

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

Edith Parlanti<sup>1\*</sup>, Mahaut Sourzac<sup>1</sup>, Fulvia Baratelli<sup>2</sup>, Gilles Varrault<sup>3</sup>, Nicolas Flipo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Bordeaux, UMR EPOC 5805 CNRS, Talence

<sup>2</sup> Centre de Géosciences, Mines ParisTech, PSL, Fontainebleau

<sup>3</sup> 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) joue un rôle important pour l'écodynamique des micropolluants. C'est également 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. 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.*
- ✓ *Hautes eaux : proportion de MOD fluorescente similaire pour les trois compartiments ou supérieure pour les eaux de surface.*
- ✓ *Basses eaux : MOD de plus petite taille, activité biologique plus importante.*
- ✓ *Basses eaux : proportion de MOD fluorescente plus importante dans les nappes souterraines que dans les eaux de surface.*
- ✓ *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.*

## 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  $1\text{nm}$  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.

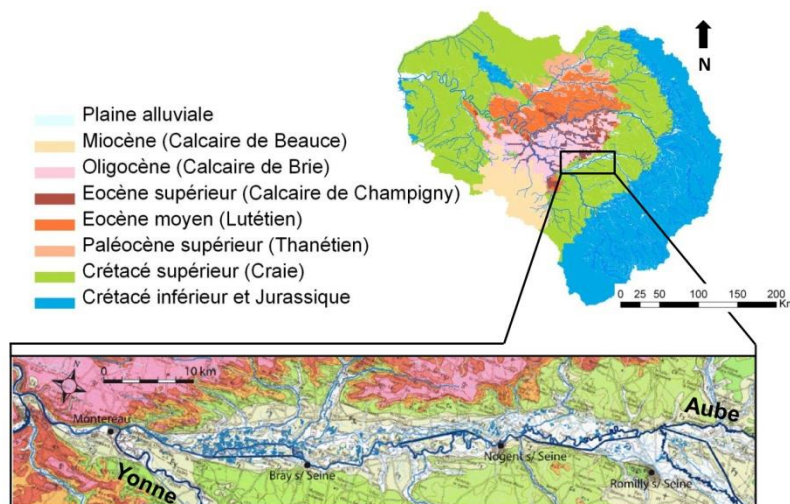


Figure 1. Localisation de la plaine alluviale de la Bassée et carte géologique (Labarthe, 2016 ; Labarthe and Flipo, 2016).

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. 2018).

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 2) **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, 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 2), 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.

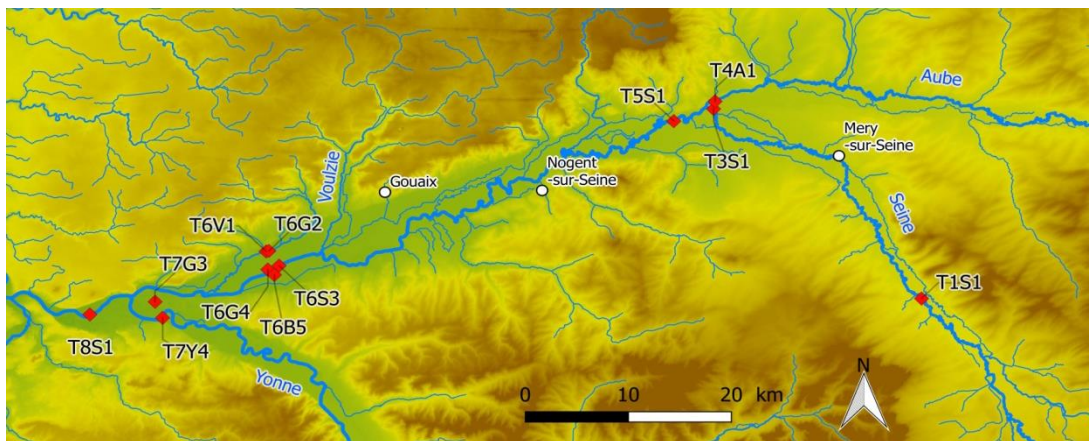


Figure 2. Localisation des stations MOLONARI dans la Bassée (Baratelli et al., 2017).

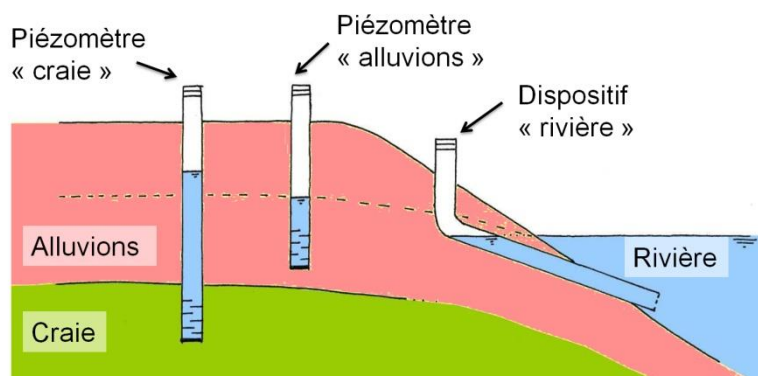


Figure 3. Schéma d'une station MOLONARI (Baratelli et al., 2017).

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 m<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup>/s.

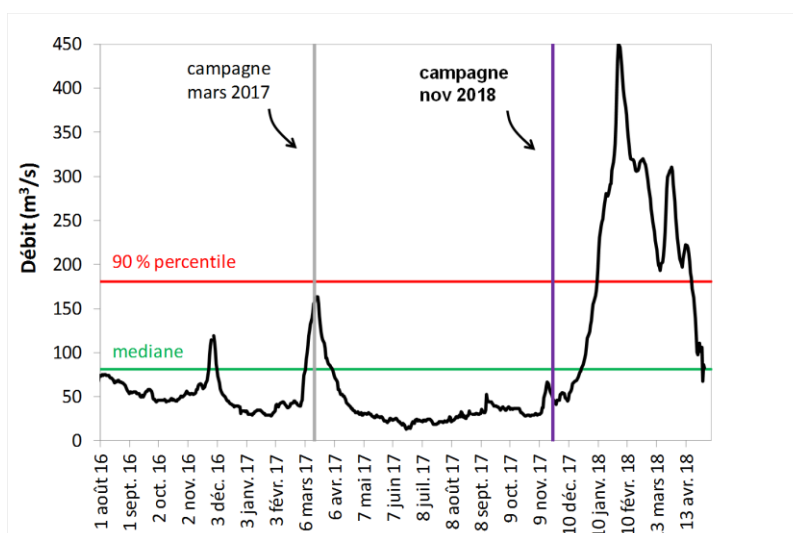


Figure 4. Débit à la station de Bazoches-lès-Bray. La médiane et le 90% percentile, calculés sur la période 1999-2017, sont montrés (<http://www.hydro.eaufrance.fr>). La période de la campagne de mars est soulignée en gris et celle de novembre en violet.

## 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 mais ne sont pas présentés dans ce rapport (cf. Flipo et al., 2018). De même la contamination par les composés fluoroalkylés (PFAS) a été étudiée sur les échantillons de novembre 2017 (cf. Labadie et al., 2018).

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, 0.70 $\mu\text{m}$ ) 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 ( $S_R$ ) 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).

### 1.2.3. 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 1) 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 1). Des indices de fluorescence (HIX, BIX, FI, les rapports d'intensités des bandes de fluorescence  $\alpha'/\alpha$ ,  $\beta/\alpha$  et  $\gamma/\alpha$ ) 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).

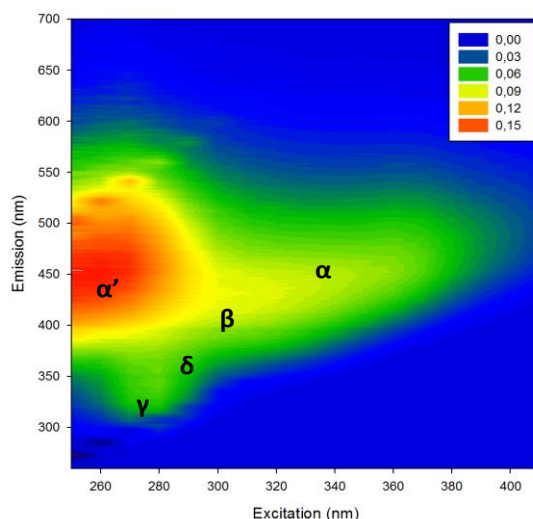


Figure 5. Projection dans le plan d'une matrice EEM d'un échantillon d'eau naturelle. Les lettres représentent les principales bandes de fluorescences spécifiques identifiées.

Tableau 1. 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)
$\alpha'$	Substances type humique + matériel plus récent	allochtone / autochtone	230-260	380-480
$\alpha$	Substances type humique	allochtone	330-370	420-480
$\beta$	Matériel biologique et origine microbienne / matériel récent	allochtone / autochtone	310-320	360-410
$\gamma$	Protéines et activité bactérienne	autochtone	270-280	300-350
$\delta$	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 humifié/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 ; 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 ; Cory et al., 2010).

Les rapports d'intensités des bandes de fluorescence  $\alpha'/\alpha$ ,  $\beta/\alpha$  et  $\gamma/\alpha$  correspondent au rapport des intensités des fluorophores caractéristiques d'un matériel fraîchement produit dans le milieu ( $\alpha'$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sur l'intensité du fluorophore  $\alpha$  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 ; Guo et al., 2011 ; 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.



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.

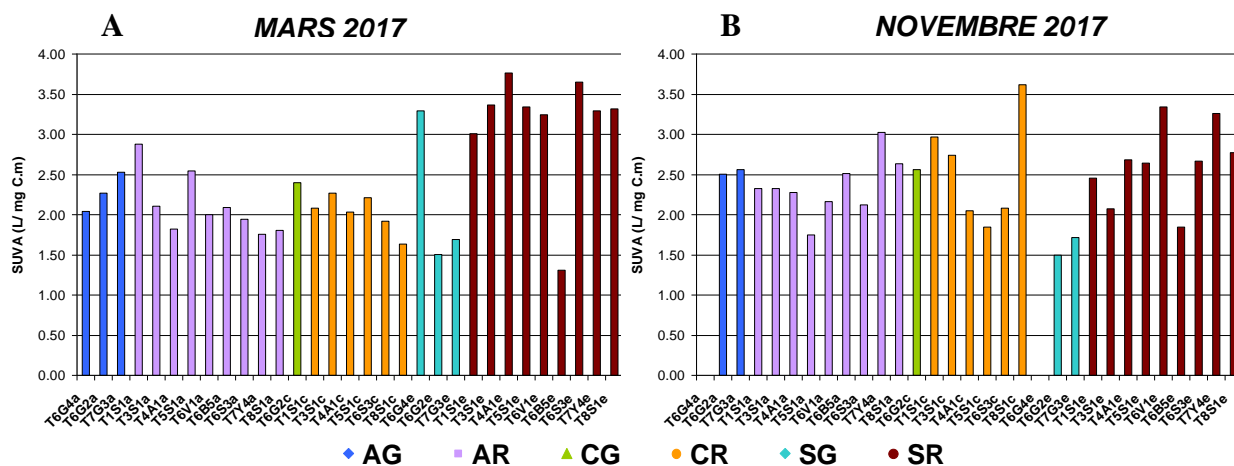


Figure 6. Variations de l'indice SUVA ( $L.m^{-1}.mg^{-1}.C.m$ ) calculé pour une absorbance de 254 nm pour les échantillons (A) de mars 2017 et (B) de novembre 2017. AG : alluvions des gravières – AR : alluvions sous rivières – CG : craie sous gravière – CR : craie sous alluvions des rivières SG : eau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

Sur la Figure 7 sont présentées les variations du rapport de pentes spectrales  $S_R$  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 SR 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).

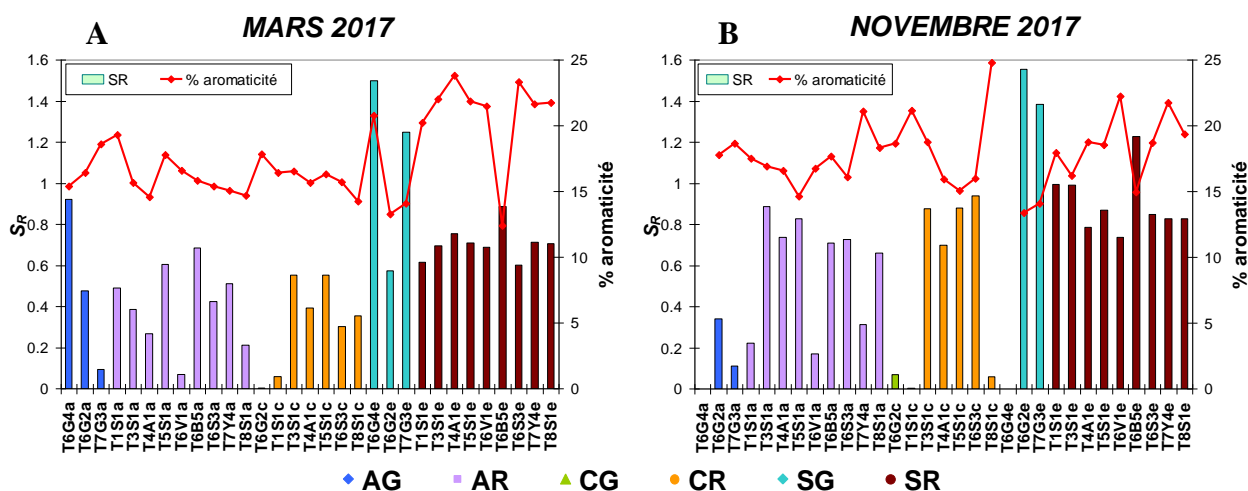


Figure 7. Variations du rapport de pentes spectrales  $S_R$  (histogramme) et du pourcentage d'aromaticité calculé pour une absorbance de 280 nm (courbe rouge) pour les échantillons (A) de mars 2017 et (B) de novembre 2017. AG : alluvions des gravières – AR : alluvions sous rivières – CG : craie sous gravière – CR : craie sous alluvions 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 2.

Tableau 2. 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  $S_R$  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  $S_R$  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.

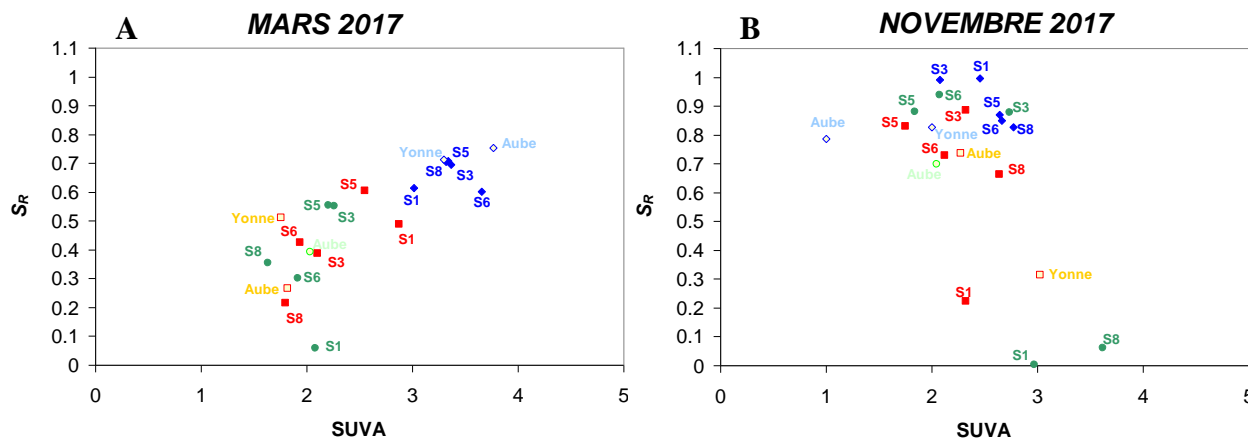


Figure 8. Variation de SR en fonction du SUVA ( $L.m^{-1}.mg^{-1}C$ ) calculé pour une absorbance de 254 nm pour les échantillons de la Seine, de l'Aube et de l'Yonne (A) de mars 2017 et (B) de novembre 2017.

■ : 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).

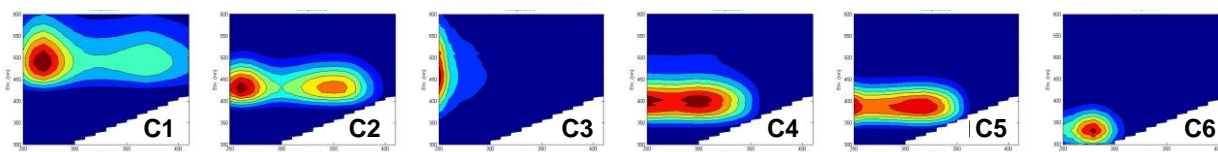


Figure 9. Matrices EEM des 6 composants déterminés par PARAFAC.

Les deux premiers composants (C1 et C2), qui contribuent à la fluorescence des bandes  $\alpha'$  et  $\alpha$ , 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  $\alpha'$  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  $\alpha'$  et  $\alpha$ , 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  $\gamma$ ) 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  $\beta$  (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.

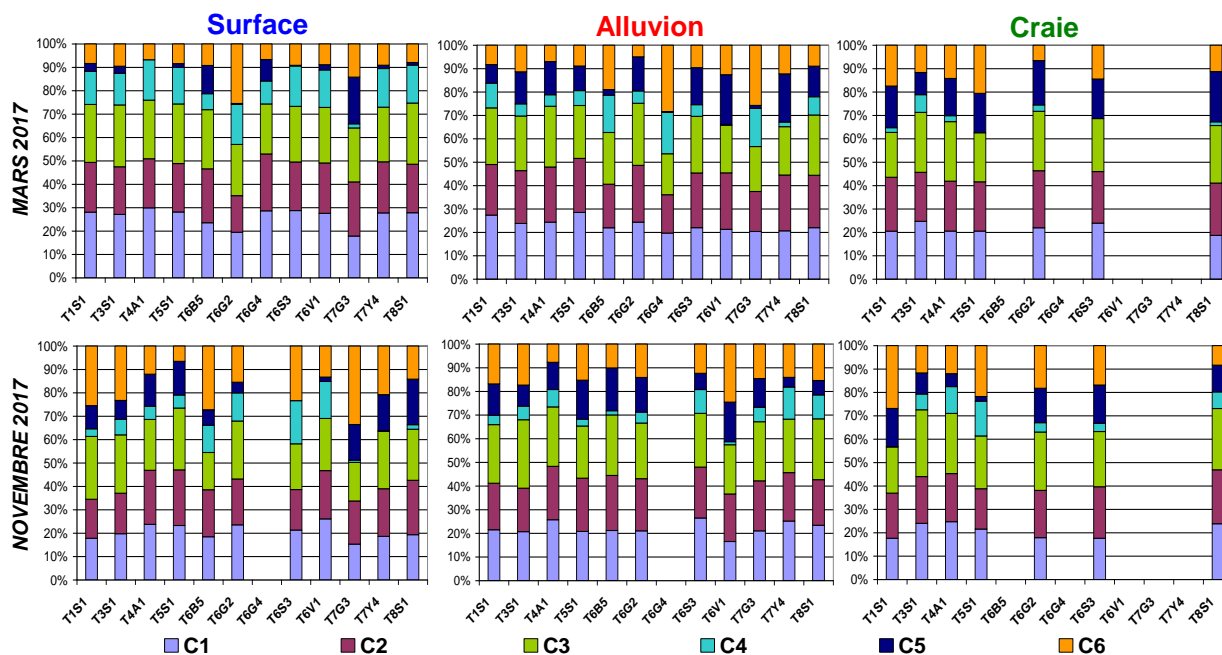


Figure 10. Distribution des 6 composants déterminés par PARAFAC pour les différents échantillons prélevés : en haut en mars et en bas en novembre 2017 à gauche dans les eaux de surface, au centre dans les alluvions et à droite dans la craie.

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 normalisées 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).

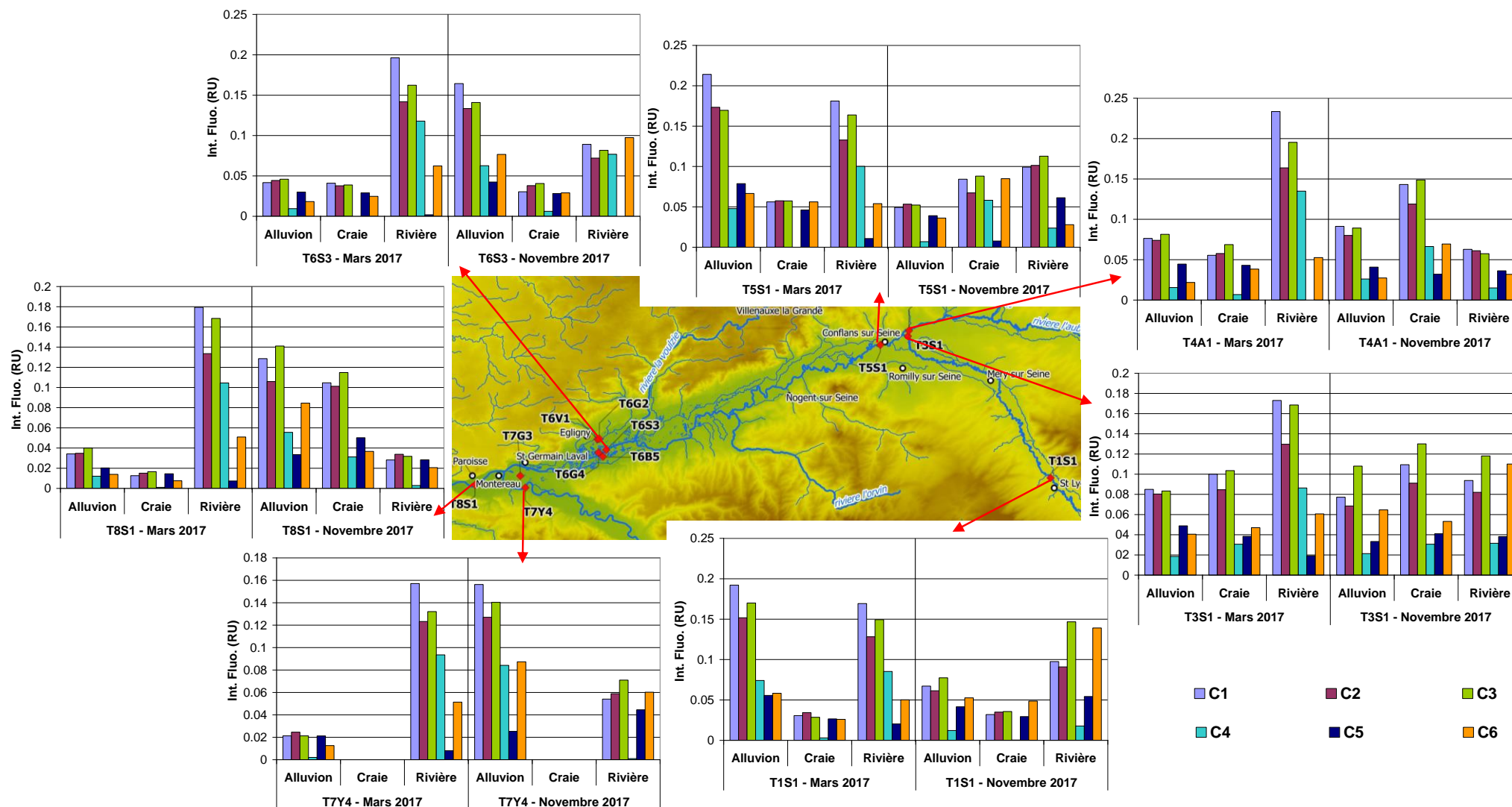


Figure 11. Distribution des 6 composants déterminés par PARAFAC dans les trois compartiments (alluvion, craie et rivière) des échantillons de la Seine et des affluents l'Aube et l'Yonne. Intensités de fluorescence en unités Raman.

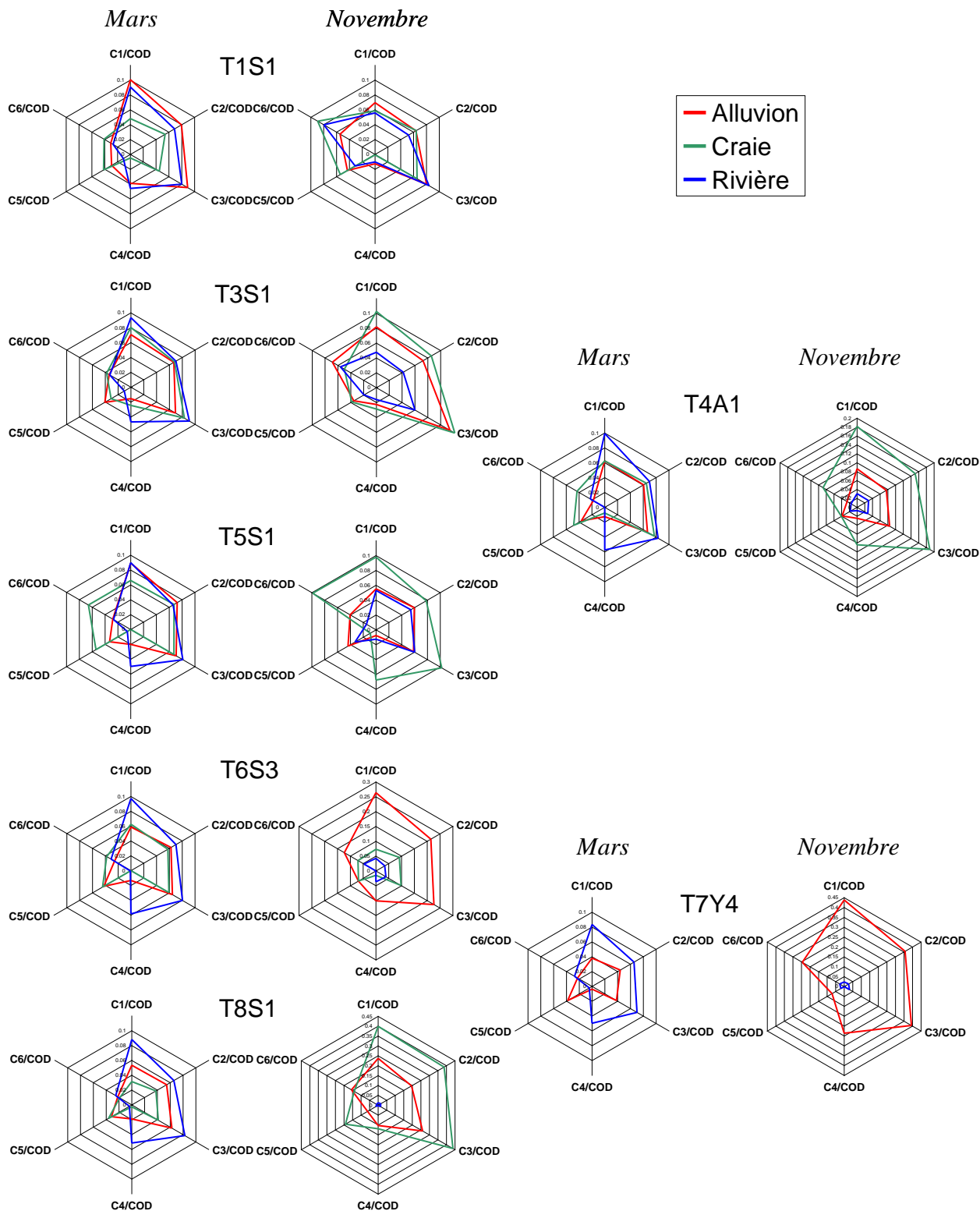


Figure 12. Distribution des 6 composants déterminés par PARAFAC et normalisés par la teneur en COD dans les trois compartiments (alluvion, craie et rivière) des échantillons de la Seine et de ses affluents l’Aube et l’Yonne.

### 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.

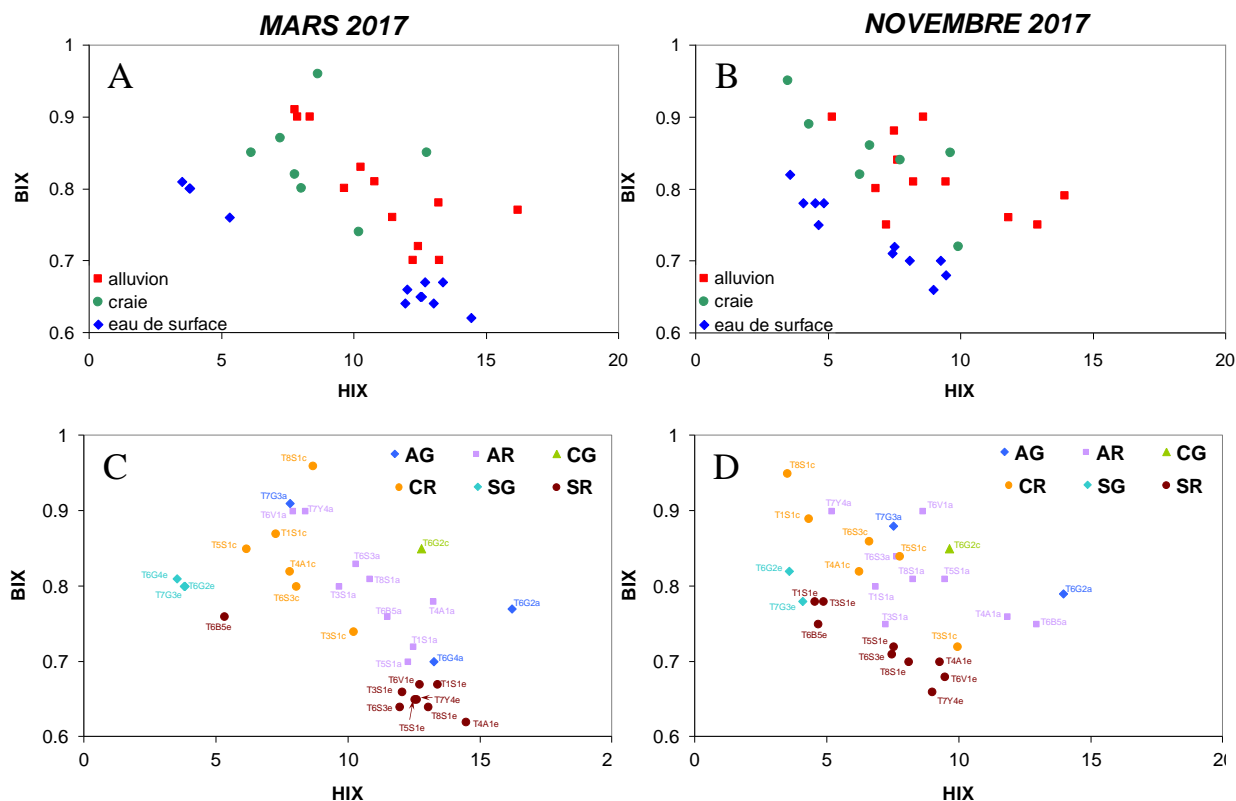


Figure 13. Variation de BIX en fonction de HIX pour les trois compartiments

■ : 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 sous rivière – CG : craie sous gravière – CR : craie sous alluvions des rivières – SG : eau de surface des gravières – SR : eau de surface des rivières

Nous observons en crue (Figures 13A et 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 (Figures 13C).

En situation de basses eaux (Figures 13B et 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 (Figures 13C et 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).

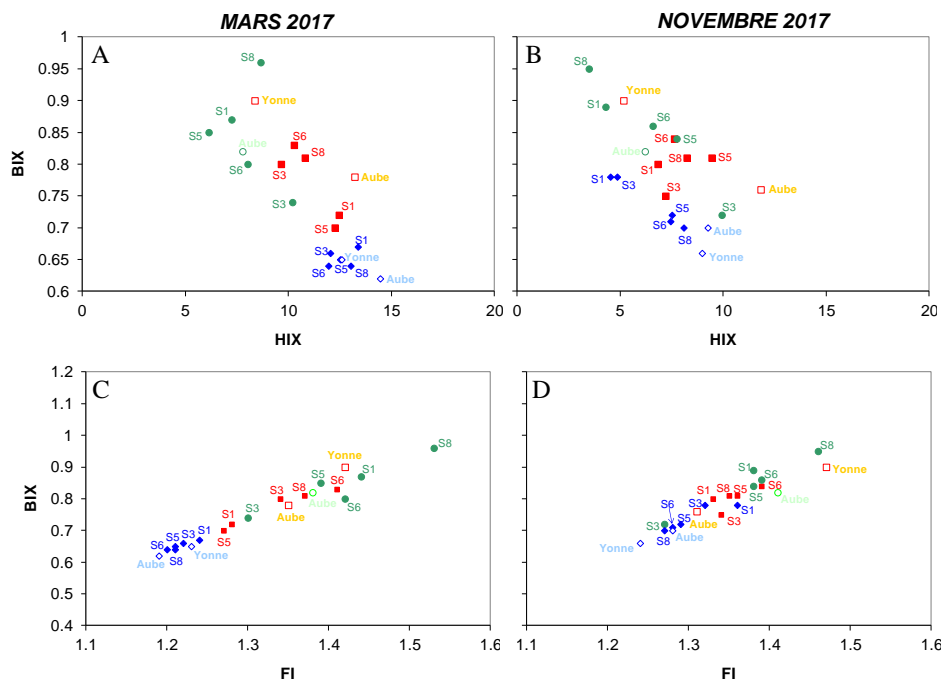


Figure 14. Variation de BIX en fonction de HIX (A) en mars et (B) en novembre 2017 et variation de BIX en fonction de FI (C) en mars et (D) en novembre 2017 pour les échantillons de la Seine (Tableau 2), de l'Aube et de l'Yonne  
 ■ : alluvion - ● : craie - ◆ : eau de surface - symboles vides pour l'Aube 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 2.

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.



### 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, 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 T1S1 en mars entre l'eau de surface et les alluvions, T3S1 en novembre pour les 3 types d'eau ou encore pour T8S1 en mars et novembre entre l'alluvion et la craie.

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.

Ces résultats doivent être comparés à ceux obtenus pour les autres paramètres mesurés sur les mêmes sites. Ce travail doit également être complété par une analyse statistique de l'ensemble des résultats.

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'acquies 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., Bieroza, 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. Inl. 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., Romaníe 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., Varrault G., Guillon S., Sourzac M. (2018). Caractérisation hydro-géochimique de la plaine de la Bassée en période d'été. Rapport d'activité PIREN-Seine

Guo, W., Yang, L., Hong, H., Stedmon, C.A., Wang, F., Xu, J., Xie, Y. (2011). Assessing the dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a subtropical estuary using parallel factor analysis. *Mar. Chem.* 124, 125–133.

Harjung A., Sabater F., Butturini A. (2018). Hydrological connectivity drives dissolved organic matter processing in an intermittent stream. *Limnologica* 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.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.
- Labadie P., Flipo N., Budzinski H. (2018). Etude préliminaire de la présence des composés fluoroalkylés dans les eaux superficielles et souterraines de la plaine de la Bassée, en période de basses eaux. Rapport d'activité PIREN-Seine
- 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., 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.
- 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., Hatcher, P.G., Striegl, R.G., Schuster, P., Abdulla, H. 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.

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<sup>2</sup>, 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 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.