J., Bishop, K., Laudon, H., (2009). Dissolved Inorganic Carbon Export Across the Soil / Stream Interface and Its Fate in a Boreal Headwater Stream. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7364–7369.

Pierrot, D., Lewis, D.E., Wallace, D.W.R., (2006). MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Inf. Anal. Center, Oak Ridge Natl. Lab. U.S. Dep. Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS_XLS_CDIA105a

Prairie, Y.T., Cole, J.J., (2009). Carbon, Unifying Currency. *Environ. Sci. Technol.* 43, 743–746. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00107-1

Quintana-Seguí, P., Le Moigne, P., Durand, Y., Martin, E., Habets, F., Baillon, M., Canellas, C., Franchisteguy, L., Morel, S., (2008). Analysis of near-surface atmospheric variables: Validation of the SAFRAN analysis over France. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 47, 92–107. doi:10.1175/2007JAMC1636.1

Raimonet, M., Thieu, V., Silvestre, M., Oudin, L., Rabouille, C., Vautard, R., Garnier, J., (2018). Landward perspective of coastal eutrophication potential under future climate change: The Seine River case (France). *Front. Mar. Sci.* 5, 1–16. doi:10.3389/fmars.2018.00136

Raymond, P.A., Zappa, C.J., Butman, D., Bott, T.L., Potter, J., Mulholland, P., Laursen, A.E., McDowell, W.H., Newbold, D., (2012). Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnol. Oceanogr. Fluids Environ.* 2, 41–53. doi:10.1215/21573689-1597669

Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F.T., Gruber, N., Janssens, I. a., Laruelle, G.G., Lauerwald, R., Luysaert, S., Andersson, A.J., Arndt, S., Arnosti, C., Borges, A. V., Dale, A.W., Gallego-

Sala, A., Godd eris, Y., Goossens, N., Hartmann, J., Heinze, C., Ilyina, T., Joos, F., LaRowe, D.E., Leifeld, J., Meysman, F.J.R., Munhoven, G., Raymond, P. a., Spahni, R., Suntharalingam, P., Thullner, M., (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nat. Geosci.* 6, 597–607. doi:10.1038/ngeo1830

Rocher, V., Azimi, S., (2017). Evolution de la qualit e de la Seine en lien avec les progr es de l'assainissement, Johanet. ed. Paris

Romero, E., Le Gendre, R., Garnier, J., Billen, G., Fisson, C., Silvestre, M., Riou, P., (2016). Long-term water quality in the lower Seine: Lessons learned over 4 decades of monitoring. *Environ. Sci. Policy* 58, 141–154. doi:10.1016/j.envsci.2016.01.016

Sawakuchi, H.O., Neu, V., Ward, N.D., Barros, M. de L.C., Valerio, A.M., Gagne-Maynard, W., Cunha, A.C., Less, D.F.S., Diniz, J.E.M., Brito, D.C., Krusche, A. V., Richey, J.E., (2017). Carbon Dioxide Emissions along the Lower Amazon River. *Front. Mar. Sci.* 4, 1–12. doi:10.3389/fmars.2017.00076

Servais, P., Billen, G., Hasco et, M.C., (1995). Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Res.* 21, 445–450. doi:10.1016/0043-1354(87)90192-8

Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., Billen, G., (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Res.* 33, 3521–3531. doi:10.1016/S0043-1354(99)00056-1

Servais, P., Billen, G., Goncalves, A., Garcia-Armisen, T., (2007). Modeling microbiological water quality in the Seine river drainage network: past, present and future situations. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 11, 1581–1592. doi:10.5194/hessd-4-1153-2007

Telmer, K., Veizer, J., (1999). Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. *Chem. Geol.* 159, 61–86. doi:10.1016/S0009-2541(99)00034-0

Thieu, V., Silvestre, M., Billen, G., Garnier, J., Passy, P., Lassaletta, L., Gilles, B., Passy, P., Lassaletta, L., (2015). Nutrient transfer in aquatic continuum and delivery to coastal zone: rising up the challenge of a generic application of the Riverstrahler ecological model to the watershed domain of the European North Atlantic Ocean., in: 2nd International Conference: Integrative Sciences and Sustainable Development of Rivers. Lyon - France, p. 2.

Zeebe, R., Wolf-Gladrow, D., (2001). CO₂ in Seawater-Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier 100. doi:10.1016/S0422-9894(01)80002-7