Dynamique saisonnière de la matière organique le long de l'axe Seine : apport des outils spectroscopiques et moléculaires

Arnaud Huguet[1*], Zhe-Xuan Zhang[1,2], Mahaut Sourzac[2], Zoé Hayet[2], Fulvia Baratelli[3], Edith Parlanti[2*]

[1] Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR METIS, 75005 Paris
[2] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, EPOC, UMR 5805, F-33600 Pessac

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

Résumé

L'investigation des sources et de la dynamique de la matière organique (MO) a été menée dans le bassin de la Seine de 2019 à 2022. Les variations spatio-temporelles des caractéristiques de la MO, dissoute (MOD) et particulaire (MOP), ont été étudiées le long de la Seine, en couplant différents outils spectroscopiques et moléculaires, à Marnay-sur-Seine, Bougival, Triel-sur-Seine et Poses pour la MOD et de Marnay-sur-Seine jusqu'à l'estuaire pour la MOP. Les propriétés optiques de la MOD (absorbance UV-Visible et fluorescence 3D) ont permis de discriminer les quatre sites étudiés, les saisons, mais aussi des impacts des conditions hydrologiques, variables en fonction de la saison. Les caractéristiques de la MOP ont quant à elles été étudiées à l'échelle moléculaire, via l'analyse de certains constituants spécifiques de la MO d'origine microbienne (éthers de glycérol) permettant de tracer les sources de ce matériel. Les caractéristiques moléculaires de la MOP ont ainsi permis de distinguer les apports de matériel organique tout au long du bassin de la Seine, et ont montré le fort impact de la saison sur sa dynamique. Ces travaux ont d'autre part permis de proposer un nouvel indice, RIX, qui a montré tout son potentiel pour tracer les apports de matériel d'origine continentale en milieu aquatique.

Points clefs

- ✓ *Variabilité spatio-temporelle des caractéristiques de la MO dissoute et particulaire ;*
- ✓ *Propriétés optiques de la MOD fortement impactées par les conditions hydrologiques ;*
- ✓ *Définition d'un nouvel indice (RIX) pour tracer les apports de MO terrigène.*

Abstract

The sources and dynamics of organic matter (OM) were investigated in the Seine River basin from 2019 to 2022. Spatial and temporal variations in the characteristics of dissolved (DOM) and particulate organic matter (POM) were studied along the Seine River, by coupling different spectroscopic and molecular techniques, in Marnay-sur-Seine, Bougival, Triel-sur-Seine and Poses for DOM and from Marnay-sur-Seine to the Seine estuary for POM. The optical properties (UV-Visible absorbance and 3D EEM fluorescence) of DOM allowed to discriminate the four studied sites, the seasons, but also the different impacts of the hydrological conditions depending on the season. The characteristics of POM were studied at the molecular level, through the analysis of some specific OM constituents of microbial origin (glycerol ethers) allowing the sources of this material to be traced. The molecular characteristics of POM thus allowed to distinguish the inputs of organic material throughout the Seine River basin, and showed the strong impact of the season on its dynamics. This work also allowed us to propose a new index, RIX (Riverine Index), which showed its potential to trace the input of material of continental origin in the aquatic environment.

Key points

- ✓ Spatiotemporal variability of both dissolved and particulate OM characteristics
- ✓ Optical properties of DOM strongly impacted by hydrological conditions
- ✓ Novel proxy, Riverine Index (RIX), for tracing terrestrial inputs.

Introduction

La matière organique (MO) peut avoir de multiples sources en milieu aquatique, naturelles ou anthropiques. La MO naturelle est issue de la production et de la dégradation du matériel végétal, microbien ou animal. Les apports en MO dans la colonne d'eau peuvent être scindés en deux groupes en fonction de la taille du matériel concerné : matière organique dissoute colloïdale (MOD) et matière organique particulaire (MOP). Les mécanismes impliqués dans le transport et la transformation des contaminants et des nutriments dans les milieux aquatiques, notamment dans le bassin de la Seine, vont fortement dépendre de la taille, de la structure et de la biodisponibilité de la MO. Il apparaît donc indispensable d'étudier plus précisément la nature et les caractéristiques de la MO afin de mieux comprendre son influence sur la dynamique des contaminants et des nutriments lors de leur transit des eaux fluviales vers le milieu estuarien. Élucider la dynamique de la MO en milieu aquatique demeure cependant un véritable défi, de par (i) la nature hétérogène de la MO, constituée d'une grande diversité de composés, de différentes tailles et avec différentes propriétés physico-chimiques et (ii) l'état dynamique de ce matériel, soumis en permanence à des cycles de synthèse biologique, métabolisation et décomposition. Comprendre de manière détaillée les transformations de la MO est un prérequis indispensable afin (i) de mieux appréhender son rôle au sein des processus biologiques, physiques et chimiques se déroulant en milieu aquatique et (ii) d'affiner les modèles de fonctionnement biogéochimique dans ces milieux, incluant la dynamique des contaminants métalliques et organiques.

Pour la phase 8 du PIREN-Seine, nous proposons de déterminer les sources et les transformations de la MOD et de la MOP tout au long du bassin de la Seine, allant de la partie fluviale jusqu'à l'estuaire. Les variations spatio-temporelles des caractéristiques de la MO seront déterminées en couplant différents outils spectroscopiques et moléculaires. Ainsi, les propriétés de la MOD seront notamment examinées via l'utilisation de la spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle. Les caractéristiques de la MOP seront quant à elles étudiées à l'échelle moléculaire, via l'analyse de certains constituants spécifiques de la MO d'origine microbienne (éthers de glycérol) permettant de tracer les sources de ce matériel.

1. Stratégie d'échantillonnage

Des échantillons d'eau de surface ont été prélevés le long de l'axe Seine (Marnay-sur-Seine, Bougival, Triel-sur-Seine, Poses ; Figure 1) au cours de 7 campagnes d'échantillonnage en novembre et décembre 2020, mars, mai, novembre et décembre 2021 et juin 2022. Par ailleurs, plusieurs campagnes de prélèvement ont été réalisées le long de l'estuaire de Seine dans le cadre du projet SARTRE financé par le GIP Seine-Aval (https://www.seine-aval.fr/projet/sartre/). Ainsi, 16 campagnes haute-fréquence ont été effectuées entre juin 2019 et mai 2022 couvrant 16 points d'échantillonnage le long de l'estuaire (Figure 1). Au total, 207 échantillons d'eau de surface ont été collectés. Par ailleurs, lors de campagnes basse-fréquence réalisées en estuaire de Seine en juin et juillet 2019 ainsi qu'en septembre 2020, des échantillons d'eau ont été prélevés en surface et au fond de la colonne d'eau, à trois moments de la marée (marée haute, marée basse, point intermédiaire). 78 échantillons ont ainsi été obtenus.

Les échantillons d'eau ont été filtrés, immédiatement après prélèvement, sur des filtres en fibres de verre (Whatman, GF/F) avec un seuil de coupure de 0,7 µm permettant de séparer la MOD de la MOP.

Les échantillons d'eau filtrés ont été directement placés au réfrigérateur à 4°C et à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse de la MOD.

Pour la MOP, quelques litres à environ 40 litres d'eau ont été filtrés pour chaque point de prélèvement. Les filtres contenant les matières en suspension ont été conservés à -20 °C puis lyophilisés. Ces filtres ont ensuite été grattés pour récupérer les matières en suspension, conservées dans un flacon en verre de 30 mL préalablement pesé.

9 sols de surface (0-5 cm) ont d'autre part été prélevés en amont du bassin de la Seine (près de Marnay-sur-Seine et dans la plaine de la Bassée) pour comparer la signature moléculaire de la MO dans la phase particulaire de l'eau de la Seine et dans les sols du bassin versant.

Enfin, les données moléculaires précédemment acquises par Thibault et al. (2019) dans des sédiments de surface prélevés dans l'estuaire de Seine (n= 68) ont également été mobilisées pour cette étude.

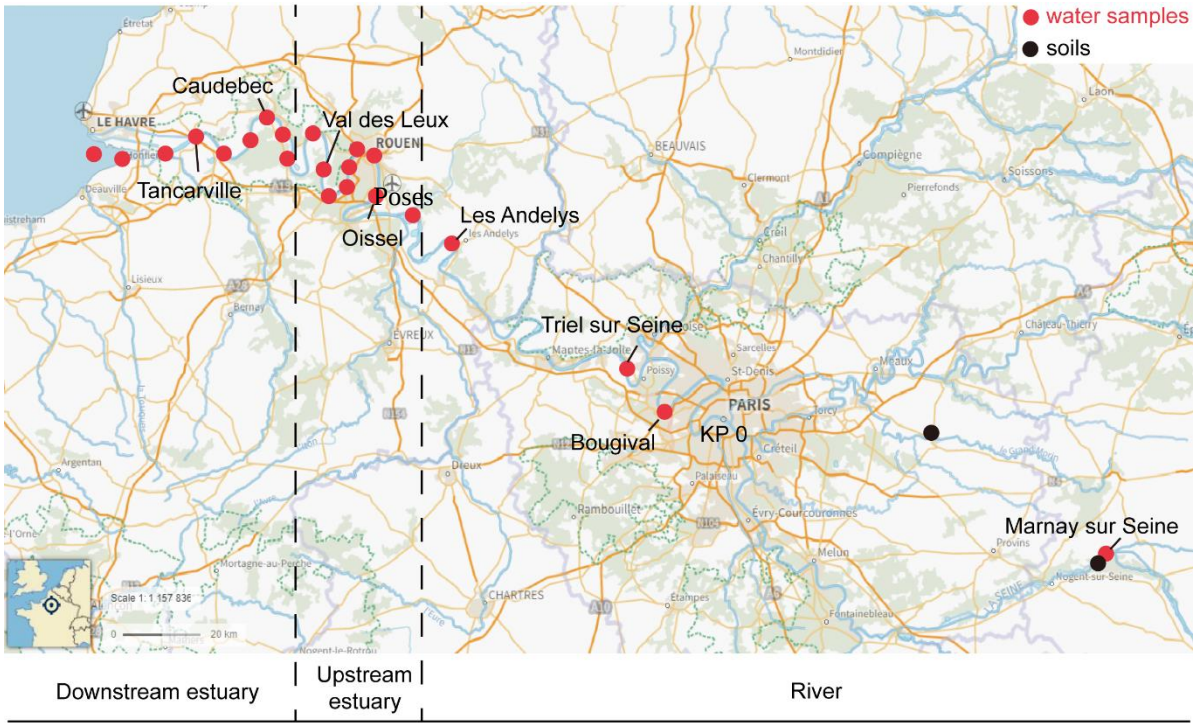

Figure 1. Carte du bassin de la Seine montrant les points de prélèvement d'eau (points rouges) et de sols (points noirs) le long de la Seine, dans la partie fluviale et dans l'estuaire.

Les résultats présentés dans ce rapport concernent, pour la MOD, les 7 campagnes d'échantillonnage réalisées de novembre 2020 à juin 2022 le long de l'axe Seine de Marnay à Poses et, pour la MOP, la campagne de novembre 2020 le long de l'axe Seine, les 19 campagnes en estuaire de Seine et les 9 sols prélevés dans la plaine de la Bassée.

2. Variabilité spatio-temporelle des propriétés optiques de la MOD

L'investigation des sources et variations spatiales de la matière organique dissoute/colloïdale (MOD) a été réalisée par l'étude de ses propriétés optiques (absorption, fluorescence 3D) (Parlanti et al., 2019). Ces techniques de spectroscopie optique présentent l'avantage d'être rapides, très sensibles et non invasives, mais ne permettent cependant qu'une caractérisation globale de la MOD chromophorique ou fluorescente (Fellman et al., 2010 ; Li et Hur, 2017).

2.1. Absorbance UV-Visible de la MOD

Les propriétés générales de la MOD ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Les spectres d'absorbance ont été enregistrés entre les longueurs d'onde de 200 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco® V-760. Parmi les indices couramment utilisés pour obtenir des informations sur les propriétés de la MOD à partir des spectres d'absorbance (Parlanti et al., 2019), le rapport des pentes spectrales (SR) a été utilisé ici. Il est négativement corrélé avec la taille de la MOD : quand SR augmente, le poids moléculaire diminue (Helms et al., 2008). Il est calculé en divisant la pente du spectre d'absorbance pour les courtes longueurs d'onde ($S_{275\text{-}295nm}$) par la pente spectrale de plus grandes longueurs d'onde ($S_{350\text{-}400nm}$).

2.2. Fluorescence 3D de la MOD

La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessiter d'étapes préalables de concentration ou d'extraction. La fluorescence tridimensionnelle (ou matrices d'excitation-émission (EEM) de fluorescence) est largement 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 renseignent sur les propriétés générales de la MOD et donnent des informations sur sa source, sa composition chimique, son état de dégradation et sa réactivité (Ejarque et al., 2017 ; McKnight et al., 2001 ; Parlanti et al., 2000).

L'acquisition des spectres de fluorescence EEM des échantillons a été réalisée dans une cuve en quartz (Hellma) de 1 cm de trajet optique thermostatée à 20 °C, à l'aide d'un spectrofluorimètre Aqualog (Horiba Scientific®), doté d'une lampe à arc xénon 150 W, d'un double monochromateur pour définir les longueurs d'onde d'excitation et d'un détecteur CCD pour l'enregistrement des émissions de fluorescence. Les échantillons ont été analysés pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 240 et 800 nm, avec un pas de 5 nm et un temps d'intégration de 2 s. Le spectre d'émission est obtenu par le détecteur CCD de 246,16 à 827,70 nm avec un incrément de 1 pixel (environ 0,58 nm). Un blanc de fluorescence effectué dans les mêmes conditions sur de l'eau ultrapure (Milli-Q, Millipore) est ensuite soustrait des spectres de chaque échantillon. L'aire du pic de diffusion Raman de l'eau est calculée quotidiennement pour une excitation de 350 nm et permet de normaliser les spectres. Les intensités de fluorescence sont ainsi exprimées en unités Raman (RU).

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 de la MOD et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'elle contient.

L'ensemble des spectres EEM des échantillons ont été traités par une analyse multivariée nommée *PARAllel FACtor analysis* (PARAFAC) dans Matlab R2021b avec la boîte à outils DOMFluor 1.7. Le nombre de composants expliquant la fluorescence globale de l'ensemble du jeu de données est déterminé grâce aux méthodes de validation (*split-half analysis*) et par examen visuel des résidus et des spectres des composants. Cette approche statistique de modélisation PARAFAC a permis de déterminer et valider un modèle à 6 composants (Figure 2), expliquant 99,63 % de la variabilité de l'ensemble du jeu de données (28 échantillons). Ces composants ont été comparés à ceux enregistrés dans la base de données OpenFluor (http://www.openfluor.org/) (Murphy et al., 2014).

Les différents paramètres déterminés à partir des spectres de fluorescence sont décrits dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres calculés à partir des matrices d'excitation-émission de fluorescence

Paramètre	Unité	Calcul	Description	Références
HIX		Rapport de l'aire de l'émission 435-480 nm sur l'aire de l'émission 300-345 nm pour une excitation de 250 nm	Estimation du degré d'aromaticité et d'humification de la MOD. De fortes valeurs indiquent la présence de MOD dégradée (polymérisation, polycondensation) alors que des valeurs faibles indiquent une MOD plus récente et moins aromatique. HIX>12 : caractère aromatique fort - apports terrigènes importants ; HIX<4 : origine biologique ou bactérienne aquatique	Zsolnay et al., 1999 ; Ohno et al. 2002 ; Vacher 2004 ; Huguet et al. 2009
BIX		Rapport de l'intensité à une émission de 380 nm sur l'émission à 430 nm pour une excitation de 250 nm	Estimation de la production de MOD autochtone récente. Augmente avec l'activité biologique dans le milieu. BIX>0,8 : origine biologique ou bactérienne aquatique ; BIX<0.5 : faible activité biologique Lié à la biodégradabilité de la MOD.	Vacher 2004 Huguet et al. 2009 ; Wilson and Xenopoulos 2009 ; Lee et al. 2018
FI		Rapport de l'intensité à une émission de 450 nm sur l'émission à 500 nm pour une excitation de 370 nm	Estimation des sources microbiennes ou terrestres de la MOD, des valeurs fortes (>1,9) indiquent une MOD d'origine microbienne, alors que des valeurs faibles (<1,3) indiquent une MOD issue des végétaux supérieurs	Mc Knight et al. 2001
C*i*	RU (Raman Unit)	Analyse statistique multivariée des spectres de fluorescence 3D : décomposition des spectres en n composants expliquant l'ensemble du jeu de données	*Parallel Factor Analysis* (PARAFAC) : Permet de déterminer les différents constituants Ci de la MOD fluorescente présents dans un jeu de données et de déterminer leurs sources (allochtone, anthropique, autochtone, etc.). Comparaison des composants avec d'autres études grâce à la base de données *OpenFluor*.	Stedmon and Markager 2005 Stedmon 2008 ; Jaffé et al. 2014 ; Murphy et al., 2014

Les composants C1 et C2 ont été communément décrits dans la littérature comme des composés d'origine terrigène majoritaire trouvés couramment dans les eaux douces et généralement associés à des masses moléculaires élevées, du matériel aromatique et phénolique (Murphy et al., 2014 ; Yamashita et al., 2015 ; Yang et al., 2019). Le composant C1 présente un spectre d'émission similaire à celui du syringealdéhyde

(produit lors de la dégradation de la lignine et présent notamment dans le bois d'épicéa et d'érable) et a été observé dans des sites forestiers (Murphy et al., 2014b). Le composant C2 a été attribué à des semi-quinones réduites d'origine terrestre (Graeber et al., 2012). Williams et al. (2010) ont d'autre part montré une corrélation de ce composant avec la production bactérienne, notamment en zone agricole.

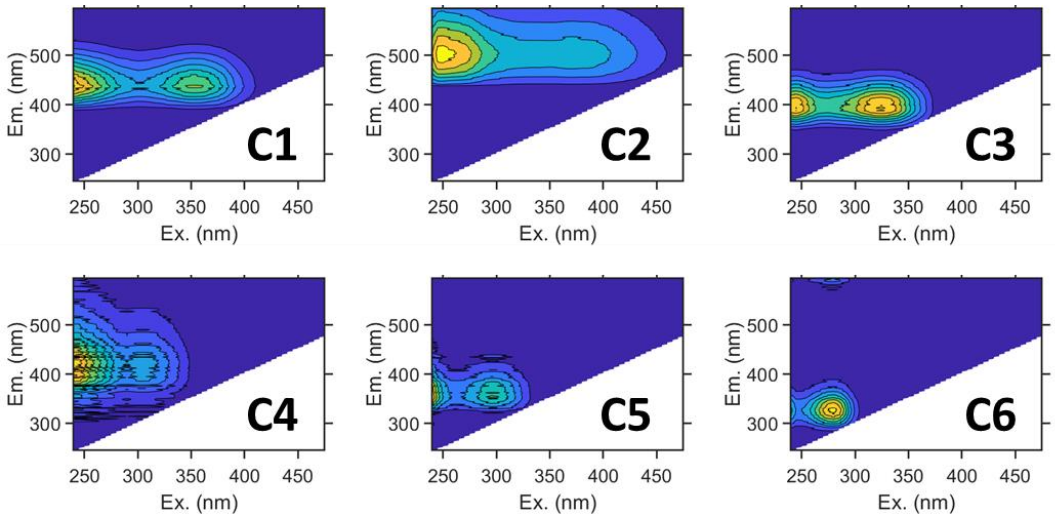

Figure 2. Spectres EEM des 6 composants déterminés par PARAFAC.

Le troisième composant (C3) correspond à un produit de dégradation et/ou reminéralisation microbienne (Kothawala et al., 2012 ; Kim et al., 2020 ; Du et al., 2021).

Le composant C4 a été décrit comme de la MOD dérivée d'une source terrestre, sol ou plante, et probablement produite par photodégradation (Osburn et al., 2012 ; Du et al., 2016 ; D'Andrilli et al., 2017) ou dégradation bactérienne (Williams et al., 2010).

Une origine microbienne / bactérienne a été proposée dans la littérature pour le composant C5 (Graeber et al., 2012 ; Williams et al., 2013).

Le sixième composant (C6) correspond quant à lui à du matériel de type protéique et est lié à l'activité biologique dans le milieu (Parlanti et al., 2000 ; Fellman et al., 2008 ; Catalán et al., 2021).

2.3. Conditions hydrologiques

Les données hydrologiques des eaux de France sont disponibles sur le site HydroPortail (https://hydro.eaufrance.fr/). Le Tableau 2 présente les débits journaliers moyens de la Seine aux dates de prélèvement des échantillons.

Les débits mesurés à la station de Paris Austerlitz (F700 0001 03) ont été utilisés dans la suite du rapport pour les sites de Bougival et Triel-sur-Seine, ceux relevés à la station de Bazoches-lès-Bray (F240 0001 06) ont été retenus pour le site de Marnay-sur-Seine alors que pour le site de Poses les valeurs relevées à la station de Vernon (H320 0001 04) ont été utilisées.

Tableau 2. Débits journaliers moyens de la Seine aux dates de prélèvement des échantillons (HydroPortail - https://hydro.eaufrance.fr/)

Code station	Libellé	Débits journaliers moyens (m^3/s)						
		19/11/2020	09/12/2020	31/03/2021	25/05/2021	22/11/2021	13/12/2021	27/06/2022
F700 0001 03	La Seine à Paris	141	162	331	282	135	518	117
F240 0001 06	La Seine à Bazoches-lès-Bray	22.5	25.1	82.6	55.7	24.7	75	20.7
H320 0001 04	La Seine à Vernon	216	261	504	414	235	777	189

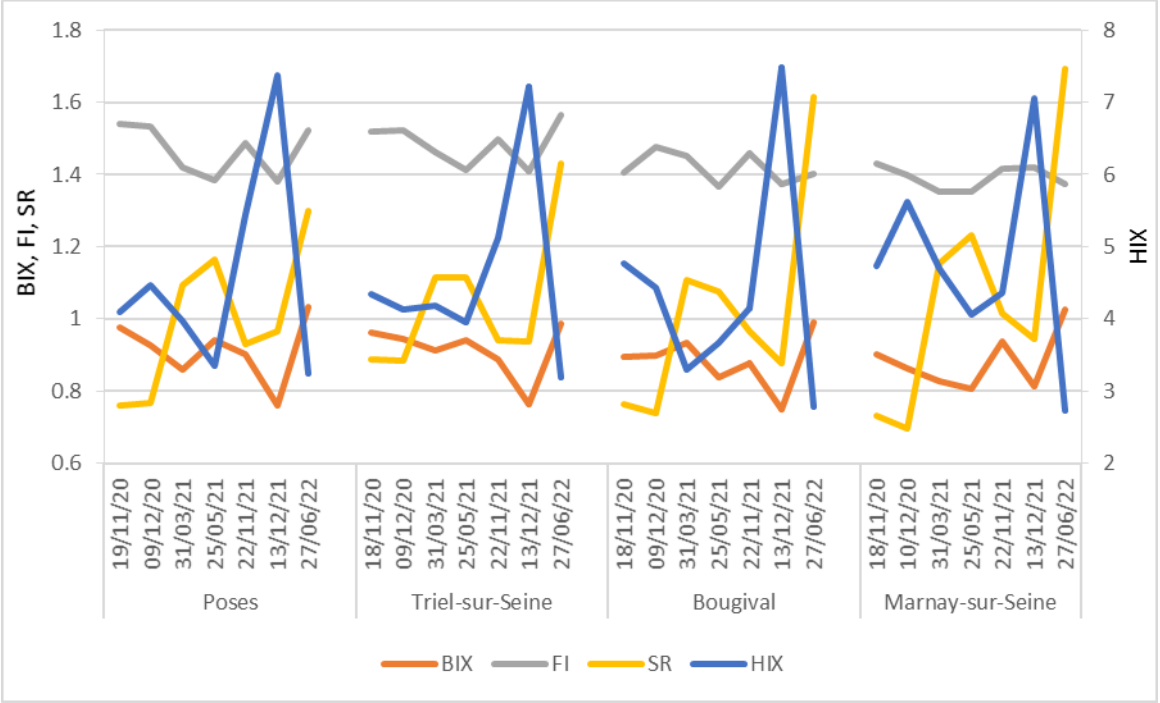

Figure 3. Variation des indices de fluorescence HIX (indice d'humification), BIX (indice de production autochtone récente), FI (indice de sources microbienne ou terrestre) et de l'indice d'absorbance SR (rapport de pentes spectrales anti-corrélé au poids moléculaire) pour les 4 sites (Marnay-sur-Seine, Bougival, Triel-sur-Seine et Poses) suivis au cours des 7 campagnes de prélèvement de novembre 2020 à juin 2022.

2.4. Distribution des propriétés optiques de la MOD le long de l'axe Seine

Les distributions des indices de fluorescence HIX, BIX, FI et d'absorbance SR sont présentées sur la Figure 3 pour les 4 sites d'études en fonction des différentes dates d'échantillonnage et montrent une variation temporelle relativement semblable pour tous les sites avec un maximum de l'indice HIX le 13 décembre 2021 associé aux plus faibles valeurs des indices BIX et FI (sauf pour Marnay-sur-Seine) ainsi qu'à de faibles valeurs du rapport de pentes spectrales SR.

Les valeurs de l'indice d'humification HIX sont relativement faibles (<8) et même inférieures à 5 pour la plupart des échantillons. Ces valeurs sont toutes inférieures à celles obtenues d'octobre à décembre 2016 (>8), en juin 2017 (>5) et lors de la crue de janvier/février 2018 (>10) (Huguet et al., 2019). Les plus fortes valeurs de cet indice, comprises entre 7 et 8, observées en décembre 2021, traduisent des apports de MOD plus aromatique et mature qui sont cohérents avec des apports terrestres liés aux forts débits mesurés à cette date (Tableau 2) de même qu'en novembre et décembre 2020, bien que les valeurs de HIX et débits soient plus faibles à ces dates. Le site de Marnay-sur-Seine est caractérisé par deux pics de HIX en décembre 2020 et 2021. Pour tous les sites, les maxima de HIX correspondent aux minima de SR, traduisant de plus forts poids moléculaires pour la MOD plus mature et aromatique. Cependant, on peut noter que les plus faibles valeurs de SR correspondant aux plus hauts poids moléculaires sont observées en novembre et décembre 2020, et pas en décembre 2021, qui est caractérisé par les valeurs de HIX les plus élevées.

Les valeurs de l'indice BIX sont élevées (généralement >0,8), supérieures à celles précédemment obtenues (Huguet et al., 2019), et traduisent une forte activité biologique pour tous les sites et toutes les dates. Elles sont néanmoins légèrement plus faibles, de l'ordre de 0,75, pour Poses, Triel et Bougival en décembre 2021. Les valeurs maximales (≈1) sont observées pour les 4 sites en juin 2022, ce qui est logique à cette période de l'année et correspond aux maxima déjà obtenus en juin 2017 pour Marnay, Bougival et Triel avec des valeurs cependant plus faibles de l'ordre de 0,8 (Huguet et al., 2019).

L'indice FI varie de 1,35 à 1,56, valeurs globalement supérieures à celles précédemment obtenues, majoritairement inférieures à 1,3 (Huguet et al., 2019), montrant une source microbienne plus importante sur les échantillons étudiés de novembre 2020 à juin 2022. Les valeurs observées à Marnay-sur-Seine sont plus

faibles que pour les autres sites, indiquant une source terrestre de MOD plus marquée pour ce site, avec des minima (≈1,35) en mars et mai 2021 ainsi qu'en juin 2022 et des maxima (légèrement supérieurs à 1,4) en novembre et décembre 2020 et 2021. Les distributions de cet indice sont similaires pour Triel-sur-Seine et Poses, avec des valeurs plus élevées que pour les deux autres sites, des maxima en novembre et décembre 2020, novembre 2021 et juin 2022. Les valeurs de FI et le profil de distribution obtenus pour le site de Bougival sont intermédiaires entre Poses et Triel-sur-Seine d'une part et Marnay-sur-Seine d'autre part. Ce site est caractérisé par des minima (≤1,4) en novembre 2020, mai et décembre 2021 et juin 2022.

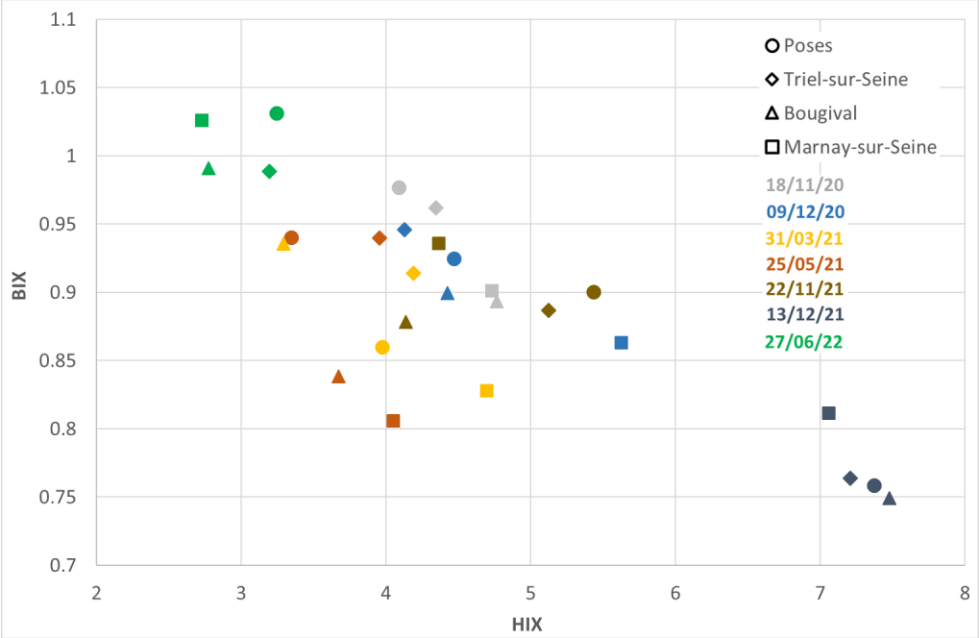

Figure 4. Distribution de l'indice de fluorescence BIX (production autochtone) en fonction de l'indice HIX (humification) pour les 4 sites étudiés (○Poses, ◇Triel-sur-Seine, △Bougival et □Marnay-sur-Seine) aux 7 dates de prélèvement de novembre 2020 à juin 2022 (code couleur pour les dates donné dans la légende).

Pour les quatre sites, les caractéristiques terrigènes et/ou mature de la MOD les plus marquées (fort HIX et faible BIX) sont observées en décembre 2021 (marqueurs bleu foncé sur la Figure 4) lors des débits les plus forts (Tableau 2), alors qu'une signature autochtone liée à l'activité biologique est prépondérante (fort BIX et faible HIX, marqueurs verts sur la Figure 4) en juin 2022. Les forts débits relevés en mars et mai 2021, bien que moindres qu'en décembre 2021, ne semblent pas contribuer aux mêmes apports de MOD, avec une faible signature terrestre et une plus faible source biologique/microbienne à Marnay et Poses en mars 2021 et à Marnay et Bougival en mai 2021. Les autres échantillons se répartissent entre les signatures spécifiques de juin 2022 et décembre 2021 avec des caractéristiques similaires entre Marnay et Bougival d'une part et Poses et Triel d'autre part en novembre 2020. Des caractéristiques de MOD proches sont également notées entre Poses et Triel en mai 2021 et novembre 2021. En décembre 2020, mars et mai 2021, la contribution biologique/microbienne est moins forte à Marnay avec une source terrigène légèrement plus importante que pour les autres sites, alors que l'inverse est observé en novembre et décembre 2021, ce qui traduit des apports et processus d'évolution, de transformation et de transfert différents pour ce site.

La Figure 5 montre la distribution des intensités de fluorescence des 6 composants déterminés par PARAFAC (présentés en Figure 2 et décrits au §2.2) pour chacun des échantillons. Les plus faibles intensités, donc les concentrations en MOD fluorescente, sont observées pour chacune des dates pour le site de Marnay. Les plus fortes intensités sont observées en décembre 2021 pour tous les sites à l'exception de Triel pour lequel les intensités maximales ont été obtenues en novembre 2020. Bien qu'inférieures à celles de décembre 2021, de fortes intensités de fluorescence ont également été mesurées à Bougival en novembre 2020. Les intensités des composants C3 et C6 sont notamment plus fortes pour les deux sites, Bougival et Triel, en novembre 2020 et traduisent ainsi une plus forte activité biologique/microbienne à cette date. Des intensités élevées sont

également observées en novembre et décembre 2020 et en novembre 2021 pour Poses et Triel-sur-Seine, en novembre 2020 et 2021 pour le site de Bougival ainsi qu'en juin 2022 pour les 4 sites.

Pour chaque site, les plus faibles intensités ont été mesurées en mars 2021 (et mai 2021 pour Poses). Les débits en mars 2021 étaient pourtant les plus forts après ceux de décembre 2021 (Tableau 2). De forts débits n'entraînent donc pas systématiquement de forts apports en MOD fluorescente. De même, les plus faibles débits ont été relevés en juin 2022 pour les quatre sites pourtant caractérisés par de relativement fortes intensités de fluorescence. Les teneurs en carbone organique dissous (COD) n'ont toutefois pas encore pu être mesurées : il sera intéressant de comparer par la suite les apports en COD et en MOD fluorescente en fonction des débits.

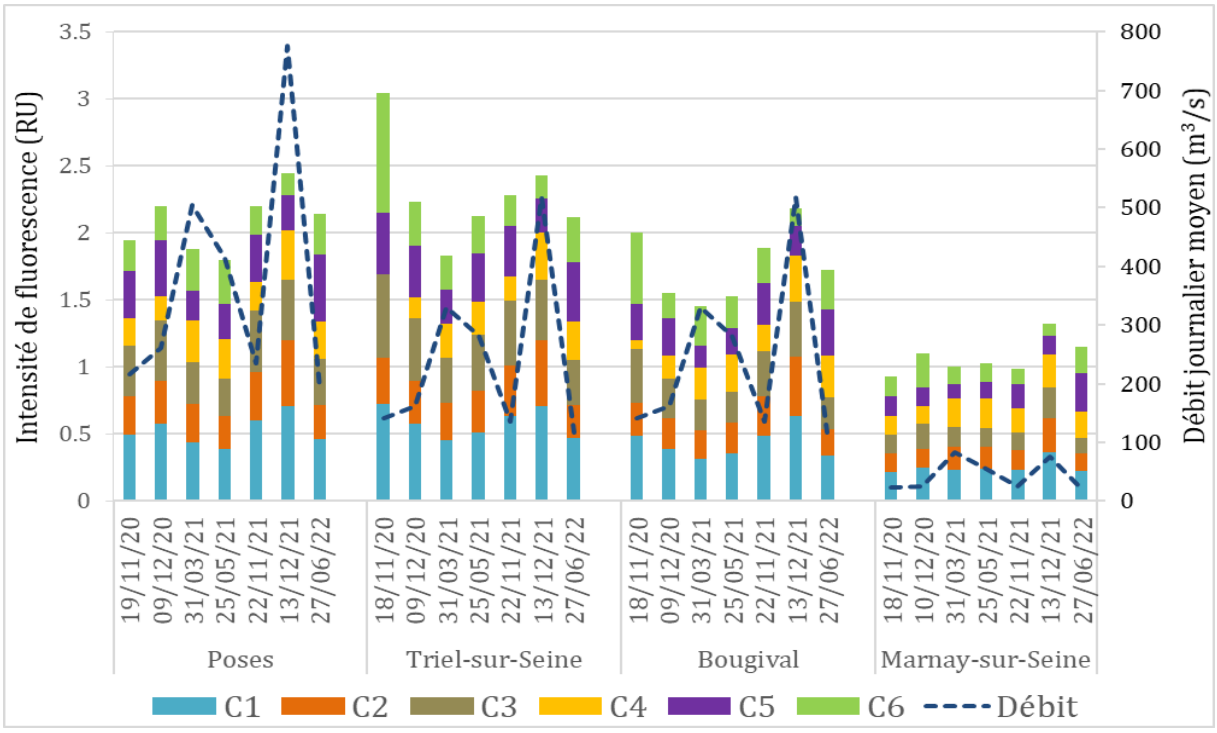

Figure 5. Distribution des intensités de fluorescence en unités Raman (RU) des 6 composants déterminés par PARAFAC (Figure 2) pour les 4 sites (Marnay-sur-Seine, Bougival, Triel-sur-Seine et Poses) suivis au cours des 7 campagnes de prélèvement de novembre 2020 à juin 2022. Débit journalier moyen (axe secondaire) mesuré à la station de Paris Austerlitz pour Bougival et Triel-sur-Seine, à la station de Bazoches-lès-Bray pour Marnay-sur-Seine et à la station de Vernon pour Poses.

Afin d'appréhender les différences de composition en MOD fluorescente, la fluorescence relative de chaque composant PARAFAC a été calculée en divisant l'intensité de fluorescence de chaque composant par la somme des intensités de fluorescence des 6 composants et exprimée en pourcentage de la fluorescence totale. La Figure 6 montre la variabilité de la composition de la MOD entre les quatre sites et en fonction de la saison et/ou des conditions hydrologiques.

La composition de la MOD est similaire en novembre et décembre 2020 à Poses, alors qu'elle est très différente entre ces deux dates pour les sites de Bougival et Triel-sur-Seine avec une forte proportion du composant C6 et une nette diminution des composants C5 et surtout C4 qui est absent à Triel et très peu présent à Bougival. La forte signature biologique / microbienne (C6, C3 et C5) observée pour ces deux sites en novembre 2020 pourrait être due à un apport particulier en aval de l'agglomération parisienne, voire une source anthropique ponctuelle. Cette composition spécifique n'est pas observée en novembre 2021.

Le site de Marnay-sur-Seine se distingue en décembre 2020 des trois autres sites par une proportion élevée des composants C6 et C3 alors que celle des autres composants diminue, ce qui traduit une forte activité biologique, surprenante à cette date.

Les plus fortes proportions des composants C1 et C2 associées aux plus faibles contributions biologiques (C6 et C5) sont obtenues en décembre 2021 pour tous les sites, ce qui est cohérent avec de forts apports de MOD de source terrestre associés aux débits les plus élevés.

En mars et mai 2021, les proportions de C4 augmentent pour les quatre sites. Ce composant a été décrit dans la littérature comme un produit de photodégradation (Osburn et al., 2012 ; Du et al., 2016), mais aussi potentiellement lié à la production bactérienne (Williams et al., 2010). Pour ces mêmes dates, la proportion du composant C6 augmente également dans une moindre mesure notamment pour Bougival et Poses, ce qui pourrait traduire une dégradation bactérienne. Les proportions de C6 restent cependant plus faibles, alors que la plus forte proportion de C4 est observée pour Marnay-sur-Seine à ces deux dates, ce qui privilégierait le processus de photodégradation.

Les échantillons des 4 sites prélevés en juin 2022 sont quant à eux caractérisés par une proportion relativement élevée du composant C6, la fluorescence relative la plus forte pour C5 et la plus faible pour C2 notamment et C1. Ceci traduit une forte signature biologique de la MOD de ces échantillons et le composant C5 pourrait être issu de la dégradation bactérienne/microbienne des composés d'origine terrigène C1 et C2.

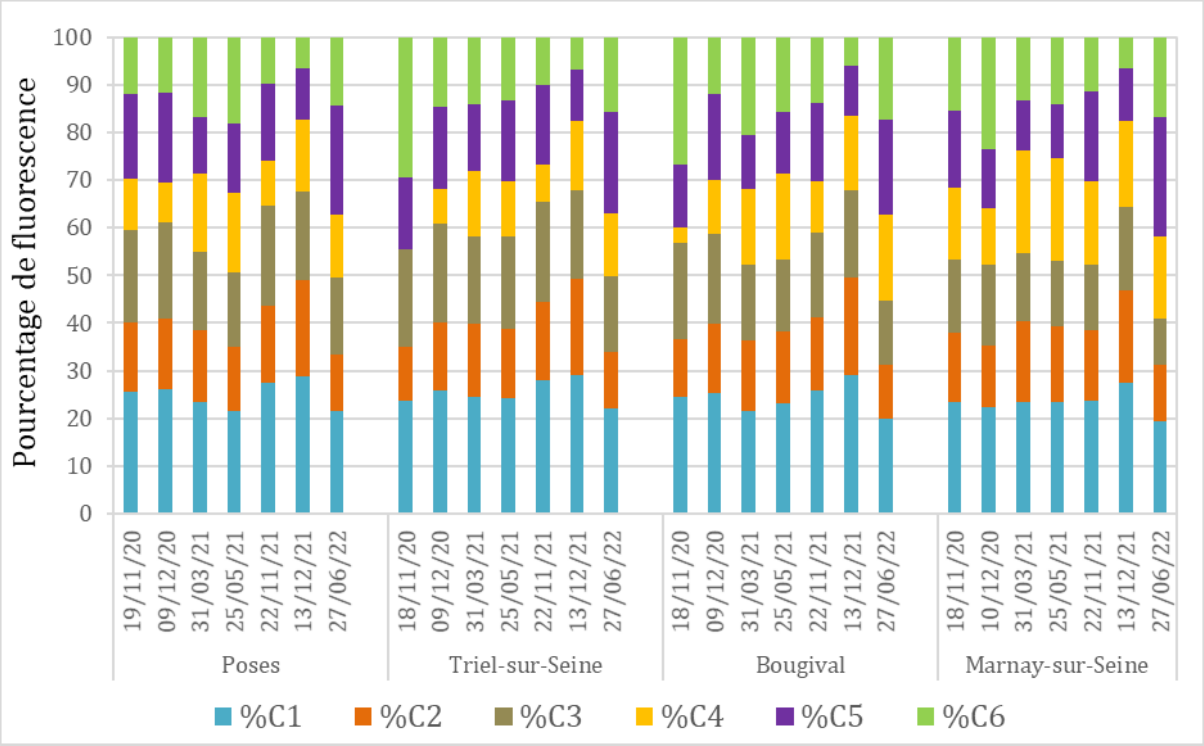

Figure 6. Fluorescence relative de chacun des 6 composants (Ci) déterminés par PARAFAC calculée par le rapport de l'intensité de fluorescence (F) du composant i par rapport à la fluorescence totale (somme des intensités de fluorescence des 6 composants) pour chaque échantillon ($\%\ Ci = \frac{FCi}{\sum_{n=1}^{6} FCn} * 100$*).*

L'ensemble des données ont été soumises à un traitement statistique sur Rstudio 1.4.1717 (packages : FactoMiner, FactoExtra, ggplot2). Une analyse en composantes principales (ACP) a ainsi été réalisée en prenant comme variables les indices de fluorescence (HIX, BIX et FI), le rapport de pentes spectrales SR et la fluorescence relative des 6 composants déterminés par PARAFAC (Figure 7).

BIX, C5 et C6 sont anti-corrélés à C2 (Figure 7A). C4 est anti-corrélé à FI et C3, discriminant les produits de photodégradation des sources microbiennes. Nous pouvons observer sur la Figure 7B quatre groupes hiérarchiques. Les échantillons de décembre 2021 des 4 sites (Figure 7B - cluster 4 en bleu) sont discriminés et leur MOD est caractérisée par de fortes valeurs de HIX, C1 et C2, indiquant la présence d'un matériel mature et hydrophobe prédominant. A l'opposé, les échantillons de juin 2022 des 4 sites (Figure 7B- cluster 1 en noir) se distinguent par une forte signature biologique de leur MOD, les échantillons de Marnay-sur-Seine et Bougival étant caractérisés par des molécules de plus petits poids moléculaires à cette date. Deux groupes s'opposent enfin entre des produits de photodégradation (Figure 7B – cluster 2 en rouge) et des sources

microbiennes de la MOD (Figure 7B – cluster 3 en vert). Le cluster 2 regroupe tous les échantillons prélevés à Marnay-sur-Seine de novembre 2020 à novembre 2021, ainsi que les échantillons de Bougival et Poses de mars et mai 2021. Le site de Marnay semble donc se distinguer par une fluorescence relative du composant C4 plus élevée que pour les autres sites et donc être plus propice à l'occurrence de processus de photodégradation. La proportion de C4 plus forte en mars et mai 2021 pour les sites de Bougival et Poses est peut-être liée à un taux d'ensoleillement plus élevé à ces dates. Tous les échantillons de Triel-sur-Seine, hormis ceux prélevés en décembre 2021 et juin 2022, sont quant à eux réunis dans le cluster 4 avec les échantillons de Bougival et Poses prélevés en novembre et décembre 2020 et novembre 2021. La MOD pour le site de Triel se caractérise donc par une forte empreinte biologique/microbienne (FI, C3) peut-être signe d'apports anthropiques, alors qu'une variation saisonnière de ses propriétés semble plus marquée pour les sites de Bougival et Poses.

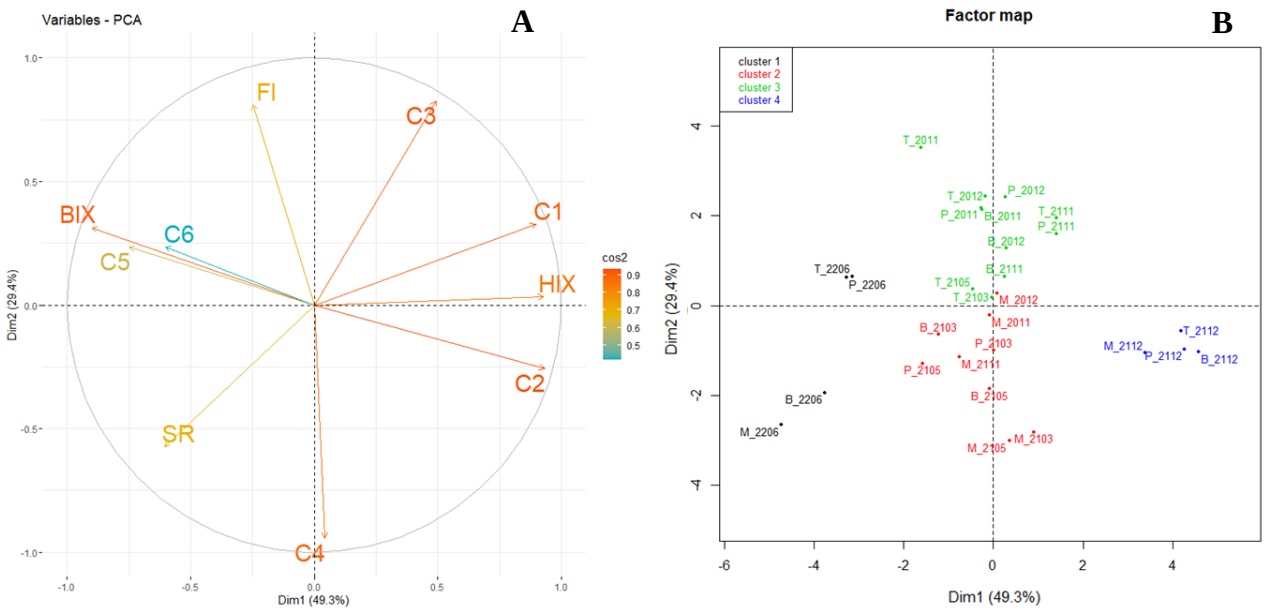

Figure 7. Analyse en composantes principales des données de fluorescence et absorbance (indices de fluorescence HIX, BIX et FI et d'absorbance SR ; fluorescence relative (%) des 6 composants déterminés par PARAFAC). A) Graphe des variables ; B) Graphe des individus.

Cette étude des propriétés optiques de la MOD des eaux de surface de la Seine de Marnay-sur-Seine à Poses a montré leur variabilité spatio-temporelle.

Des empreintes spécifiques très contrastées ont été observées entre les forts débits en hiver (décembre 2021-signature terrigène) et les plus bas débits en été (juin 2022-signature biologique) pour les 4 sites étudiés.

Les débits élevés de mars et mai 2021 ne contribuent pas, comme en décembre, à la présence de MOD de source terrestre majoritaire. Les sites de Marnay, Bougival et Poses sont au contraire caractérisés par une forte proportion du composant C4 à ces dates. Les échantillons de Marnay à toutes les dates autres que décembre 2021 et juin 2022 montrent de même cette proportion élevée de ce produit de photodégradation.

Tous les échantillons prélevés à Triel-sur-Seine de novembre 2020 à juin 2022 présentent quant à eux une forte signature microbienne spécifique, caractérisée par FI et C3, observée également pour les sites de Bougival et Poses en hiver.

3. Variabilité spatio-temporelle des sources de la MOP dans le bassin de la Seine : apport des éthers de glycérol

3.1. Les éthers de glycérol : définition

La caractérisation de la MO à l'échelle moléculaire peut permettre d'obtenir de multiples informations. Certains constituants spécifiques de la MO, dont le ou les organismes sources sont connus, peuvent ainsi être utilisés pour tracer les sources et le devenir de ce matériel dans les milieux naturels et mieux comprendre les processus biogéochimiques qui s'y déroulent.

Parmi ces composés, les lipides membranaires biosynthétisés par certains microorganismes ont connu un intérêt grandissant ces dernières années. Ainsi, les alkyl tetraéthers de glycérol, lipides présents dans la membrane des archées et de certaines bactéries encore non identifiées précisément, peuvent servir à tracer les apports de matériel organique terrigène en milieu aquatique, mais également à reconstruire les conditions environnementales passées (Schouten et al., 2013). La structure des alkyl tetraéthers de glycérol est en effet connue pour varier en fonction de paramètres environnementaux, principalement la température et le pH.

Les tetraéthers de glycérol sont des molécules ubiquistes, qui ont été détectées dans l'ensemble des environnements terrestres et aquatiques étudiés à ce jour (Schouten et al., 2013). Deux grandes familles de tetraéthers se distinguent par leur structure chimique : les tetraéthers à chaînes alkyles isopréniques et ceux à chaînes ramifiées (Figure 8). Les tetraéthers à chaînes alkyles isopréniques sont produits par les archées, et ceux à chaînes alkyles ramifiées par des bactéries restant globalement inconnues à ce jour. Les tetraéthers d'origine archéenne peuvent être acycliques ou contenir un ou plusieurs cycles pentane. Les structures des différents tetraéthers d'origine bactérienne diffèrent quant à elles par le nombre de groupements méthyl et le nombre de cycles pentane (Figure 8). Ces composés sont classiquement analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS). L'amélioration des techniques chromatographiques a récemment permis de séparer et d'identifier nouveaux isomères de position des tetraéthers bactériens, avec la présence de ramifications méthyles en position 5, 6 voire 7 (Figure 8 ; De Jonge et al., 2014 ; Ding et al., 2016).

Il était supposé initialement que les tetraéthers d'origine bactérienne étaient majoritairement produits dans les sols et transportés dans les milieux aquatiques suite à l'érosion de ces sols (Hopmans et al., 2004). En parallèle, le crenarchaeol était considéré comme étant produit par un phylum d'archées spécifique (*Thaumarchaeota*) vivant principalement en milieu aquatique. Sur cette base, Hopmans et al. (2004) ont défini l'indice BIT, correspondant au rapport des tetraéthers bactériens majoritaires (Ia, IIa_5, IIa_6, $IIIa_5$, and $IIIa_6$; Figure 8) vs. le crenarchaeol. Cet indice a été largement utilisé au cours des dernières années pour tracer les apports de matière organique provenant des sols dans les zones côtières et estuariennes (Zhu et al., 2011 ; Liu et al., 2021). Les valeurs de l'indice BIT varient entre 0 et 1, les plus élevées (autour de 1) reflétant des apports de MO des sols importants dans le milieu étudié (Hopmans et al., 2004). Cependant, plusieurs études ont révélé que les tetraéthers bactériens pouvaient également être produits *in situ* en milieu aquatique (e.g. Zell et al., 2014 ; De Jonge et al., 2015), compliquant l'application du BIT comme traceur des apports terrigènes de MO. De plus, la dégradation sélective des tetraéthers bactériens par rapport au crenarchaeol pourrait également fausser l'application de cet indice. Il apparaît donc nécessaire de développer un marqueur supplémentaire pour tracer les apports de MO terrigène en milieu aquatique.

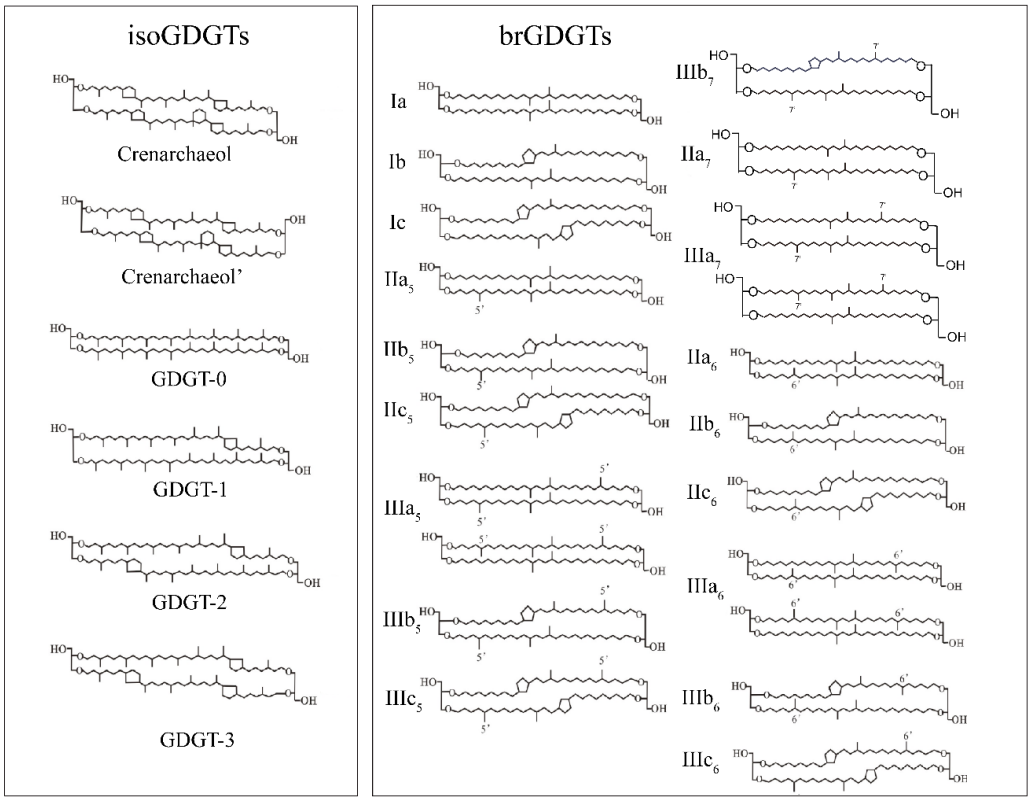

Figure 8. Structure des tetraéthers à chaînes alkyles isopréniques (isoGDGTs) d'origine archéenne (gauche) et des tetraéthers à chaînes alkyles ramifiées (brGDGTs) d'origine bactérienne (droite).

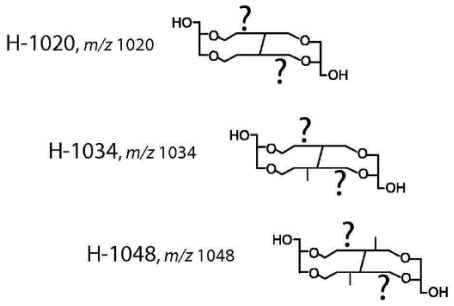

Figure 9. Structure théorique des tetraéthers à chaînes monoalkyles d'origine bactérienne (d'après Naafs et al., 2018).

Des composés analogues aux tetraéthers pourraient servir de base à de tels traceurs. Ces derniers possèdent une liaison covalente entre les deux chaînes alkyles des tetraéthers (Figure 9). Cette liaison supplémentaire pourrait représenter une adaptation au stress thermique de la part des microorganismes (Naafs et al., 2018 ; Baxter et al., 2019). La caractérisation structurale complète de ces tetraéthers à chaînes monoalkyles reste à effectuer et leurs bactéries sources restent à identifier. À ce jour, des corrélations ont été observées entre la température moyenne annuelle de l'air et la distribution de ces composés dans les sols et les milieux lacustres. Cependant, les facteurs environnementaux influençant l'abondance relative des tetraéthers bactériens à chaînes monoalkyles en milieu estuarien n'ont pas encore été étudiés en milieu fluvial et estuarien, ce que nous proposons de faire dans le bassin de la Seine.

3.2. Préparation des échantillons pour l'analyse des tetraéthers de glycérol

Environ 20 g de sol ou 150 mg de matières en suspension préalablement lyophilisés ont été extraits 3 fois au bain à ultrasons avec un mélange dichlorométhane : méthanol 5/1 (v/v). Le mélange ainsi obtenu a été séché à l'évaporateur rotatif. L'extrait lipidique total a ensuite été séparé en trois fractions de polarité croissante sur une colonne de silice (préalablement activée pendant 1 nuit à 150°C) en utilisant (i) 30 mL d'heptane, (ii) 30 mL d'un mélange heptane/DCM 1/4 et (iii) 30 mL d'un mélange DCM/MeOH 1/1. Chaque fraction a été concentrée à l'évaporateur rotatif, puis transférée dans un vial de 4 mL avec mélange DCM/MeOH 1/1. Les tetraéthers sont contenus dans la troisième fraction.

30 % de la fraction polaire ont été séchés sous azote, redissous dans de l'heptane puis introduit dans un tube Millipore de 400 µL avec un filtre PTFE 0,2 µm. L'échantillon a été filtré et centrifugé pendant 1 min à 7000 rpm. 45 µl de surnageant et 5 µl de standard à une concentration de 10 µg/ml ont été ajoutés dans un vial avec inserts.

Les tétraéthers ont été analysés par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC/MS), avec un appareil LCMS 2020 Shimadzu. Deux colonnes de silice en série de type Waters BEH Hilic (150mm x 2,1mm, 1.7 µm) ont été utilisées. Elles se situent dans un four à 40°C. A la sortie des colonnes, les molécules sont ionisées à l'aide d'une source APCI (ionisation à pression atmosphérique) puis analysées avec un quadripôle.

Les différents tétraéthers étant des molécules de structure proche, un gradient de solvant est mis en place afin de les séparer. Ce mélange de solvant est à base d'hexane et d'isopropanol. La méthode analytique consiste à (i) utiliser une solution pure A d'hexane et un mélange B hexane/isopropanol 9 : 1 (v/v), (ii) commencer par une élution isocratique à 18 % en B pendant 25 minutes puis l'augmenter à 35 % de manière linéaire en 25 minutes, (iii) passer en 10 minutes à 100 % en B puis le diminuer à 18 % en 10 minutes et enfin maintenir cette composition pendant 10 minutes (Huguet et al., 2019).

Les analyses sont réalisées en mode SIM (*Single Ion Monitoring*), c'est-à-dire que seuls les ions de *m/z* préalablement sélectionnés seront détectés. Le rapport signal/bruit est ainsi amélioré par rapport au mode *full scan*, ce qui permet de détecter spécifiquement les ions voulus qui seraient non ou difficilement détectables en travaillant en mode *full scan*. Dans le cas présent, il s'agit des ions correspondant aux masses suivantes : pour les tétraéthers archéens 1302, 1300, 1298, 1296, 1294 et pour les tétraéthers bactériens 1050, 1048, 1046, 1036, 1034, 1032, 1022, 1020, 1018. L'abondance relative des différents tétraéthers par rapport au standard interne (m/z 744) a été déterminée.

3.3. Distribution des tetraéthers de glycérol dans le bassin de la Seine

Les tetraéthers bactériens à chaînes dialkyles (cf. structures de la Figure 8) et monoalkyles (cf. structures hypothétiques en Figure 9) ont été détectés dans l'ensemble des échantillons de sols, matières en suspension et sédiments prélevés dans le bassin de la Seine. La Figure 10 montre des chromatogrammes typiques obtenus pour des échantillons prélevés tout au long du bassin. Il apparaît que la distribution des différents tetraéthers varie le long de l'estuaire. Ainsi, l'abondance relative des tetraéthers 6-méthyle ($IIIa_6$, $IIIb_6$, IIa_6, IIb_6, and IIc_6 ; Figure 8) par rapport aux isomères 5-méthyle ($IIIa_5$, $IIIb_5$, IIa_5, IIb_5, and IIc_5) est plus élevée dans la partie fluviale et en amont de l'estuaire de Seine qu'en aval de ce dernier (Figure 10). Par ailleurs, la distribution des différents isomères des tetraéthers à chaînes monoalkyles (notés H1020a, H1020b, H1020c, H1034a, H1034b, H1034c, and H1048) varie également spatialement le long du bassin de la Seine (Figure 10).

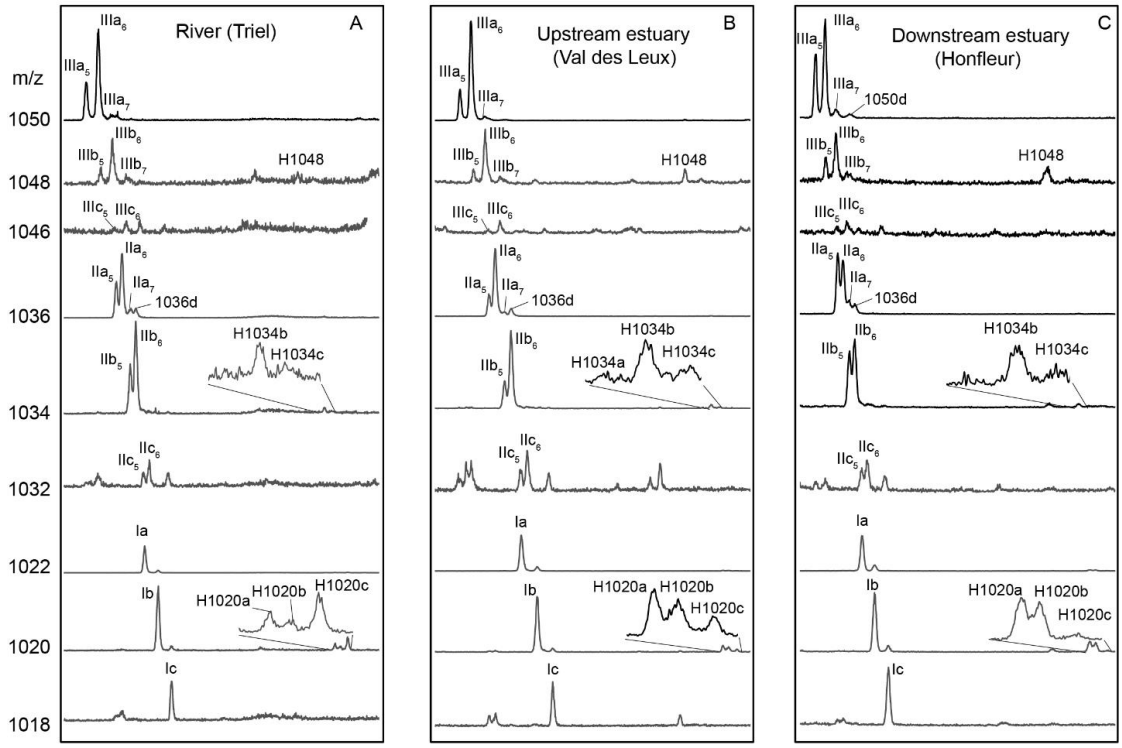

Figure 10. Chromatogramme HPLC/MS montrant les tetraéthers bactériens à chaînes dialkyles (cf. structures en Figure 8 à droite) et à chaînes monoalkyles (cf. structures hypothétiques en Figure 9) pour les échantillons de matières en suspension prélevés à (A) Triel-sur-Seine (novembre 2020), (B) Val-des-Leux (juillet 2019) et (C) Honfleur (Avril 2015).

Les abondances relatives de chaque tetraéther ont été moyennées afin de comparer les variations de ces dernières entre les sols et les différentes parties du bassin de la Seine (fleuve jusqu'à Poses ; amont de l'estuaire jusqu'à Caudebec ; aval de l'estuaire ; Figures 11 et 12). Les abondances des deux tetraéthers à chaînes dialkyles majoritaires (IIa_6 et $IIIa_6$) sont ainsi significativement plus élevées dans la partie fluviale et en amont de l'estuaire que dans les sols et dans la partie aval de l'estuaire de Seine (Figure 11). Cela suggère que ces isomères sont majoritairement produits en eaux douces, dans les rivières, comme précédemment observé par De Jonge et al. (2015) en étudiant le fleuve Yenisei et la mer de Kara en Russie. Les isomères 6-méthyle des tetraéthers à chaînes dialkyles pourraient être produits par des communautés bactériennes spécifiques, dont la croissance est favorisée dans les fleuves/rivières par rapport aux sols et zones côtières. Nous avons également observé que les abondances relatives des isomères 7-méthyle (IIa_7 and $IIIa_7$) et des composés dont la structure reste non déterminée (1050d et 1036d) étaient significativement plus élevées dans la partie aval de l'estuaire que dans la partie amont de ce dernier ou dans la zone fluviale (Figure 11). Ce résultat suggère que ces molécules pourraient être produites en plus grande abondance en milieu salin, en accord avec une étude récente les ayant détectées en grande quantité dans des lacs hypersalés (Wang et al., 2021).

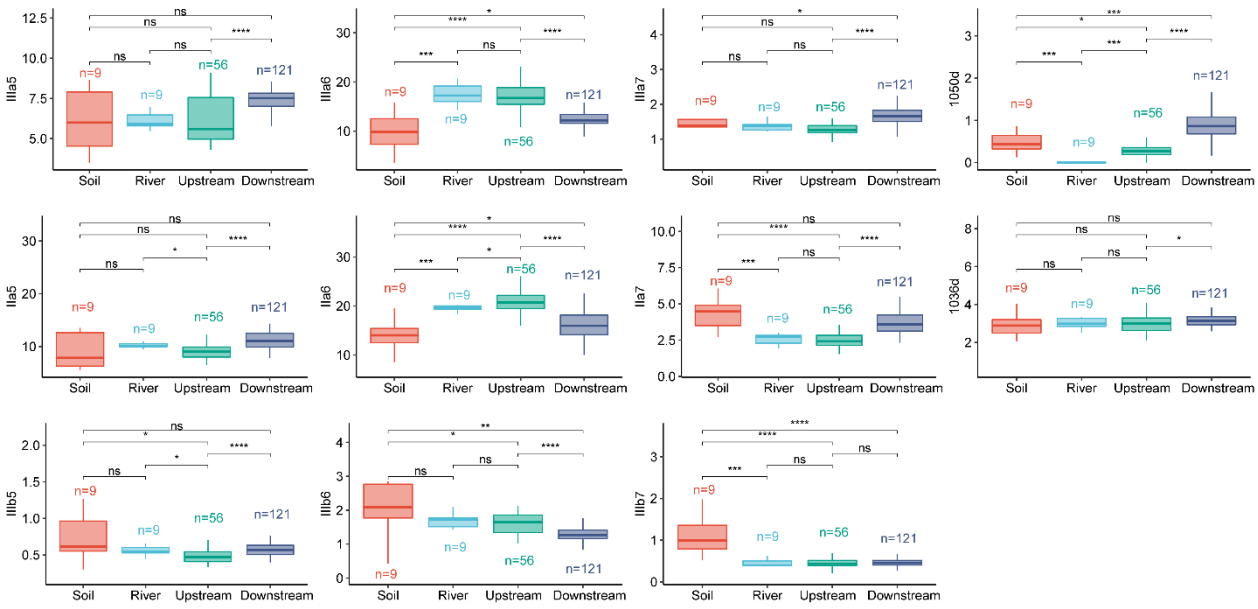

*Figure 11. Abondances relatives moyennes des tetraéthers bactériens à chaînes dialkyles (cf. Figure 8 pour les structures) dans le bassin de la Seine, plus spécifiquement dans les sols (rouge), la partie fluviale (jusqu'à Poses ; bleu), la partie amont de l'estuaire (avant Caudebec) et la partie aval de l'estuaire. La significativité statistique des différences de distribution est considérée comme suit : *p < 0.05 ; **p < 0.01 ; ***p < 0.001 ; ****p < 0.0001 ; non significatif p >0,05.*

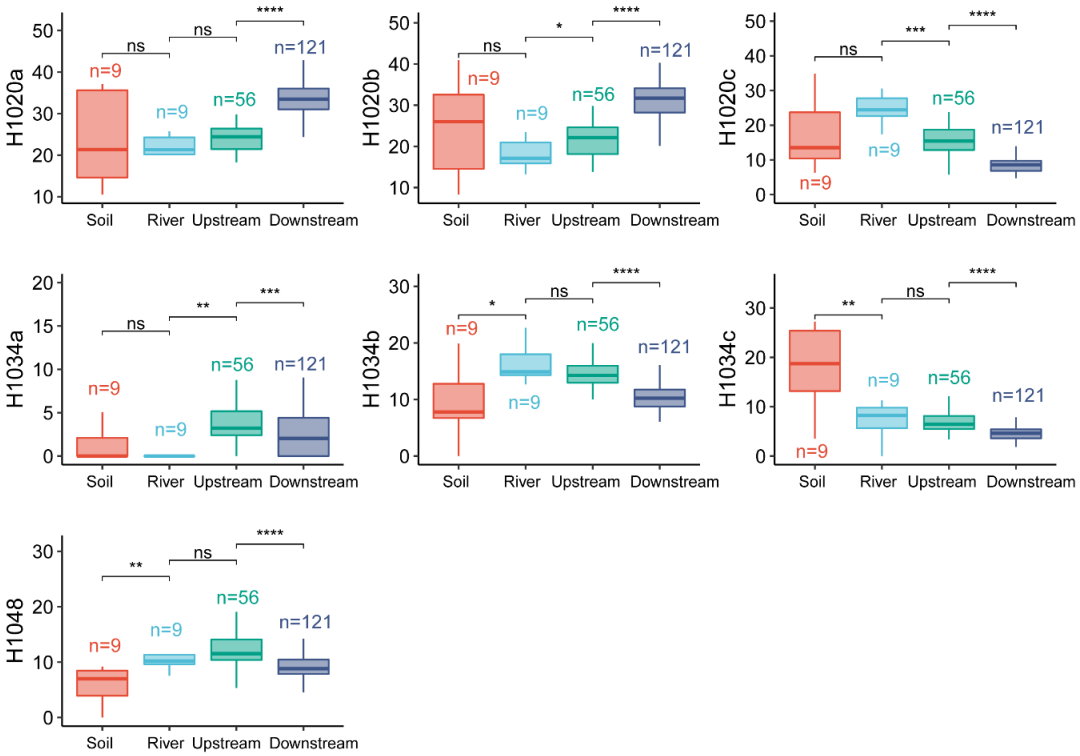

*Figure 12. Abondances relatives moyennes des tetraéthers bactériens à chaînes monoalkyles (cf. Figure 9 pour les structures) dans le bassin de la Seine, plus spécifiquement dans les sols (rouge), la partie fluviale (jusqu'à Poses ; bleu), la partie amont de l'estuaire (avant Caudebec) et la partie aval de l'estuaire. La significativité statistique des différences de distribution est considérée comme suit : *p < 0,05 ; **p < 0,01 ; ***p < 0,001 ; ****p < 0,0001 ; non significatif p >0,05.*

Concernant les tetraéthers à chaînes monoalkyles (Figure 12), l'abondance relative des composés H1020a et H1020b augmente de manière notable de l'amont vers l'aval de la Seine, suggérant que ces molécules seraient produites majoritairement en milieu côtier/marin. À l'inverse, les abondances relatives des composés H1020c, H1034c et H1034b diminuent globalement d'amont en aval, ce qui pourrait refléter leur production prédominante en eaux douces et/ou dans les sols.

Au final, les abondances relatives des différents éthers de glycérol varient spatialement, certains d'entre eux étant spécifiques de la zone d'eau douce, d'autres de la partie estuarienne aval. L'analyse fine de ces molécules peut donc permettre de distinguer les apports de matériel organique tout au long du bassin de la Seine.

3.4. Les éthers de glycérol comme traceurs des apports de matière organique terrigène dans le bassin de la Seine

Les différences d'abondances relatives des tetraéthers de glycérol monoalkyles tout au long de la Seine (Figure 12) nous ont conduit à définir un nouvel indice, le RIX (Riverine Index), pour tracer les apports de matériel organique d'origine terrigène en milieu aquatique :

$$\mathrm{RIX} = \frac{H1020c + H1034c + H1034b}{H1020c + H1034c + H1034b + H1020a + H1020b}$$

L'indice, variant entre 0 et 1, a été construit de sorte que les composés dont l'abondance relative est plus élevée en amont qu'en aval du bassin de la Seine soient présents au numérateur. Des valeurs élevées de RIX devraient donc indiquer un matériel organique principalement d'origine terrigène.

L'indice RIX a été calculé pour les différents échantillons prélevés en Seine (Figure 13a). Comme attendu, les valeurs les plus élevées (0,63) sont observées en amont de la Seine et les plus faibles (0,16) à l'aval de l'estuaire. L'indice RIX a également été appliqué à des sédiments de rivière (bassin de la rivière Godavari) et marins (Golfe du Bengale ; Figure 13b) prélevés en Inde (Kirkels et al., 2022). De la même manière qu'en Seine, les valeurs de RIX sont nettement plus faibles pour les échantillons marins que pour ceux provenant d'eaux douces, montrant le potentiel de cet indice pour tracer les apports de matériel d'origine continentale en milieu aquatique.

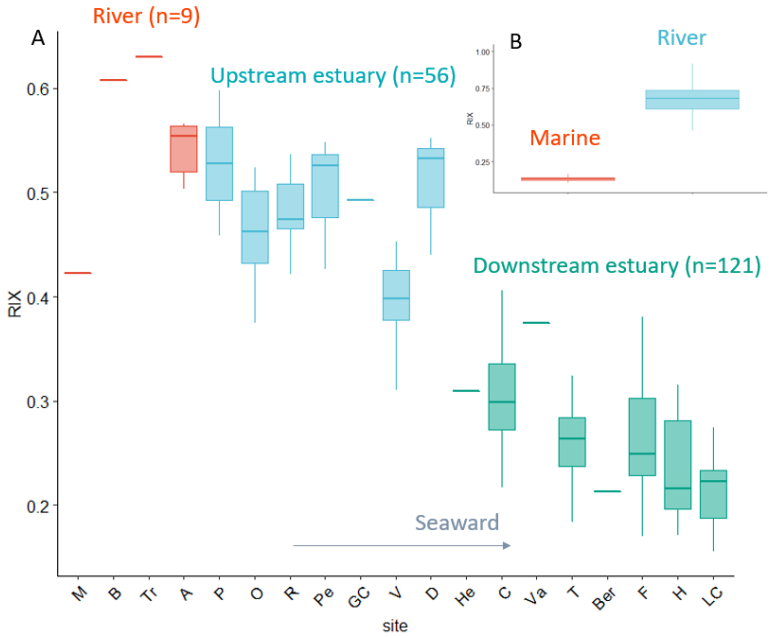

Figure 13. (a) Variations de l'indice RIX (basé sur l'abondance relative des tetraéthers de glycérol à chaînes monalkyles) le long du bassin de la Seine plus spécifiquement dans les sols (rouge), la partie fluviale (jusqu'à Poses ; bleu), la partie amont de l'estuaire (avant Caudebec) et la partie aval de l'estuaire. (b) Valeurs du RIX dans des sédiments prélevés en Inde dans la rivière Godavari et dans le Golfe du Bengal (données issues de Kirkels et al., 2022).

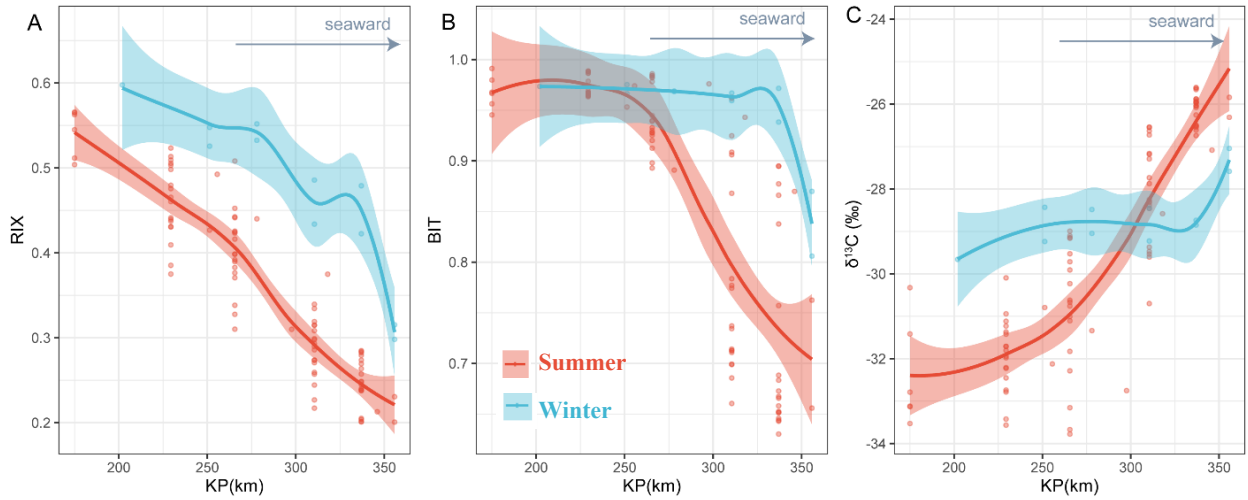

Figure 14. (a) Variations de l'indice RIX (basé sur l'abondance relative des tetraéthers de glycérol à chaînes monalkyles), (b) de l'indice BIT (basé sur l'abondance relative des tetraéthers de glycérol à chaînes dialkyles) et (c) du δ13C de la matière organique le long de la Seine.

Les variations de l'indice RIX le long de la Seine ont également été comparées à celles de l'indice BIT et du $\delta^{13}C$ organique, également utilisés comme traceurs de sources de la MO (Figure 14). Nous avons observé une corrélation significative (p<0,05) entre le RIX et les deux autres traceurs. On observe ainsi une diminution de l'indice RIX et du BIT à l'aval de l'estuaire de Seine, reflétant une dilution de la MO d'origine terrigène le long de l'estuaire. De même, les valeurs du $\delta^{13}C$ organique sont enrichies à l'aval de l'estuaire par rapport à l'amont de la Seine, en cohérence avec le fait que la MO marine présente typiquement des valeurs de $\delta^{13}C$ organique enrichies par rapport à la MO d'origine terrestre (Thibault et al., 2019). La dynamique de la MOP apparaît par ailleurs fortement impactée par la saison. Ainsi, les indices RIX et BIT présentent globalement des valeurs plus élevées en hiver qu'en été, ce qui pourrait indiquer des apports terrigènes plus importants en période hivernale, en lien avec une érosion des sols plus marquée et les débits plus élevés de la Seine en hiver.

Finalement, nos résultats montrent l'intérêt des outils moléculaires pour préciser la dynamique spatio-temporelle de la MOP le long de la Seine.

Conclusion

Les premiers résultats de cette étude montrent une grande variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques de la MOD et de la MOP le long de la Seine, traduisant la grande hétérogénéité des constituants de la MO, de ses sources, naturelles et anthropiques, et des processus de transformation dans les eaux de surface.

Les propriétés optiques de la MOD ont permis de discriminer les différents sites, les saisons, mais aussi un impact des conditions hydrologiques variable en fonction de la saison, le long de l'axe Seine.

Les caractéristiques moléculaires de la MOP ont permis de distinguer les apports de matériel organique tout au long du bassin de la Seine, et ont montré le fort impact de la saison sur sa dynamique.

Ces travaux ont d'autre part permis de proposer un nouvel indice, RIX, qui a montré tout son potentiel pour tracer les apports de matériel d'origine continentale en milieu aquatique.

Cette étude montre l'intérêt de combiner des outils globaux et moléculaires et la nécessité d'analyser conjointement les deux compartiments de la MO, MOD et MOP, en interactions permanentes, pour préciser la dynamique spatio-temporelle de la MO le long de la Seine.

Bibliographie

Baxter A. J., Peterse F., Verschuren D. and Sinninghe Damsté J. S. (2021). Anoxic in situ production of bacterial GMGTs in the water column and surficial bottom sediments of a meromictic tropical crater lake: Implications for lake paleothermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 306, 171–188.

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.

Catalán, N., Pastor, A., Borrego, C.M., Casas-Ruiz, J.P., Hawkes, J.A., Gutiérrez, C., Schiller, D., Marcé, R. (2021). The relevance of environment vs. composition on dissolved organic matter degradation in freshwaters. *Limnol Oceanogr* 66, 306–320.

D'Andrilli, J., Foreman, C.M., Sigl, M., Priscu, J.C., McConnell, J.R. (2017). A 21 000-year record of fluorescent organic matter markers in the WAIS Divide ice core. *Clim. Past* 13, 533–544.

De Jonge C., Hopmans E. C., Zell C. I., Kim J.-H., Schouten S. and Sinninghe Damsté J. S. (2014). Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 97–112.

De Jonge C., Stadnitskaia A., Hopmans E. C., Cherkashov G., Fedotov A., Streletskaya I. D., Vasiliev A. A. and Sinninghe Damsté J. S. (2015). Drastic changes in the distribution of branched tetraether lipids in suspended matter and sediments from the Yenisei River and Kara Sea (Siberia): Implications for the use of brGDGT-based proxies in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 165, 200–225.

Ding S., Schwab V. F., Ueberschaar N., Roth V.-N., Lange M., Xu Y., Gleixner G. and Pohnert G. (2016). Identification of novel 7-methyl and cyclopentanyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in lake sediments. *Organic Geochemistry* 102, 52–58.

Du, Y., Lu, Y., Roebuck, J.A., Liu, D., Chen, F., Zeng, Q., Xiao, K., He, H., Liu, Z., Zhang, Y., Jaffé, R. (2021). Direct versus indirect effects of human activities on dissolved organic matter in highly impacted lakes. *Science of The Total Environment* 752, 141839.

Du, Y., Zhang, Y., Chen, F., Chang, Y., Liu, Z. (2016). Photochemical reactivities of dissolved organic matter (DOM) in a sub-alpine lake revealed by EEM-PARAFAC: An insight into the fate of allochthonous DOM in alpine lakes affected by climate change. *Science of The Total Environment* 568, 216–225.

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., 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.

Graeber, D., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., Anlanger, C., von Schiller, D. (2012). Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams. *Science of The Total Environment* 438, 435–446.

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.

Hopmans E. C., Weijers J. W. H., Schefuß E., Herfort L., Sinninghe Damsté J. S. and Schouten S. (2004). A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 107–116.

Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J-M., Parlanti, E. (2009). Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem*. 40, 706.

Huguet A., Roussel A., Anquetil C. et al. (2019). Evaluation of 3-hydroxy fatty acids as a pH and temperature proxy in soils from temperate and tropical altitudinal gradients. *Organic Geochemistry* 129, 1-13.

Huguet A., Thibault A., Anquetil C., Derenne S., Sourzac M., Parlanti E. (2019). Approches combinées globales et moléculaires pour le suivi des caractéristiques de la matière organique dans le bassin de la Seine, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, *Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5*.

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.

Jaffé R., Cawley K.M., Yamashita Y. (2014). Applications of Excitation Emission Matrix Fluorescence with Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC) in Assessing Environmental Dynamics of Natural Dissolved Organic Matter (DOM) in Aquatic Environments: A Review. *Advances in the Physicochemical Characterization of Dissolved Organic Matter: Impact on Natural and Engineered Systems*. Chapter 3, pp 27–73.

Kim, J., Kim, Y., Kang, H.-W., Kim, S.H., Rho, T., Kang, D.-J. (2020). Tracing water mass fractions in the deep western Indian Ocean using fluorescent dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 218, 103720.

Kirkels F. M. S. A., Usman M. O. and Peterse F. (2022). Distinct sources of bacterial branched GMGTs in the Godavari River basin (India) and Bay of Bengal sediments. *Organic Geochemistry* 167, 104405.

Kothawala, D.N., von Wachenfeldt, E., Koehler, B., Tranvik, L.J. (2012). Selective loss and preservation of lake water dissolved organic matter fluorescence during long-term dark incubations. *Science of The Total Environment* 433, 238–246.

Lee M-H., Osburn C.L., Shin K-H., Hur J. (2018). New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter (DOM) source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes. *Water Research*, 147, 164-176.

Li P. & Hur J. (2017). Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47:3, 131-154.

Liu Y., Xiao W., Wu J., Han L., Zhang H. and Xu Y. (2021) Source, composition, and distributional pattern of branched tetraethers in sediments of northern Chinese marginal seas. *Organic Geochemistry* 157, 104244.

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.

Murphy K.R., Stedmon C.A., Wenig P., Bro R. (2014). OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. Anal. Methods, 6, 658.

Murphy K.R., Bro R., Stedmon C.A. (2014b). 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.

Naafs B. D. A., McCormick D., Inglis G. N. and Pancost R. D. (2018). Archaeal and bacterial H-GDGTs are abundant in peat and their relative abundance is positively correlated with temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 227, 156–170.

Ohno, T. (2002). Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Env. Sci Technol*. 36, 742–746.

Osburn, C.L., Handsel, L.T., Mikan, M.P., Paerl, H.W., Montgomery, M.T. (2012). Fluorescence Tracking of Dissolved and Particulate Organic Matter Quality in a River-Dominated Estuary. *Environ. Sci. Technol*. 46, 8628–8636.

Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem*. 31, 1765–1781.

Parlanti E., Sourzac M., Baratelli F., Varrault G., Flipo N. (2019). Propriétés optiques de la matière organique dissoute (MOD) : traçage de ses sources et dynamique dans la plaine de la Bassée dans Sources et dynamique spatiotemporelle de la matière organique dans le bassin de la Seine, *Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Volume 5*.

Schouten S., Hopmans E. C. and Sinninghe Damsté J. S. (2013). The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Organic Geochemistry* 54, 19–61.

Stedmon, C.A., Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol. Ocean. Methods*, 6, 572–579.

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.

Thibault A., Derenne S., Parlanti E., Anquetil C., Sourzac M., Budzinski H., Fuster L., Laverman A., Roose-Amsaleg C., Viollier E. and Huguet A. (2019). Dynamics of organic matter in the Seine Estuary (France): Bulk and structural approaches. *Marine Chemistry* 212, 108–119.

Tzortziou M., Zeri C., Dimitriou E., Ding Y., Jaffé R., Anagnostou E., Pitta E., Mentzafou A. (2015). Colored dissolved organic matter dynamics and anthropogenic influences in a major transboundary river and its coastal wetland. *Limnol. Oceanogr*. 60, 1222–1240.

Vacher, L., 2004. Etude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens. Cas de estuaires de la Gironde et de la Seine. Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2923, 255 pages.

Wang H., Liu W., He Y., Zhou A., Zhao H., Liu H., Cao Y., Hu J., Meng B., Jiang J., Kolpakova M., Krivonogov S. and Liu Z. (2021). Salinity-controlled isomerization of lacustrine brGDGTs impacts the associated MBT5ME' terrestrial temperature index. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 305, 33–48.

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.

Williams, C.J., Frost, P.C., Xenopoulos, M.A. (2013). Beyond best management practices: pelagic biogeochemical dynamics in urban stormwater ponds. *Ecological Applications* 23, 1384–1395.

Williams, C.J., Yamashita, Y., Wilson, H.F., Jaffé, R., Xenopoulos, M.A. (2010). Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* 55, 1159–1171.

Wilson, H. F., and M. A. Xenopoulos. (2009). Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nat. Geosci*. 2:37–41.

Yamashita, Y., Fichot, C.G., Shen, Y., Jaffé, R., Benner, R. (2015). Linkages among fluorescent dissolved organic matter, dissolved amino acids and lignin-derived phenols in a river-influenced ocean margin. *Front. Mar. Sci.* 2.

Yang, L., Chen, W., Zhuang, W.-E., Cheng, Q., Li, W., Wang, H., Guo, W., Chen, C.-T.A., Liu, M. (2019). Characterization and bioavailability of rainwater dissolved organic matter at the southeast coast of China using absorption spectroscopy and fluorescence EEM-PARAFAC. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 217, 45–55.

Zell C., Kim J.-H., Balsinha M., Dorhout D., Fernandes C., Baas M. and Sinninghe Damsté J. S. (2014). Transport of branched tetraether lipids from the Tagus River basin to the coastal ocean of the Portuguese margin: consequences for the interpretation of the MBT'/CBT paleothermometer. *Biogeosciences* 11, 5637–5655.

Zhu C., Weijers J. W. H., Wagner T., Pan J.-Ming., Chen J.-F. and Pancost R. D. (2011). Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large river-dominated continental margin. *Organic Geochemistry* 42, 376–386.

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.