

Dynamique du ^{13}C dans le bassin versant des Avenelles

Sophie Guillon^{1*}, Tingting Geng^{2,3}, Jean-Marie Mouchel²

¹ MINES ParisTech, Université PSL, Centre de Géosciences, Fontainebleau

² UMR METIS – Sorbonne Université, Paris

³ FR 3020 FIRE

* sophie.guillon@mines-paristech.fr

Résumé

Les flux de carbone océaniques et terrestres mettent en jeu des processus complexes qui ne peuvent être réduits aux échanges verticaux entre la surface et l'atmosphère. La réaction du CO_2 sur les roches carbonatées, entraînant leur dissolution, est un puits de carbone important au niveau des surfaces continentales. Les processus de dégazage et de stockage de C qui ont lieu dans les rivières sont également importants, ces dernières n'étant pas de simples tuyaux passifs transportant le C depuis les surfaces continentales vers les océans.

Les données de composition géochimique et isotopique acquises depuis 2016 dans les différents compartiments du petit bassin versant des Avenelles, zones non saturée et saturée, zones ripariennes et eaux de surface, permettent d'identifier les processus qui contrôlent la dynamique du carbone inorganique dissous (DIC), et d'avancer vers une quantification des flux de carbone et d'azote à l'échelle d'un petit bassin versant carbonaté d'occupation majoritairement agricole.

Les eaux souterraines sont riches en DIC et en CO_2 dissous, issu de la dissolution des carbonates par le CO_2 du sol. Les eaux souterraines alimentent les eaux de surface, soit directement soit à travers les zones ripariennes. Dans ces dernières, riches en matière organique mais aussi en nutriments et en particulier en nitrates, la respiration et la dénitrification augmentent encore le carbone inorganique dissous. A leur arrivée dans les eaux de surface, ces eaux souterraines et ripariennes riches en carbone inorganique et en CO_2 dégazent.

Un modèle parcimonieux de bilan de masse a été construit pour calculer les évolutions du pH, du DIC et du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC dans le continuum zone non saturée-zone saturée et dans les zones ripariennes. Le modèle reproduit au premier ordre les tendances générales des données de terrain. Le modèle permet également de discuter de l'apport de la mesure de la composition isotopique du carbone inorganique, relativement simple à réaliser, mais surtout d'alcalinité, dans les zones ripariennes, pour confirmer la présence de dénitrification identifiée par la baisse des teneurs en nitrates. Le signal isotopique ne semble pas être conservé dans les eaux de surface.

Points clefs

- ✓ Apports du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC pour identifier les processus liés au carbone inorganique
- ✓ Dissolution des carbonates dans les aquifères par le CO_2 du sol, minéralisation de matière organique dans le sol et les zones ripariennes, dégazage de CO_2 dans les eaux de surface
- ✓ Identification de la présence de dénitrification dans les zones ripariennes en combinant teneurs en nitrates et alcalinité, mais sans apport du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC

Abstract

Oceanic and terrestrial carbon fluxes involve complex processes that cannot be reduced to vertical exchanges between the surface and the atmosphere. The reaction of CO_2 in carbonate rocks, leading to their dissolution, is an important carbon sink. The degassing and storage of carbon in rivers are also important processes, as rivers are not passive pipes carrying carbon from continental surfaces to the oceans.

The geochemical and isotopic composition data acquired since 2016 in the different compartments of the Avenelles watershed, unsaturated and saturated zones, riparian zones and surface waters, allow us to identify the processes that control the dynamics of dissolved inorganic carbon (DIC), and to move towards a quantification of carbon and nitrogen fluxes at the scale of a small carbonate watershed of mostly agricultural occupation.

Groundwaters are rich in DIC and CO_2 , produced from carbonates dissolution by soil CO_2 . Groundwaters feed surface waters, either directly or through riparian zones. In these ones, rich in organic matter and nutrients (especially nitrates), respiration and denitrification contribute to increase further DIC concentrations. When arriving in surface water, groundwater and riparian water, having large DIC and CO_2 concentrations, degas to the atmosphere.

A parsimonious mass balance model is constructed to calculate the changes in pH, DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in the unsaturated zone-saturated zone continuum and in riparian zones. The model reproduces the general trends in the field data. The model also allows to discuss the contribution of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC measurement in riparian zones, which is relatively simple to perform, but also of alkalinity to confirm the presence of denitrification identified by declining nitrate levels. The isotopic signal does not appear to be conserved in surface waters.

Key points

- ✓ Contributions of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC to identify inorganic carbon-related processes
- ✓ Carbonates dissolution in aquifers by soil CO_2 , mineralization of organic matter in soil and riparian zones, degassing of CO_2 in surface waters
- ✓ Identification of denitrification occurrence in riparian zones from nitrate and alkalinity concentrations, but with limited input from $\delta^{13}\text{C}$ -DIC

Introduction

Les études récentes sur le cycle global du carbone se concentrent encore sur le CO_2 atmosphérique, en raison de son importance dans le changement climatique (Houghton 2014, Le Quéré et al., 2018). Cependant, les flux de carbone océaniques et terrestres mettent en jeu des processus complexes qui ne peuvent être réduits aux échanges verticaux entre la surface (ou l'océan) et l'atmosphère. En particulier, la réaction du CO_2 sur les roches carbonatées, entraînant leur dissolution, est un puits de carbone important au niveau des surfaces continentales et des océans, avec une cinétique qui est plus lente que celle de l'absorption du CO_2 par les océans, la végétation ou encore les sols (Ciais et al., 2013). Sur les surfaces continentales, la réaction entre le CO_2 et les carbonates a lieu principalement au cours de l'infiltration et de la circulation de l'eau dans les roches sédimentaires carbonatées (Sundquist et al., 2014). Cette réaction de dissolution des carbonates constitue une source de carbone inorganique dissous (DIC) aux rivières puis aux océans (Meybeck, 1987). Ce processus constitue également une source de CO_2 dégazé par les rivières, comme le confirment les récentes ré-évaluations à l'échelle globale (Raymond et al., 2013).

Le concept “*active pipe*” (Abril et al., 2019, Cole et al., 2007) souligne l’importance des processus de dégazage et de stockage de C qui ont lieu dans les rivières, ces dernières n’étant pas de simples tuyaux passifs transportant le C depuis les surfaces continentales vers les océans. De nombreuses incertitudes persistent sur ces processus et flux de C en rivière. Pour mieux les comprendre et les quantifier, il apparaît nécessaire d’envisager la dynamique du carbone à l’échelle des bassins versants, et en particulier des petits bassins versants, dont les contributions aux flux de C sont reconnues pour être significatives en raison de leur importance en termes de superficie (Meybeck, 1987).

Dans les petits bassins versants occupés par l’agriculture, les teneurs en nitrates sont souvent élevées dans les eaux souterraines (typiquement de l’ordre de 1 mmol/L sur le bassin des Avenelles, cf ci-dessous). La dénitrification, qui réduit les concentrations en nitrates, a lieu principalement au niveau des zones ripariennes, zones plus ou moins large qui longent les rivières. Ces zones hébergent des circulations plus ou moins complexes, parfois appelées hélicoïdales, entre la rivière et les eaux souterraines, et constituent un *hot spot* de réactivité en combinant la présence de matière organique (issue de la rivière) et des conditions pouvant aller jusqu’à l’anoxie (Grundmann et al., 1987, Curie et al., 2009). Les concentrations réduites en nitrates permettent souvent de quantifier l’intensité de la dénitrification, mais les isotopes de l’azote sont également utilisés (Granger et al., 2011, Kessler et al., 2014). Cependant, lorsque la dénitrification est poussée jusqu’à ce que les teneurs en nitrates soient très basses, l’analyse isotopique devient impossible sur de trop faibles signaux.

Les isotopes stables du carbone, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, constituent un outil de choix pour discriminer et quantifier les flux de carbone à l’échelle des bassins versants (Deirmendjian and Abril, 2018). En particulier, le $\delta^{13}\text{C}$ du DIC peut aider à distinguer le C issu de la minéralisation de la matière organique de celui issu de l’altération de la calcite. Par ailleurs, il a été montré par (Nascimento et al., 1997) que, en complément des faibles teneurs en NO_3^- , la combinaison du $\delta^{13}\text{C}$ et de la teneur en DIC (ou alcalinité) donne une indication simple et rapide (plus que le $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$) de la présence de dénitrification, avec une augmentation de l’alcalinité et une baisse du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC. Ce signal de dénitrification sur le DIC et $\delta^{13}\text{C}$, s’il est visible dans les eaux souterraines et les eaux de surface, peut être altéré, voire effacé au niveau des rivières, où d’autres processus tels que le dégazage du CO_2 vont affecter les signaux d’alcalinité et de $\delta^{13}\text{C}$.

Ce rapport présente un modèle parcimonieux de la dynamique du carbone inorganique et du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC à l’échelle d’un petit bassin versant agricole, depuis le sol jusqu’aux rivières à travers les aquifères et les zones ripariennes. Après une brève présentation du site et de l’échantillonnage, les processus et équations considérés dans le modèle sont détaillées. Les mesures de terrain permettent d’identifier les processus majeurs en jeu, et les résultats des modèles permettent d’avancer vers une quantification de ces processus, et d’étudier la sensibilité de la concentration et composition isotopique du C à différents paramètres.

1. Présentation du bassin versant des Avenelles

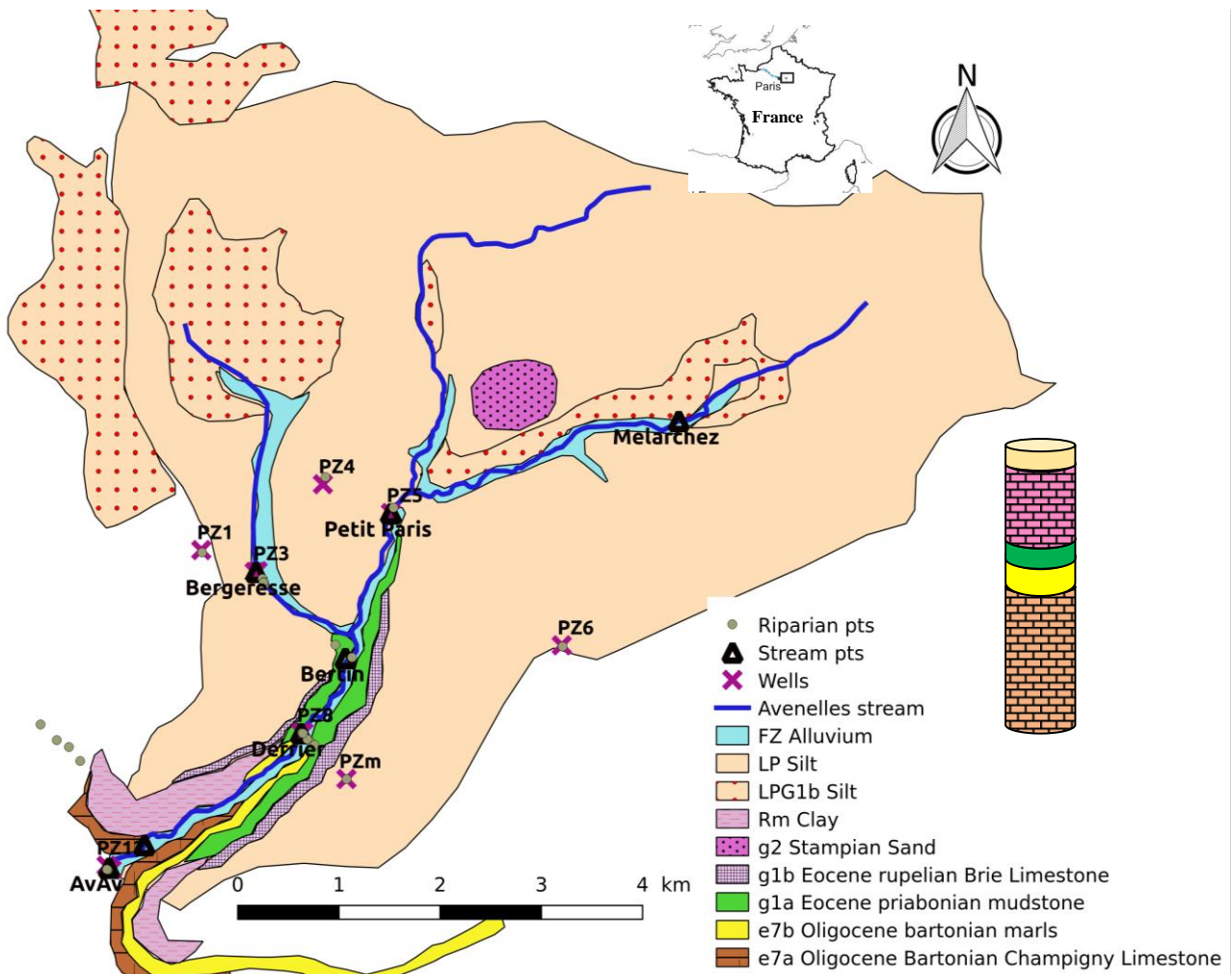


Figure 1. Carte géologique simplifiée du bassin versant des Avenelles. Le log stratigraphique représente l'empilement vertical des couches. Les points de mesures sont représentés.

Le bassin versant des Avenelles (45 km², Figure 1), un sous-bassin versant du bassin de l'Orgeval, est situé à environ 70 km à l'est de Paris. Il est géré et surveillé depuis plus de 50 ans par INRAE (observatoire ORACLE), et fait partie de l'infrastructure française de recherche IR-OZCAR. Ce petit bassin versant expérimental est considéré comme représentatif d'un système hydrologique alimenté par un aquifère carbonaté dans des conditions climatiques tempérées et avec une occupation du sol majoritairement agricole (82 % de la surface). Dans le cadre du PIREN-Seine, le bassin de l'Orgeval fait l'objet de nombreux suivis, ponctuels ou continus, tels que le niveau piézométrique, le débit en rivière, la température, la teneur en ions majeurs, nutriments, pesticides...

Les grandes caractéristiques du bassin des Avenelles sont présentées ici. Pour une présentation plus complète, voir Flourey et al. (2017) ou Mouhri et al. (2013). L'altitude varie de 130 m sur le plateau de Brie à 85 m à l'exutoire du bassin versant des Avenelles. Le climat est tempéré océanique, avec un hiver frais et pluvieux (température moyenne de 5 °C), suivi d'étés secs avec une température moyenne proche de 20 °C et des précipitations sous forme d'orages. La précipitation annuelle moyenne est autour de 700 mm. Le ru des Avenelles prend sa source au lieu-dit Mélarchez, et a un ordre de Strahler de 2 à son exutoire. Le régime hydrologique est de type pluvial, avec des hautes eaux et des crues régulières entre novembre et mars, et des basses eaux en été.

La géologie du bassin versant est celle d'un bassin sédimentaire typique du Cénozoïque (Éocène et Oligocène) avec des couches horizontales de calcaire et de marnes (cf Figure 1). Le plateau est recouvert de limons, et héberge une nappe superficielle transitoire (nappe perchée). Sous ce plateau limoneux, l'aquifère le plus superficiel est celui de la formation de calcaire de Brie (Oligocène), qui a plus d'interactions avec les eaux de surface. Cet aquifère alimente plusieurs sources situées à la base de l'aquifère (environ 120 m d'altitude), ainsi que la rivière Avenelles dans sa partie amont. Cette nappe superficielle présente une forte variation saisonnière de niveau, pouvant atteindre jusqu'à 6 m. Une couche d'argile verte imperméable de 5 m d'épaisseur sépare l'aquifère de Brie de celui du calcaire de Champigny (Eocène, cf Figure 1) (Mouhri et al., 2013; Mouchel et al., 2016), qui échange avec le ru des Avenelles dans sa partie aval (cf Figure 1).

2. Campagnes de suivi géochimique

Le jeu de données de suivi géochimique utilisé ici a été acquis depuis 2016 par Jean-Marie Mouchel dans le cadre du programme PIREN-Seine. Vingt-quatre campagnes de mesure ont été réalisées entre 2016 et 2021, avec une fréquence saisonnière. Le suivi comprend, en plus des paramètres physico-chimiques (température, pH, conductivité électrique, oxygène dissous) la chimie des ions majeurs (Ca, Mg, Na, K, HCO₃, NO₃, SO₄, Cl).

Les campagnes concernent une trentaine de points de mesure, dans les eaux de surface (ru des Avenelles et ses affluents), les zones ripariennes, la nappe de Brie, des sources échantillonnant la base de la nappe de Brie (Figure 1), ainsi qu'une source (Mélarchez) et des drains agricoles échantillonnant la nappe superficielle transitoire dans les limons de plateau.

Les drains et la source Mélarchez à l'amont du bassin, qui échantillonnent la nappe perchée transitoire dans les limons de plateau, sont considérés comme représentatifs du compartiment sol (Figure 2). L'eau du sol s'infiltré verticalement dans l'aquifère, en particulier pendant les périodes où les drains sont actifs. Puis l'eau circule dans les aquifères pour alimenter les sources ou le ru, soit directement soit via les zones ripariennes (Figure 2).

Les sources, toutes situées en rive droite du ru des Avenelles, entre 125 et 130 m d'altitude, altitude de la couche imperméable d'argile qui définit la base de l'aquifère de la Brie (Figure 1), sont ainsi représentatives de l'aquifère de Brie. Les piézomètres échantillonnent tous l'aquifère de Brie (des puits dans l'aquifère sous-jacent du Champigny devraient être réalisés en 2022). Le suivi et les données sont présentés et discutés en détail dans les rapports de Mouchel et al. (2016) et Geng (2020).

A partir de 2020, la composition des isotopes stables du DIC, $\delta^{13}\text{C-DIC}$, a été mesurée dans tous les points lors de chaque campagne. Des échantillons dédiés ont été prélevés dans des tubes en verre de 12 mL munis d'un septum étanche (Exetainer), après filtration à 0.7 μm sur des filtres GF/F. Les analyses isotopiques ont été réalisées au GEOTOP-UQAM (Montréal, Canada) avec un système de préparation (Micromass MicroGas) couplé à un spectromètre de masse IRMS (Isoprime 100 en flux continu), après dégazage du CO₂ par ajout d'acide phosphorique. Les résultats sont exprimés en notation delta, $\delta^{13}\text{C}$ en pour mille (‰) par rapport au standard international V-PDB, avec une précision de 0.1 ‰.

3. Modèle conceptuel de l'évolution du DIC et du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ à l'échelle du bassin versant

L'approche de modélisation qui est proposée ici se veut simple et parcimonieuse, pour expliquer les valeurs moyennes du pH, des concentrations en DIC et de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ dans les différents compartiments, à savoir l'aquifère, avec la zone non saturée et la zone saturée, la zone riparienne et la rivière (Figure 2).

Les données de terrain montrent une faible variabilité temporelle pour chaque point. Pour le modèle, la composante de temps n'a donc pas été prise en compte, en faisant une hypothèse de régime stationnaire. Le modèle est basé sur une approche de bilan de masse entre les états initial et final, correspondant à l'entrée et à la sortie d'eau pour chaque compartiment (Figure 2). Les flux d'eau et de carbone entre les compartiments ne sont donc pas représentés explicitement.

L'objectif spécifique était d'identifier dans quelle mesure les isotopes du carbone apportent des contraintes sur les flux de carbone et les processus ayant lieu dans un bassin versant, en particulier l'intensité de la dénitrification et de la respiration dans la zone riparienne, ainsi que l'intensité du dégazage à l'interface entre les eaux souterraines et la rivière. Il ne s'agit donc pas de reproduire exactement les données de terrain, mais d'identifier les principales sources de carbone inorganique dans le bassin versant, d'identifier la sensibilité de la composition isotopique du carbone à la dénitrification, et de proposer des éléments pour avancer vers la quantification des flux de carbone.

L'approche de résolution qui a été utilisée est celle des codes de spéciation géochimique, en considérant des composantes de base (Steeffel et al., 2015). Pour chaque boîte, les équations de bilan de masse ont été écrites pour :

- Ca^{2+} ,
- $\text{DIC} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$,
- l'alcalinité $\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$,
- $^{13}\text{-DIC} = [^{13}\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}^{13}\text{CO}_3^-] + [^{13}\text{CO}_3^{2-}]$

La connaissance de ces 4 valeurs permet ensuite de remonter à toutes les concentrations (pCO_2 , $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, pH , $[\text{Ca}^{2+}]$) et compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C-CO}_{2(\text{aq})}$, $\delta^{13}\text{C-HCO}_3^-$ et $\delta^{13}\text{C-CO}_3^{2-}$), les constantes thermodynamiques (constante de Henry pour le $\text{CO}_{2(\text{g})}$, constantes d'acidité des carbonates) et les fractionnements isotopiques à l'équilibre entre les espèces carbonatées étant connus (Mook et al., 1974). Le produit ionique de la calcite est également calculé ($\text{IP} = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{Ca}^{2+}]$), ainsi que l'indice de saturation ($\Omega = \log(\text{IP}/K_s)$), où K_s est le produit de solubilité de la calcite à la température considérée.

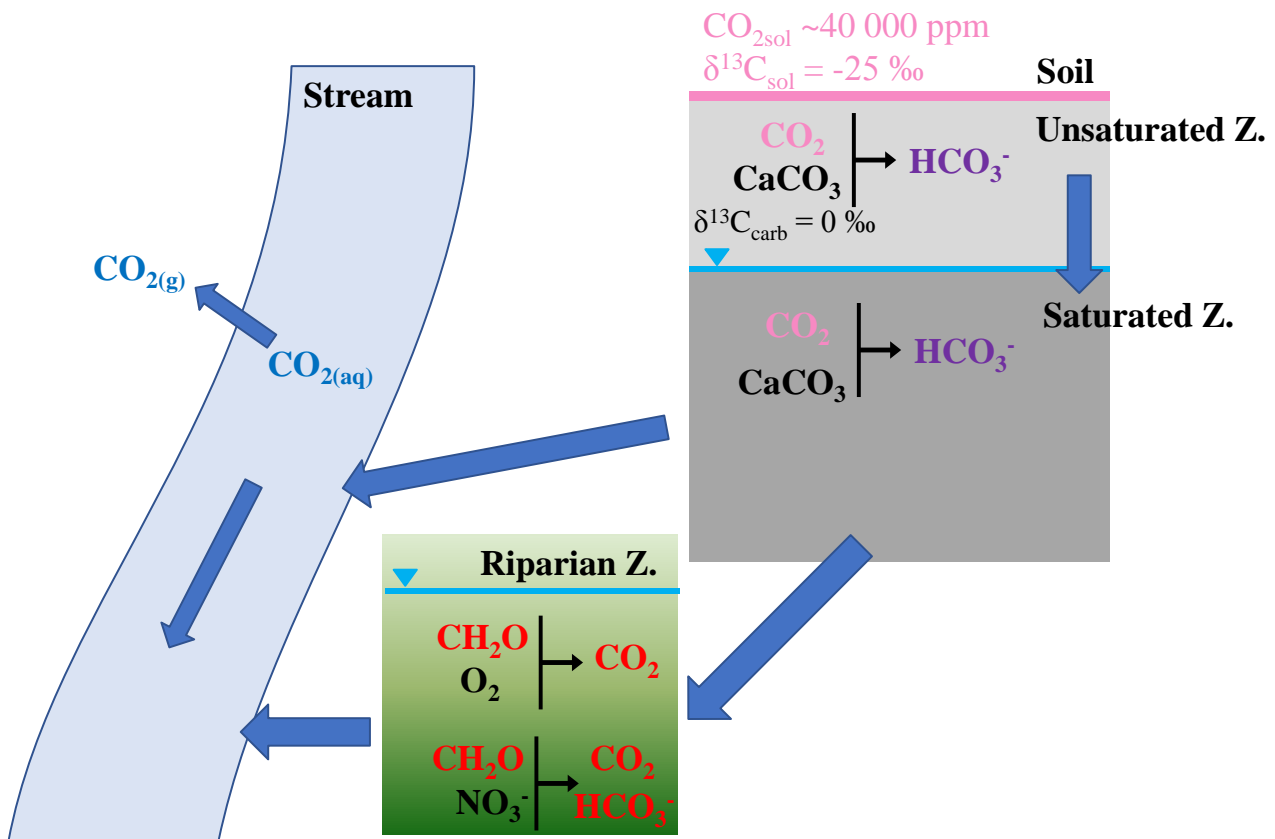


Figure 2. Modèle conceptuel de la dynamique du DIC et du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ dans un petit bassin versant carbonaté tel que celui des Avenelles. Voir le texte pour plus de détails.

Pour ces quatre composantes de base, le bilan de masse à l'intérieur de chaque compartiment est réalisé, en prenant en compte les processus en jeu. Il a été choisi de ne considérer qu'un seul processus affectant le carbone par compartiment :

- *dissolution de carbonates CaCO_3 dans l'aquifère* : l'eau du sol, acide et riche en CO_2 , s'infiltré verticalement dans la zone non saturée puis la zone saturée, où elle dissout les carbonates majoritairement présents, et libère HCO_3^- (augmentation de Alk, DIC et pH). La contribution en DIC par la dissolution des silicates par l'acide carbonique ainsi que par la dissolution des carbonates par l'acide sulfurique issu de l'oxydation de la pyrite sont tous deux négligeables sur le bassin des Avenelles (faible présence de silicates et de pyrite). L'eau des drains, qui échantillonne la nappe perchée présente de manière transitoire et qui doit alimenter l'infiltration dans la zone non saturée, est considérée comme un proxy pour le sol. Dans la zone non saturée, la dissolution est supposée en système ouvert, avec une pCO_2 constante tamponnée par le sol. Dans la zone saturée, elle est supposée en système fermé, l'eau n'est plus en contact avec le gaz du sol, et le stock initial de CO_2 et H^+ est progressivement consommé.

- *minéralisation de la matière organique dans les zones ripariennes* : la matière organique est abondante dans les zones ripariennes connectées aux eaux de surface. La minéralisation a lieu d'abord par respiration en présence d'oxygène, avec formation de CO_2 , puis, quand tout l'oxygène est consommé, ce sont les nitrates qui sont utilisés comme accepteurs d'électrons via la dénitrification. Les nitrates sont présents en concentrations élevées dans les eaux souterraines du bassin des Avenelles (environ 1 mmol/L, cf Figure 3).

Il est à noter que cette simplification sur les processus ne devrait pas affecter exagérément les résultats du modèle, car l'approche conceptuelle ne considère pas les flux d'eau. Les compartiments doivent donc être plutôt être vus comme liés à des processus, et non pas dans une logique spatiale au sens strict.

Le sol est inclus dans le modèle comme une condition limite pour la zone non saturée. La minéralisation de la matière organique du sol (intensité, type de matière organique C3 vs C4) est ainsi prise en compte à travers les valeurs de pCO_2 , le pH et le $\delta^{13}\text{C}$ du sol.

L'écriture du bilan de masse pour les 4 composantes de base amène à un système de 4 équations couplées non linéaires. La résolution de ce système d'équations non linéaire a été réalisée avec un algorithme de type Runge-Kutta, modifié pour prendre en compte la contrainte de positivité des concentrations. Le code a été programmé en langage R (R Core Team 2021).

Les équations de bilan de masse pour les différents compartiments ainsi que les équations pour calculer les différentes concentrations sont détaillées dans Geng (2020).

Les paramètres du modèle sont :

- les valeurs initiales pour pH, DIC dans le sol,
- la composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 du sol, supposé égale à celle de la matière organique du sol, supposée égale à -25 ‰ pour des plantes en C3 (Deines et al., 1974),
- Ca^{2+} supposé initialement nul,
- la composition isotopique des carbonates supposée égale à 0 ‰ (Fontes and Garnier, 1979)
- l'intensité de la dissolution de la calcite dans la zone non saturée (resp. zone saturée)
- la composition des eaux souterraines qui alimentent les zones ripariennes, déterminées par les sorties du modèle pour la zone saturée, avec la contrainte des données de terrain,
- la composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique des zones ripariennes, supposée égale à -25 ‰ pour des plantes en C3 (Deines et al., 1974),
- l'intensité de la respiration et de la dénitrification (pouvant être maximisée par les teneurs en nitrates mesurées dans les aquifères).

4. Résultats : dynamique du DIC et du $\delta^{13}\text{C}$ depuis le sol jusqu'aux aquifères

Les résultats des campagnes d'échantillonnages depuis 2016 permettent d'identifier les processus qui contrôlent la dynamique du DIC et du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC dans les différents compartiments du bassin.

La Figure 3 et le Tableau 1 présentent les valeurs moyennes pour les paramètres physico-chimiques, les ions majeurs d'intérêt pour le carbone, et les isotopes stables du DIC.

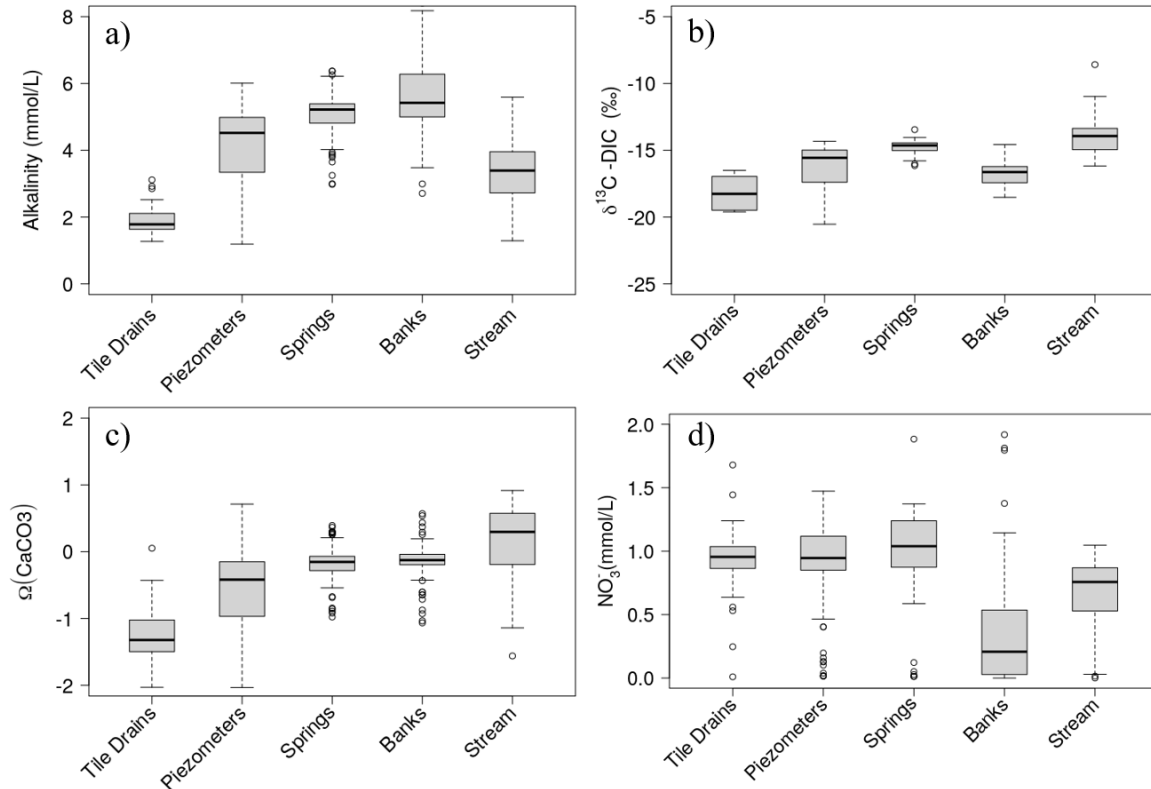


Figure 3. Boîtes à moustaches pour a) l'alcalinité, b) $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, c) l'indice de saturation de la calcite, et d) les teneurs en nitrates dans les différents compartiments du bassin des Avenelles.

Tableau 1. Compositions chimiques et isotopiques moyennes dans les compartiments du bassin versant des Avenelles. Seules les concentrations des ions majeurs et importants pour le modèle sont reportées.

Type	pH	σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Alcalinité (mmol/L)	$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (‰)	Ca^{2+} (mmol/L)	NO_3^- (mmol/L)
Drain	6.7 ± 0.4	470 ± 97	1.9 ± 0.4	-18.2 ± 1.3	1.6 ± 0.3	1.0 ± 0.3
Plateau	6.8 ± 0.3	768 ± 225	4.3 ± 1.0	-16.3 ± 1.8	3.3 ± 1.5	0.9 ± 0.3
Source	7.1 ± 0.2	789 ± 86	5.1 ± 0.6	-14.8 ± 0.6	3.4 ± 0.7	1.1 ± 0.3
Berge	7.1 ± 0.2	728 ± 142	5.6 ± 0.9	-16.6 ± 1.0	3.3 ± 0.9	0.3 ± 0.4
Ru	7.9 ± 0.4	557 ± 125	3.3 ± 1.0	-13.9 ± 1.8	2.2 ± 0.7	0.7 ± 0.3

Les données montrent l'existence d'une variabilité spatiale (Figure 3 et Tableau 2) alors que la variabilité temporelle pour chaque point reste limitée (données non montrées ici, voir Mouchel et al., 2016).

De manière générale, les ions majeurs sont Ca^{2+} et HCO_3^- (eaux de type bicarbonatées calciques), tout à fait en accord avec la nature carbonatée des aquifères. La corrélation entre les concentrations en Ca^{2+} et HCO_3^- (données non montrées) montrent le contrôle de la chimie par la dissolution de la calcite.

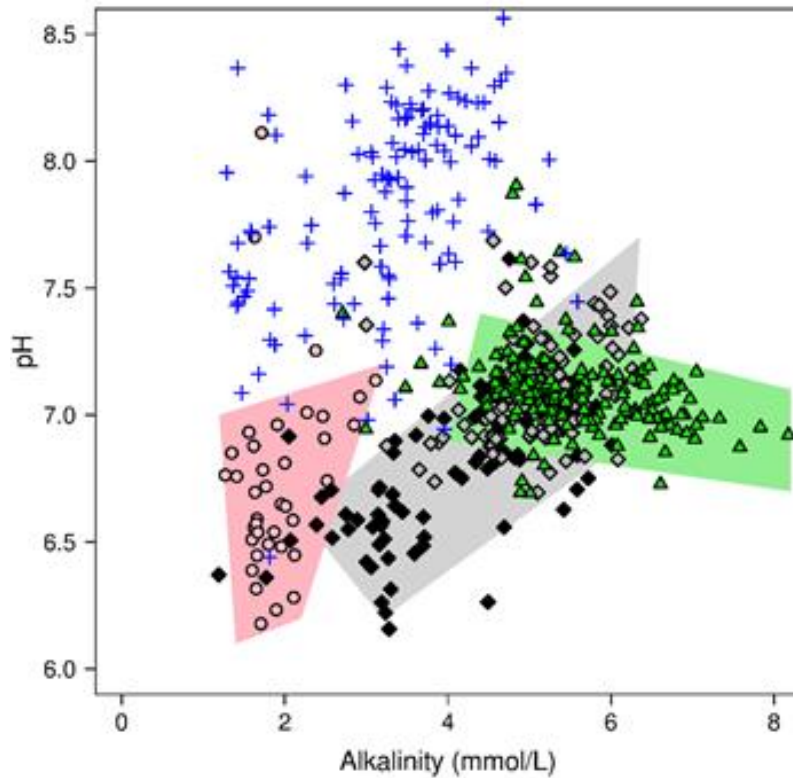


Figure 4. pH et alcalinité mesurées dans le bassin des Avenelles : nappe perchée des limons de plateaux (ronds), aquifère de Brie (losanges noirs pour les puits, gris pour les sources), zones ripariennes (triangles verts) et ru (croix bleues). Les zones roses et grises soulignent les valeurs pour la nappe perchée et la nappe de Brie, respectivement.

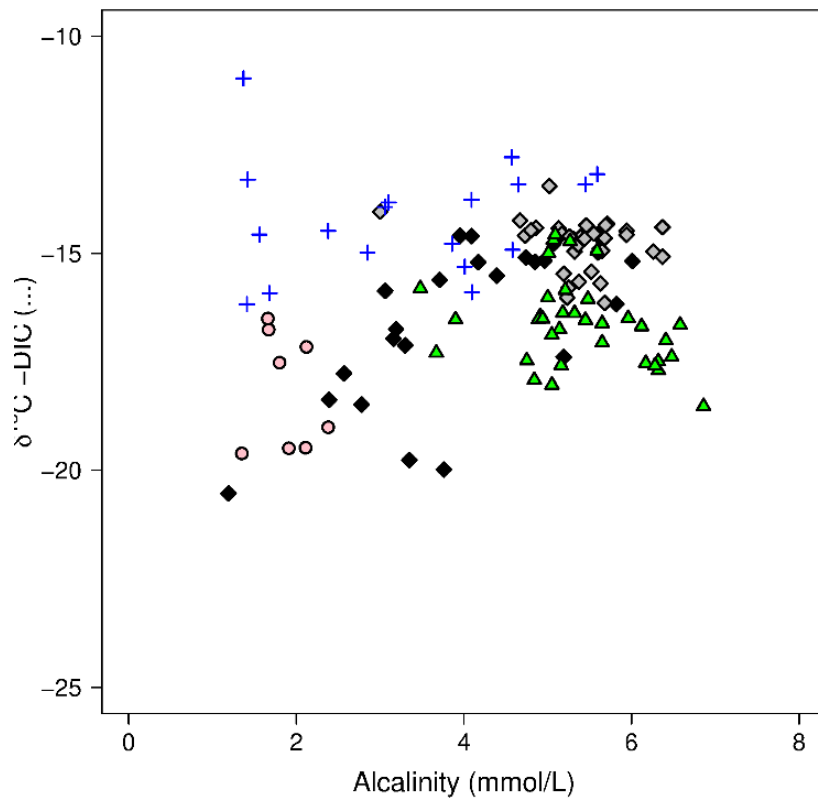


Figure 5. Composition isotopique $\delta^{13}\text{C-DIC}$ et alcalinité mesurées dans le bassin des Avenelles: nappe perchée des limons de plateaux (ronds), aquifère de Brie (losanges noirs pour les puits, gris pour les sources), zones ripariennes (triangles verts) et ru (croix bleues).

Dans les drains, le pH et l'alcalinité sont faibles (Tableau 1, Figures 3 et 4), puis les valeurs augmentent dans la nappe, depuis les puits vers les sources (Figure 4). Cette tendance s'explique par la dissolution de calcite par le CO_2 du sol, comme le montre l'indice de saturation de la calcite, inférieur à 1 dans ces compartiments (sous saturation), et qui se rapproche de la saturation dans les sources.

Même si moins de données sont disponibles pour les compositions isotopiques, le $\delta^{13}\text{C-DIC}$ montre une tendance à l'augmentation dans le continuum zone non saturées-zone saturée, depuis -20 à -14 ‰, en parallèle de ces augmentations de pH et d'alcalinité.

Les teneurs en nitrates sont plutôt élevées dans les compartiments sol et aquifère, en lien avec les pratiques agricoles sur le bassin.

5. Résultats : dynamique du DIC et du $\delta^{13}\text{C}$ dans la zone riparienne et la rivière

La composition des zones ripariennes recoupe partiellement celle de l'aquifère (Figure 3), ce qui est en accord avec le schéma conceptuel d'un écoulement de l'aquifère de Brie vers le ru, soit directement soit via les zones ripariennes (Figure 2). Le pH dans les zones ripariennes est assez homogène entre les différents points de mesure, avec une alcalinité entre 4 et 8 mmol/L. Au-delà des valeurs moyennes (Tableau 1 et Figure 3), la Figure 4 permet d'identifier une tendance à la baisse du pH, simultanément à l'augmentation de l'alcalinité, ce qui indique la présence de minéralisation de la matière organique, et plus spécifiquement de dénitrification. La respiration, qui a lieu en conditions aérobies, libère en effet du CO_2 et n'a pas d'effet sur l'alcalinité, alors que la dénitrification produit à la fois CO_2 et HCO_3^- et entraîne une augmentation de l'alcalinité. La composition isotopique du carbone des zones ripariennes est comprise entre -18 et -15 ‰, avec

une légère corrélation négative avec l'alcalinité, ce qui est là encore cohérent avec un processus de minéralisation de matière organique, de composition isotopique autour de -20 à -25‰. Les teneurs en nitrates sont réduites dans les zones ripariennes, confirmant encore la présence de dénitrification. Enfin, les zones ripariennes sont en équilibre avec la calcite (indice de saturation proche de 0, Figure 3c), ce qui conforte l'hypothèse choisie dans le modèle de ne pas considérer de dissolution de calcite dans ce compartiment.

Les échantillons dans le ru des Avenelles et ses affluents montrent une plus grande variabilité spatiale, avec des pH élevés (entre 7.0 et 8.5) et une alcalinité modérée (entre 1.8 et 6.0 mmol/L) (Figures 3 et 4, Tableau 1). Le ru apparaît sursaturé vis-à-vis de la calcite (Figure 3d), indiquant un potentiel de précipitation de calcite. La prise en compte de ces différents processus, dégazage voire précipitation de calcite, dans le modèle n'a pour le moment pas été menée à bien, même si des modèles ont déjà été publiés (Deirmendjian and Abril, 2018). Dans le ru, les valeurs de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ sont plus élevées que dans les autres compartiments (entre -16 et -10 ‰), traduisant un enrichissement en isotopes lourds, tout à fait cohérent avec un dégazage de CO_2 . Les teneurs en nitrates dans le ru sont intermédiaires, l'eau du ru est en effet un mélange entre les eaux de nappe chargées en nitrates, et les eaux moins chargées car ayant transité par les zones ripariennes où la dénitrification a lieu.

6. Apports du modèle numérique pour mieux contraindre les processus et flux de carbone dans le petit bassin versant carbonaté agricole des Avenelles

Le modèle numérique développé se base sur l'interprétation des données de terrain (cf. Parties 4 et 5 ci-dessus), qui a permis d'identifier les deux processus principaux qui contrôlent la dynamique du pH, du DIC et de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ à l'échelle du bassin des Avenelles :

- la dissolution de calcite ;
- la minéralisation de matière organique, déclinée entre respiration et dénitrification.

Le modèle conceptuel suit l'écoulement de l'eau depuis le sol, à travers les zones non saturée et saturée, jusqu'au ru, soit directement soit à travers les zones ripariennes (Figure 2). La précipitation de calcite et le dégazage de CO_2 , les deux processus qui ont typiquement lieu dans le ru, n'ont pour le moment pas été inclus dans le modèle.

Les résultats du modèle pour la zone non saturée et la zone saturée sont présentés en Figure 6. La condition initiale pour le modèle est la composition de l'eau du sol. Les données dans les drains et la source Mélarchez sont utilisées pour la contraindre. La teneur en Ca^{2+} est supposée nulle, en bonne approximation et par souci de simplification. L'alcalinité est également supposée initialement nulle dans le sol, où le pH est bas et le DIC essentiellement sous forme de CO_2 . Il reste deux variables, la teneur initiale en DIC, à travers la valeur de pCO_2 , et la valeur du $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ du sol. Plusieurs valeurs de pCO_2 du sol sont considérées, allant de 400 ppmv (teneur actuelle dans l'atmosphère) à 12 % (300 fois la teneur atmosphérique). Le bassin versant des Avenelles est essentiellement agricole, avec surtout de l'agriculture conventionnelle et des cultures en C3 (blé, orge) et en C4 (maïs). Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique (et donc du CO_2) du sol sont ainsi attendues entre -25 et -20 ‰ (Deines et al., 1974). Les cultures en C3 étant plus abondantes, une valeur de -25 ‰ est considérée par défaut.

Dans l'aquifère, la dissolution de la calcite peut avoir lieu en système ouvert ou fermé (Fontes and Garnier, 1979), avec des systèmes d'équations différents. De manière à reproduire au mieux les données, la transition entre les deux systèmes a été fixée à 3.2 mmol/L d'alcalinité apportée par dissolution de calcite.

Le modèle reproduit bien les augmentations de pH, d'alcalinité et de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ observés dans l'aquifère de Brie (Figure 6), avec des tendances différentes entre système ouverts et fermé. Le système ouvert amène à un plateau, en raison de l'effet tampon du réservoir de CO_2 supposé infini.

Les données sont le mieux reproduites avec le scénario de pCO_2 du sol égale à 100 fois la valeur atmosphérique, soit 40 000 ppm (4 %). Des mesures de terrain pourront venir étayer ce résultat.

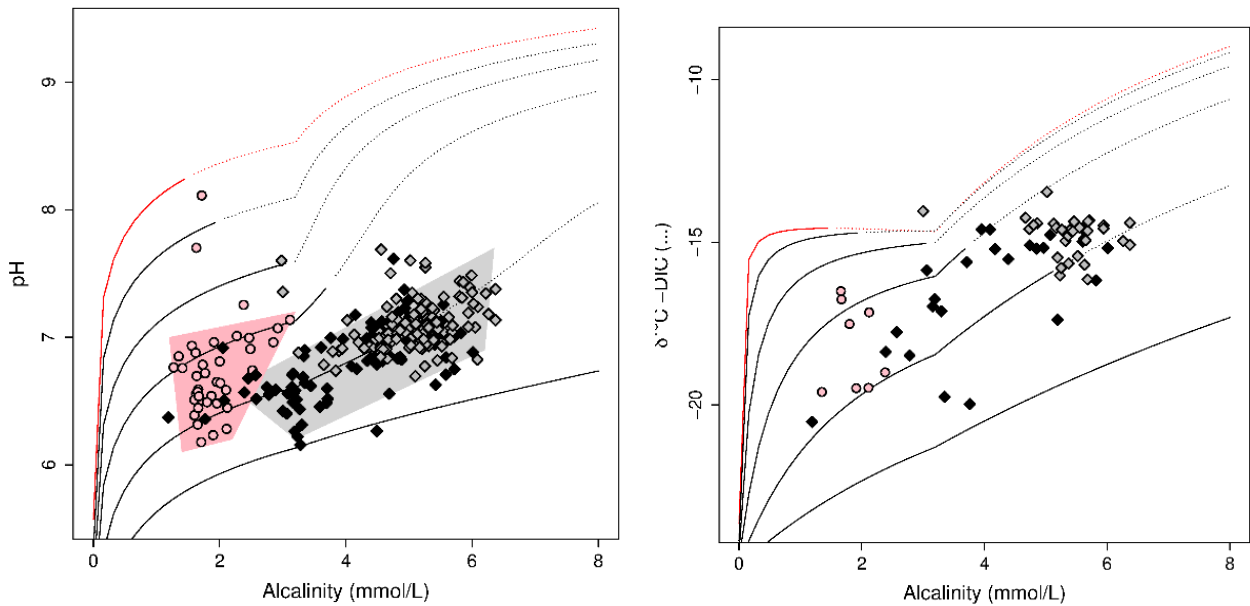


Figure 6. Evolution modélisée a) du pH et b) du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ en fonction de l'alcalinité dans la zone non saturée puis et saturée. La partie pointillée des courbes indique que la saturation vis-à-vis de la calcite est atteinte. La courbe rouge correspond à une condition initiale de pCO_2 atmosphérique (400 ppmv) ans le sol, les autres courbes à des multiples (x3, x10, x30, x100, x300). Les données de terrain sont représentées par les ronds et losanges (cf Figure 3, nappe perchée en rose, aquifère en noir et gris).

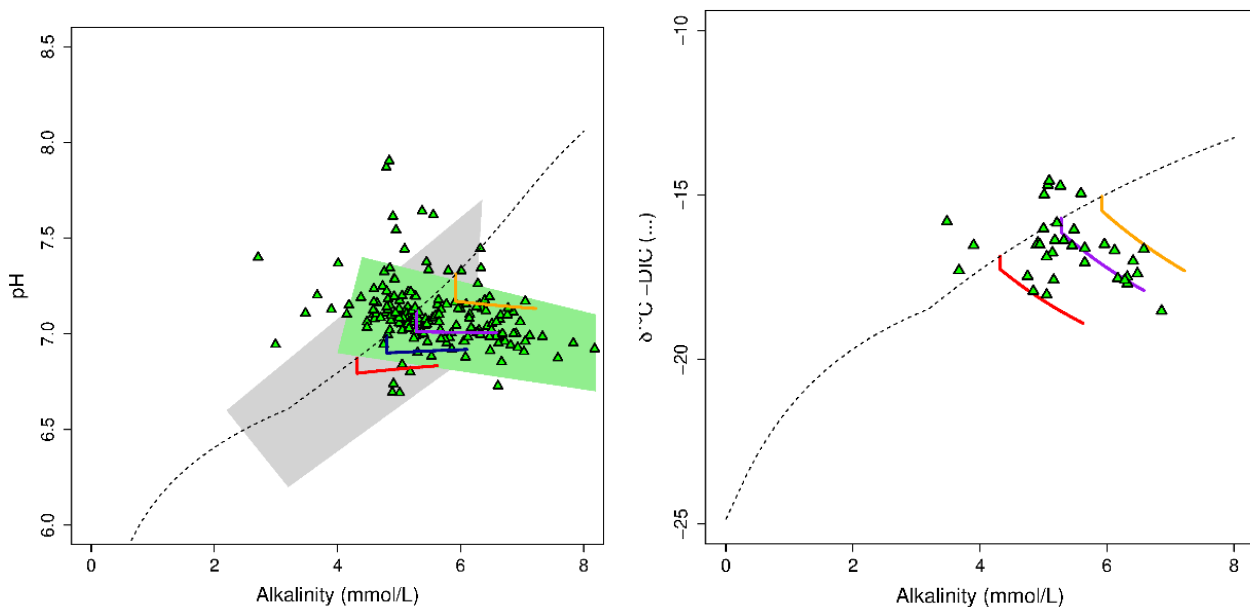


Figure 7. Evolution modélisée a) du pH et b) du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ en fonction de l'alcalinité dans la zone riparienne. La ligne pointillée représente l'évolution modélisée dans la zone non saturée – saturée pour une condition initiale de pCO_2 du sol de 40 000 ppmv. Les courbes colorées correspondent à différents scénarios de conditions initiales pour les zones ripariennes, pour différents puits échantillonnés dans l'aquifère de Brie. Les données de terrain pour la zone riparienne sont représentées par les triangles (cf Figure 3, aquifère en gris, zone riparienne en vert).

Les résultats du modèle pour la zone riparienne sont présentés en Figure 7. La condition initiale pour ce compartiment correspond à une composition de sortie de la zone saturée, calculée par le modèle (cf. Figure 6), et qui correspond sur le terrain en bonne approximation aux sources (Figure 3). En retenant le scénario avec une pCO₂ du sol de 4 % (qui reproduit le plus fidèlement les données de terrain sur la Figure 6), quatre points de conditions initiales ont été retenus le long de la trajectoire pH / alcalinité / δ¹³C-DIC (et Ca²⁺), en considérant une gamme de valeurs d'alcalinité entre 4 et 6 mmol/L cohérente avec les mesures dans les sources (Figure 7).

Les intensités des deux processus de minéralisation de la matière organique sont les deux variables du modèle. L'intensité de la respiration aérobie, qui produit uniquement du CO₂, est supposée égale à 0.3 mmol/L de DIC. L'intensité de la dénitrification est supposée égale à 1.3 mmol/L de DIC, ce qui correspond à une valeur moyenne de nitrates mesurée dans les aquifères et les sources (cf. Figure 3). La composition isotopique de la matière organique minéralisée dans les zones riparienne est supposée égale à δ¹³C = -25 ‰, pour des plantes en C3 comme observé dans les zones ripariennes.

Le modèle reproduit bien les augmentations d'alcalinité, la baisse de δ¹³C-DIC et un pH autour de 7, comme observés dans les zones ripariennes (Figure 7), même si une partie des points ne peut pas être expliquée avec la trajectoire initiale de zone saturée retenue. La respiration aérobie entraîne une baisse de pH et de δ¹³C-DIC à alcalinité constante, alors que la dénitrification se marque par une augmentation d'alcalinité et un pH tamponné autour de 7, en raison de la stœchiométrie de production de CO₂ et HCO₃⁻. C'est ici l'évolution du pH et surtout l'augmentation de l'alcalinité qui est le marqueur clé de la présence de dénitrification, alors que la baisse du δ¹³C-DIC ne permet pas de discriminer la respiration de la dénitrification.

7. Sensibilité du DIC et du δ¹³C pour l'aquifère

Le modèle proposé permet de reproduire les tendances observées sur le terrain, l'objectif n'étant pas de calibrer un modèle avec de nombreux paramètres pour reproduire exactement les mesures de terrain. Le modèle a été construit de manière parcimonieuse, avec un nombre limité de paramètres inconnus. Des analyses de sensibilité permettent d'identifier la variabilité de la réponse du modèle à ces paramètres, par rapport à leur gamme de variation possible.

Dans l'aquifère, l'impact de la proportion de dissolution de calcite en système ouvert vs. fermé a été étudiée. Différents modèles ont été considérés, avec 0 %, 20%, 40%, 60% et 80% de dissolution ayant lieu en système ouvert, et le reste en système fermé. La quantité totale (maximale) de calcite dissoute reste ici constante et prise égale à 4 mmol/L (entraînant la production de 8 mmol/L d'alcalinité). Les résultats sont présentés en Figure 8. La comparaison aux données de terrain indique qu'une part importante de la dissolution a lieu en système ouvert, de l'ordre de 40% comme considéré dans le modèle de référence.

La composition isotopique du CO₂ du sol est également inconnue, avec la présence de cultures en C3 et en C4 sur le bassin. L'impact de cette valeur sur le modèle a été étudiée, avec des valeurs comprises entre -25 ‰, pour une origine uniquement en C3, et -16 ‰ en présence d'un mélange entre C3 et C4. Les résultats sont présentés en Figure 9. L'évolution du δ¹³C-DIC dans l'aquifère de Brie indique une composition isotopique du CO₂ du sol proche de -25 ‰, et donc une origine majoritairement de plantes en C3. Ce résultat n'est pas incompatible avec la présence de plantes en C4 sur le bassin, mais leur matière organique peut avoir une cinétique de dégradation différente, qui limite son impact sur le CO₂ du sol.

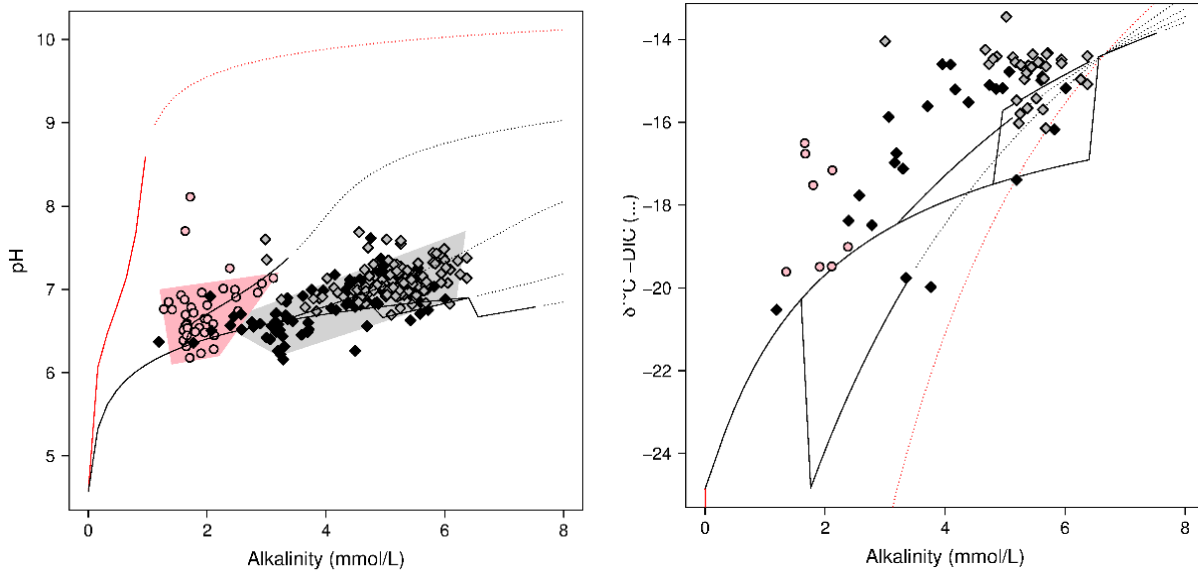


Figure 8. Evolution modélisée a) du pH et b) du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ en fonction de l'alcalinité dans l'aquifère. La courbe rouge correspond à une dissolution totalement en système fermé, les autres à des proportions 20%, 40%, 60% et 80 % en système ouvert, respectivement.

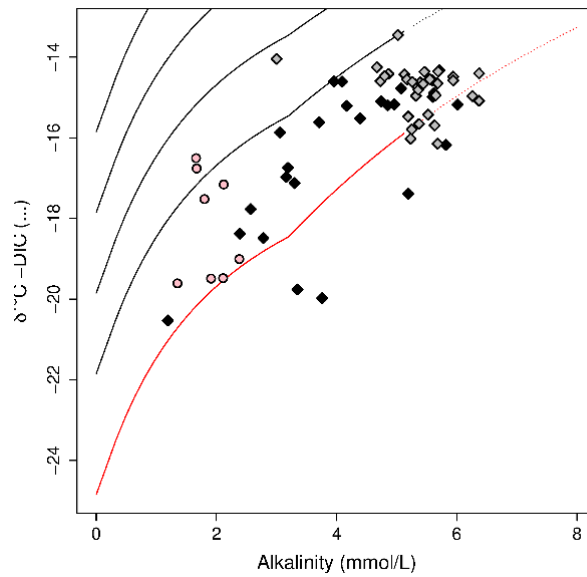


Figure 9. Evolution modélisée du $\delta^{13}\text{C-DIC}$ en fonction de l'alcalinité dans l'aquifère. La courbe rouge correspond à une valeur de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ du sol de -25 ‰ (plantes en C3), les autres à des valeurs de -22, -20, -18 et -16 ‰ (plus grande proportion de plantes en C4) respectivement.

Conclusion

Les données de composition géochimique et isotopique acquises depuis 2016 dans les différents compartiments du bassin versant des Avenelles (nappe perchée transitoire dans les limons de plateau, nappe de Brie, zones ripariennes et eaux de surface) permettent d'identifier les processus qui contrôlent la dynamique du carbone inorganique dissous (DIC), et d'avancer vers une quantification des flux de carbone et d'azote à l'échelle d'un petit bassin.

La dissolution des carbonates, présents en abondance dans les aquifères, est contrôlée par l'acidité de l'eau du sol, riche en CO₂. Cette dissolution a lieu en grande partie en système ouvert dans la zone non saturée, et se poursuit en système fermé dans la zone saturée. Les eaux souterraines ont ainsi des teneurs élevées en alcalinité et en pCO₂. Les eaux souterraines alimentent les eaux de surface, soit directement soit à travers les zones ripariennes. Dans les zones ripariennes, riches en matière organique mais aussi en nutriments et en particulier en nitrates, la minéralisation de la matière organique entraîne une nouvelle augmentation du carbone inorganique dissous. Tant que l'oxygène est présent, il est utilisé via la respiration. Puis, en conditions anoxiques, ce sont les nitrates qui sont consommés via la dénitrification. A leur arrivée dans les eaux de surface, ces eaux souterraines et ripariennes riches en carbone inorganique et en CO₂ dégazent.

Un modèle parcimonieux de bilan de masse a été construit pour calculer les évolutions du pH, du DIC et du δ¹³C-DIC dans le continuum zone non saturée-zone saturée et dans les zones ripariennes. Les eaux de surface ne sont pas incluses dans le modèle. Le modèle, avec des valeurs par défaut pour les quelques paramètres, reproduit au premier ordre les tendances générales des données de terrain, validant ainsi les deux grands processus identifiés : dissolution de carbonates dans les aquifères et minéralisation de la matière organique dans les zones ripariennes. Le modèle permet également de discuter de l'apport de la mesure de la composition isotopique du carbone inorganique, relativement simple à réaliser, mais surtout d'alcalinité dans les zones ripariennes, pour confirmer la présence de dénitrification identifiée par la baisse des teneurs en nitrates. Le signal isotopique ne semble pas être conservé dans les eaux de surface.

Le modèle est construit en régime stationnaire, et ne prend pas en compte les flux explicites d'eau et de C entre les compartiments, ni les variations saisonnières. Une perspective consiste à développer plus avant cette approche de modélisation biogéochimique à l'aide de codes de transport réactif, couplant les flux d'eau (surface et souterrain) et la réactivité du carbone inorganique, voire organique. La meilleure prise en compte du dégazage du CO₂ à l'interface entre eaux souterraines et eaux de surface doit également être poursuivie, car c'est un terme important mais mal contraint dans les bilans globaux de carbone.

Bibliographie

- Abril, G. and Borges, A. V. (2019) Ideas and perspectives: Carbon leaks from flooded land: do we need to replumb the inland water active pipe? *Biogeosciences*, 16, 769-784
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J.G., Chhabra, A., Defries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quere, C., Myneni, R.B., Piao, S., Thornton, P., (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles, in: *AR5 Climate Change 2013: The Physical Science Basis. IPCC eds.*
- 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. and Melack, J. (2007) Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget *Ecosystems*, 10, 171-184
- Curie, F.; Ducharme, A.; Sebilo, M. and Bendjoudi, H. (2009) Denitrification in a hyporheic riparian zone controlled by river regulation in the Seine river basin (France) *Hydrological Processes*, 23, 655-664
- Deirmendjian, L. and Abril, G. (2018) Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed, *Journal of Hydrology*, 558, 129-143
- Floury, P.; Gaillardet, J.; Gayer, E.; Bouchez, J.; Tallec, G.; Ansart, P.; Koch, F.; Gorge, C.; Blanchouin, A. and Roubaty, J. L. (2017) The potamochemical symphony: new progress in the high-frequency acquisition of stream chemical data, *Hydrology and Earth System Sciences*, 21, 6153-6165

- Fontes, J.-C. and Garnier, J.-M. (1979) Determination of the initial ¹⁴C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach *Water Resources Research*, 15, 399-413
- Granger, J.; Prokopenko, M. G.; Sigman, D. M.; Mordy, C. W.; Morse, Z. M.; Morales, L. V.; Sambrotto, R. N. and Plessen, B. (2011) Coupled nitrification-denitrification in sediment of the eastern Bering Sea shelf leads to ¹⁵N enrichment of fixed N in shelf waters *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116
- Geng, T. (2020) Dynamique du carbone inorganique dissous et du δ¹³C_{DIC} sur le bassin versant de l'Orgeval, rapport de M2 Sorbonne Université.
- Grundmann, G. L. and Rolston, D. E. A (1987) water function approximation to degree of anaerobiosis associated with denitrification *Soil Science*, 144, 437-441
- Kessler, A. J.; Bristow, L. A.; Cardenas, M. B.; Glud, R. N.; Thamdrup, B. and Cook, P. L. (2014) The isotope effect of denitrification in permeable sediments *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133, 156-167
- Houghton, R. (2013) The Contemporary Carbon Cycle Treatise on Geochemistry: Second Edition, 10, 399-435
- Le Quere, C. et al. (2018), Global Carbon Budget 2017, *Earth System Science Data* (10), pp 405—448.
- Meybeck, M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads *American Journal of Science*, 287, 401-428
- Mook, W. G.; Bommerso.Jc and Staverma.Wh (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon-dioxide *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 169-176
- Mouchel, J.-M.; Rocha, S.; Rivière, A. and Tallec, G. (2016) Caractérisation de la géochimie des interfaces nappe-rivière du bassin des Avenelles, *Rapport d'avancement du PIREN-Seine phase VII*.
- Mouhri, A.; Flipo, N.; Rejiba, F.; de Fouquet, C.; Bodet, L.; Kurtulus, B.; Tallec, G.; Durand, V.; Jost, A.; Ansart, P. and Goblet, P. (2013) Designing a multi-scale sampling system of stream-aquifer interfaces in a sedimentary basin *Journal of Hydrology*, 504, 194-206
- Nascimento, C.; Atekwana, E. A. and Krishnamurthy, R. V. (1997) Concentrations and isotope ratios of dissolved inorganic carbon in denitrifying environments *Geophysical Research Letters*, 24, 1511-1514
- Raymond, P. A.; Hartmann, J.; Lauerwald, R.; Sobek, S.; McDonald, C.; Hoover, M.; Butman, D.; Striegl, R.; Mayorga, E.; Humborg, C.; Kortelainen, P.; Duerr, H.; Meybeck, M.; Ciais, P. and Guth, P. (2013) Global carbon dioxide emissions from inland waters *Nature*, 2013, 503, 355-359
- Steeffel, C. I.; Appelo, C. A. J.; Arora, B.; Jacques, D.; Kalbacher, T.; Kolditz, O.; Lagneau, V.; Lichtner, P. C.; Mayer, K. U.; Meeussen, J. C. L.; Molins, S.; Moulton, D.; Shao, H.; Simunek, J.; Spycher, N.; Yabusaki, S. B. and Yeh, G. T. (2015) Reactive transport codes for subsurface environmental simulation *Computer Geosciences*, 1-34
- Sundquist, E. and Visser Ackerman, K. (2013) The Geologic History of the Carbon Cycle, *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 10, 361-398