

Rapport de synthèse

Version du 11 décembre 2023

Volume 5

Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique

Coordonné par Nicolas Flipo



Les partenaires opérationnels de la phase 8 du PIREN-Seine



Les partenaires scientifiques de la phase 8 du PIREN-Seine



Sommaire général

Introduction	3
Caractéristiques de la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine	7
De l'oxygène au carbone organique dissous biodégradable à l'étiage par assimilation de données dans le modèle de simulation de la qualité des eaux PROSE-PA	31
Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dans l'agglomération parisienne : vers une estimation <i>in situ</i> et à haute fréquence par spectrométrie de fluorescence	53
Inférence des propriétés physiologiques des bactéries et de la biodégradabilité de la matière organique à partir d'incubations d'eau à l'obscurité – cadre bayésien	73
Comprendre et quantifier les flux de carbone dans le bassin versant des Avenelles : un bilan des suivis biogéochimiques	91
Devenir des concentrations en carbone, nutriments et gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, et N₂O) des Grands Lacs de Seine : observations et modélisation	123

Introduction

Nicolas Flipo^{1,*}

¹ Centre de Géosciences, Mines Paris, Université PSL

* nicolas.flipo@minesparis.psl.eu

Le cycle du carbone est fondamentalement lié au vivant, et est au cœur de la notion d'Anthropocène (Crutzen, 2002), qui incarne l'altération des grands cycles naturels par l'humanité jusqu'à avoir franchi des seuils d'irréversibilité par rapport à l'ère de relative stabilité géologique qu'est l'Holocène (Rockström et al., 2009). Même si des frémissements se font sentir dès l'Antiquité, cet emballement n'a démarré qu'au début de la révolution industrielle. Deux cents ans auront ainsi suffi pour dévier de la stabilité d'une ère qui en comptabilise 11 700.

Le carbone est ainsi un élément constitutif du métabolisme des organismes, du métabolisme des rivières au sens de balance entre production et consommation de matière organique, mais également du métabolisme territorial, qui désigne l'ensemble des flux d'énergie et de matières mis en jeu par le fonctionnement d'un territoire donné (Barles, 2018). Ces trois métabolismes ont notamment en commun de consommer de l'énergie pour produire, entre autres, de la matière organique, et de générer des émissions de gaz avec des effets radicalement opposés : oxygène *versus* gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone ou le méthane.

Depuis 2006, un bilan du carbone émis à l'échelle globale est produit par une large communauté scientifique. Pour sa dernière version en 2023, il apparaît que les émissions de CO₂ atteignent des sommets jamais égalés à hauteur de 10 GtC.a⁻¹. En moyenne, sur la période 2013-2022, le bilan carbone global identifie 9,6 GtC.a⁻¹ d'émissions de CO₂ par combustion, et 1,1 GtC.a⁻¹ du fait des changements d'occupation du sol (majoritairement par destruction de forêts) (Friedlingstein et al., 2023). Ces émissions sont compensées par deux puits majeurs de carbone : les sols et la végétation (-3,3 GtC.a⁻¹), et les océans (-2,8 GtC.a⁻¹). Ainsi, chaque année depuis dix ans, la moitié de nos émissions par combustion est stockée dans l'atmosphère, mais cette évaluation n'intègre pas un certain nombre de processus comme les émissions de méthane liées à l'élevage, dont le pouvoir réchauffant est bien supérieur à celui du dioxyde de carbone.

Ce bilan n'intègre pas non plus le métabolisme des eaux de surface (rivières, lacs, et réservoirs) et estuariennes, qui contribue à l'émission de 0,75 GtC.a⁻¹ supplémentaires vers l'atmosphère (Cole et al., 2007). En acceptant l'idée de l'atteinte d'un net zéro en termes de bilan carbone, les émissions des milieux aquatiques prendront un poids significatif dans le bilan carbone global. Il est donc important d'en préciser les mécanismes. Cet objectif a motivé de nombreux travaux du PIREN-Seine depuis son origine. Ils sont structurés autour de deux axes : observation et modélisation. D'une part, de multiples campagnes de suivis de la matière organique et de sa composition ont été menées (Varrault et al., 2020), et d'autre part, le modèle RIVE, qui décrit le fonctionnement biogéochimique des eaux de surface, a été conçu (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995). La production de CO₂ par les milieux aquatiques a fait l'objet d'un développement majeur de RIVE au cours de la phase 7 (Marescaux et al., 2020), ce qui a permis d'établir le premier bilan carbone spatialisé à l'échelle d'un réseau hydrographique régional. Une autre avancée majeure pour la caractérisation du métabolisme des rivières a également été développée dans le cadre de la phase 7 via la mise en synergie des données de suivi haute fréquence de l'oxygène des rivières avec le modèle ProSE-PA par assimilation de données (Wang et al., 2022) qui permet d'accéder à une vision dynamique des communautés de micro-organismes, ainsi qu'à une représentation particulièrement précise de la production autotrophe de matière organique et d'oxygène par la Seine. Ces avancées ont posé les jalons de la phase 8, avec notamment la mise au point d'une version unifiée de RIVE (Wang et al., 2023) et la production d'un *corpus* de connaissances uniques ici rapportées.

La phase 8 a ainsi abouti à un ensemble d'actions de recherche s'intéressant particulièrement à la biodégradabilité

de la phase dissoute du carbone organique afin d'en améliorer encore notre capacité à simuler le métabolisme des rivières. L'évaluation de cette fraction du carbone organique totale est fondamentale, car elle constitue la nourriture des organismes hétérotrophes, qui ont besoin de la consommer pour croître. Ainsi, une base de données acquises lors de la phase 8 documente les quantités de carbone organique dissous ainsi que leurs fractions biodégradables dans l'ensemble des milieux aquatiques constituant le bassin de la Seine : rivière, eaux souterraines, gravières et rejets de stations de traitement des eaux de capacités très variables (chapitre 1, p. 7). Les trois chapitres suivants proposent des méthodes complémentaires d'évaluation du carbone organique dissous biodégradable. Le chapitre 2, p. 31, décrit les avancées de la phase 8 pour la modélisation du métabolisme des rivières ainsi que l'identification de la composante biodégradable du carbone organique dissous à partir de l'assimilation des données de suivi de l'oxygène dissous des rivières à pas de temps du quart d'heure. Le chapitre 3, p. 53 complète les deux premiers chapitres en présentant des avancées technologiques majeures permettant de quantifier le carbone organique dissous biodégradable par mesure directe dans le milieu, interprétée *a posteriori*. Ces mesures complètent le jeu de données présenté dans le chapitre 1 et promettent d'offrir de nouvelles données cruciales pour la simulation du métabolisme des rivières. Le chapitre 4, p. 73, pousse pour sa part l'analyse des expériences de laboratoire à leur limite via une méthodologie complexe d'évaluation des propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes et de la fraction biodégradable du carbone organique dissous, tout en y associant des fourchettes d'incertitudes nécessaires à l'amélioration des performances des futures modélisations basées sur l'assimilation de données. Enfin, les deux derniers chapitres 5 et 6, respectivement p. 91 et p. 123, s'intéressent aux processus de transfert et de transformation du carbone ainsi qu'à la quantification des flux associés, à l'échelle du bassin versant agricole de l'Orgeval de 100 km², pour le premier, et des barrages réservoirs du bassin de la Seine pour le second.

Références

- Barles, S. (2018, January). Écologie territoriale et métabolisme urbain : quelques enjeux de la transition socioécologique. *Revue d'Économie Régionale & Urbaine Décembre(5)*, 819–836.
- Billen, G., J. Garnier, and P. Hanset (1994). Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289, 119–137.
- Cole, J., Y. Prairie, N. Caraco, W. Mc Dowell, L. Tranvik, R. Striefl, C. Duarte, P. Kortelainen, J. Downing, J. Middelburg, and J. Melack (2007). Plumbing the Global Carbon Cycle : Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 171–184.
- Crutzen, P. (2002). Geology of mankind. *Nature* 415(6867), 23.
- Friedlingstein, P., M. O'Sullivan, M. W. Jones, R. M. Andrew, D. C. E. Bakker, J. Hauck, P. Landschützer, C. Le Quéré, I. T. Lujckx, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, C. Schwingshackl, S. Sitch, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, S. R. Alin, P. Anthoni, L. Barbero, N. R. Bates, M. Becker, N. Bellouin, B. Decharme, L. Bopp, I. B. M. Brasika, P. Cadule, M. A. Chamberlain, N. Chandra, T.-T.-T. Chau, F. Chevallier, L. P. Chini, M. Cronin, X. Dou, K. Enyo, W. Evans, S. Falk, R. A. Feely, L. Feng, D. J. Ford, T. Gasser, J. Ghattas, T. Gkritzalis, G. Grassi, L. Gregor, N. Gruber, G. Gürses, I. Harris, M. Hefner, J. Heinke, R. A. Houghton, G. C. Hurtt, Y. Iida, T. Ilyina, A. R. Jacobson, A. Jain, T. Jarníková, A. Jersild, F. Jiang, Z. Jin, F. Joos, E. Kato, R. F. Keeling, D. Kennedy, K. Klein Goldewijk, J. Knauer, J. I. Korsbakken, A. Körtzinger, X. Lan, N. Lefèvre, H. Li, J. Liu, Z. Liu, L. Ma, G. Marland, N. Mayot, P. C. McGuire, G. A. McKinley, G. Meyer, E. J. Morgan, D. R. Munro, S.-I. Nakaoka, Y. Niwa, K. M. O'Brien, A. Olsen, A. M. Omar, T. Ono, M. Paulsen, D. Pierrot, K. Pockock, B. Poulter, C. M. Powis, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, T. M. Rosan, J. Schwinger, R. Séférian, T. L. Smallman, S. M. Smith, R. Sospedra-Alfonso, Q. Sun, A. J. Sutton, C. Sweeney, S. Takao, P. P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, H. Tsujino, F. Tubiello, G. R. Van Der Werf, E. Van Ooijen, R. Wanninkhof, M. Watanabe, C. Wimart-Rousseau, D. Yang, X. Yang, W. Yuan, X. Yue,

S. Zaehle, J. Zeng, and B. Zheng (2023, December). Global Carbon Budget 2023. *Earth System Science Data* 15(12), 5301–5369.

Garnier, J., G. Billen, and M. Coste (1995). Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the river Seine : Observations and modelling. *Limnol. Oceanogr.* 40(4), 750–765.

Marescaux, A., V. Thieu, N. Gypens, M. Silvestre, and J. Garnier (2020). Modeling inorganic carbon dynamics in the Seine River continuum in France. *Hydrology and Earth System Sciences* 24(5), 2379–2398.

Rockström, J., W. Steffen, K. Noone, A. Persson, F. Chapin, E. Lambin, T. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H. Schellnhuber, B. Nykvist, C. De Wit, T. Hughes, S. Van Der Leeuw, H. Rodhe, S. Sörlin, P. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R. Corell, V. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J. Foley (2009). A safe operating space for humanity. *Nature* 461(7263), 472–475.

Varrault, G., E. Parlanti, Z. Matar, J. Garnier, P. T. Nguyen, S. Derenne, V. Rocher, B. Muresan, Y. Louis, C. Soares-Pereira, A. Goffin, M. F. Benedetti, A. Bressy, A. Gelabert, Y. Guo, and M.-A. Cordier (2020). Aquatic Organic Matter in the Seine Basin : Sources, Spatio-Temporal Variability, Impact of Urban Discharges and Influence on Micro-pollutant Speciation. In N. Flipo, P. Labadie, and L. Lestel (Eds.), *The Seine River Basin*, Volume 90, pp. 217–242. Cham : Springer International Publishing.

Wang, S., N. Flipo, T. Romary, and M. Hasanyar (2022). Particle filter for high frequency oxygen data assimilation in river systems. *Environmental Modelling & Software*, 105382.

Wang, S., V. Thieu, G. Billen, J. Garnier, M. Silvestre, A. Marescaux, X. Yan, and N. Flipo (2023, August). The community-centered aquatic biogeochemistry model unified RIVE v1.0 : a unified version for water column. preprint, Biogeosciences.

Caractéristiques de la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine ¹

Fulvia Baratelli^{1,*}, Josette Garnier¹, Edith Parlanti², Gilles Varrault³, Angélique Goffin³, Nadège Musabimana³, Vincent Rocher⁴, Zoé Hayet², Benjamin Mercier¹, Anun Martinez¹, Romane Nespoulet¹, Mahaut Sourzac², Nicolas Flipo⁵

¹ Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR Metis 7619, F-75005 Paris, France

² Univ. Bordeaux, CNRS, EPOC, EPHE, UMR 5805, F-33600 Pessac, France

³ LEESU, Univ Paris Est Créteil, Ecole des Ponts, Créteil, France

⁴ SIAAP - Direction Innovation, Colombes, France

⁵ Centre de Géosciences, Mines Paris, Université PSL, Fontainebleau, France

* fulvia.baratelli@sorbonne-universite.fr

Résumé

La connaissance de la matière organique et de sa chimiodiversité est nécessaire pour mener des études sur le cycle du carbone, que cela se rapporte à son origine, à son transfert ou à sa transformation, et au final au métabolisme fluvial. Pendant la phase 8 du PIREN-Seine, des campagnes de prélèvements ont été réalisées pour caractériser le carbone et la matière organique dans différents sites atelier du bassin de la Seine (plaine alluviale de la Bassée, bassin de l'Orgeval, axe fluvial de la Seine et ses affluents). Les 381 échantillons collectés représentent des types d'eau différents (eaux de surface, eaux souterraines et rejets de stations de traitement des eaux usées, STEU) et des sites présentant des occupations du sol variées (agricole et urbaine). La matière organique dissoute (MOD) a été caractérisée tant du point de vue quantitatif (mesure de la concentration en carbone organique dissous, COD) que qualitatif, avec l'analyse des propriétés optiques de la MOD par absorbance UV-visible et fluorescence 3D. La fraction biodégradable du COD a également été estimée pour 61 % des échantillons par incubation d'échantillons au noir pendant 45 jours.

L'objectif de ce chapitre est de rendre accessible ces données via la construction d'une base de données à l'échelle du bassin fluvial de la Seine. Ce jeu de données est ici utilisé pour présenter les caractéristiques générales de la MOD dans les différents compartiments de l'hydrosystème Seine.

La teneur en COD est plus élevée dans les rejets des STEUs et dans les gravières. La fraction biodégradable du COD semble plus élevée dans les eaux souterraines de la Bassée et dans les STEUs, mais la variabilité selon les sites et les campagnes est importante. La matière organique dissoute est relativement peu aromatique, plutôt hydrophile, caractéristique d'une forte activité biologique dans tous les compartiments étudiés. Elle est généralement représentée par un mélange entre origines terrestres et microbienne / biologique.

1. Pour citer cet article : Baratelli, F., Garnier, J., Parlanti, E., Varrault, G., Goffin, A., Musabimana, N., Rocher, V., Hayet, Z., Mercier, B., Martinez, A., Nespoulet, R., Sourzac, M., Flipo, N. Caractéristiques de la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine. Dans Flipo, N. (ed), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 5, 2023, pp. 7-30

Une analyse en composantes principales a montré que les rejets de STEUs et les eaux des gravières sont caractérisés par des eaux bien oxygénées et plus riches en COD et une plus forte signature biologique de la MOD. Ces deux types d'eau se différencient en revanche par la conductivité, plus élevée dans les rejets de STEUs. La MOD des échantillons d'eau de rivière et souterraine est quant à elle caractérisée par un gradient entre contributions biologiques et terrestres, avec une signature biologique plus prononcée pour les eaux souterraines et des sources terrigènes ou processus de transformation différents entre les deux types d'eau discriminés.

Points clés

- *Un jeu de données a été constitué pour caractériser la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine ;*
- *La teneur en carbone organique dissous (COD) est plus élevée dans les rejets des stations de traitement des eaux usées (STEUs) et dans les gravières ; tous les compartiments étudiés présentent une forte activité biologique ;*
- *La fraction biodégradable du COD semble étonnamment plus importante dans les eaux souterraines de la Bassée, mais aussi comme attendu dans les STEUs.*

Abstract

Understanding organic matter and its chemodiversity is necessary for studies on the carbon cycle, specifically for its origin, its transfer and transformation and, ultimately for understanding the river metabolism. During the 8th phase of the PIREN-Seine program, several sampling campaigns were carried out to characterize carbon and organic matter in different sites in the Seine River basin : La Bassée alluvial plain, the Orgeval watershed, the longitudinal axis of the Seine River and its tributaries. The collected samples (381 in total) represent different types of water (surface water, groundwater and treated effluents from wastewater treatment plants, WWTP) and sites with varied land uses (agricultural and urban). Dissolved organic matter (DOM) was characterized both from a quantitative point of view (measurement of the concentration of dissolved organic carbon, DOC) and qualitatively, with the analysis of the optical properties of DOM by UV-visible absorbance and 3D fluorescence. The biodegradable fraction of DOC was also estimated for 61 % of the samples by incubating samples in the dark for 45 days.

The objective of this chapter is to make these data accessible by creating a database at the scale of the Seine River basin. This dataset is used here to present the general characteristics of the DOM in the different compartments of the Seine hydrosystem.

The DOC content is higher in WWTPs and in gravel pits. The biodegradable fraction of DOC seems more important in the groundwater of La Bassée alluvial plain and in WWTPs, but the variability between sites and campaigns is large. The DOM is relatively non-aromatic, rather hydrophilic and typical of strong biological activity in all the analyzed compartments. It is generally represented by a mixture between terrestrial and microbial/biological origins.

A principal component analysis showed that WWTP effluents and gravel pits are characterized by high oxygen and COD concentrations and by a strong biological signature of DOM. These two types of water differ in conductivity, which is higher in WWTP effluents. The DOM of river and groundwater samples is characterized by a gradient between biological and terrestrial contributions with a more pronounced biological signature for groundwater and different terrigenous sources or transformation processes between the two discriminated types of water.

Key points

- A dataset was created to characterize dissolved organic matter in the Seine River basin;
- The dissolved organic carbon (DOC) content is higher in the treated effluents of wastewater treatment plants (WWTPs) and in gravel pits; all the studied compartments show a high biological activity;
- The biodegradable fraction of DOC seems surprisingly high in the groundwater of La Bassée, but also high in the effluents of WWTPs, as expected.

Table des matières

1	La zone d'étude	11
1.1	La plaine alluviale de la Bassée	12
1.2	Le bassin de l'Orgeval	13
1.3	L'axe Seine	14
2	Méthodes	15
2.1	Les campagnes d'échantillonnage	15
2.2	Prélèvement et analyse des échantillons d'eau	15
3	Description de la base de données	19
4	Caractérisation générale de la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine	20
4.1	Comparaison des résultats par site et par type d'eau	20
4.2	ACP réalisée sur les échantillons d'eau naturelle et de STEU	23

Introduction

Entre 2 et 5 Pg de carbone (C) transitent chaque année par les rivières du monde entier (Battin et al., 2023; Cole et al., 2007; Drake et al., 2018; Raymond et al., 2013). Ce C provient des sols, de l'altération des roches et de la matière organique (MO) de la végétation terrestre, riveraine ou aquatique qui capte le CO₂ atmosphérique. Selon le concept de "tuyau actif" (Cole et al., 2007), seulement 0,9 PgC de ce C atteint l'océan, car l'hydrosphère continentale a comme triple propriété d'émettre du CO₂ et du CH₄ dans l'atmosphère, de

stocker le C sédimentaire et d'exporter vers l'océan les bicarbonates produits par l'altération des roches et le C organique lentement biodégradable. Cette nouvelle conceptualisation du cycle continental du carbone marque une étape cruciale dans l'étude de nouvelles stratégies d'atténuation du changement climatique à l'échelle du paysage (Battin et al., 2009).

Les émissions de CO₂ des petits cours d'eau sont principalement dues à la respiration des sols environnants, associée au drainage des eaux souterraines fortement chargées en gaz dissous (Deirmendjian and Abril, 2018; Hotchkiss et al., 2015), tandis que lorsque les cours d'eau s'élargissent, la contribution de la respiration aquatique devient majoritaire (Hotchkiss et al., 2015). Il apparaît en outre que les systèmes fluvio-estuariens sont en fait beaucoup plus auto-alimentés en carbone atmosphérique par les processus de photosynthèse et d'échange air-eau que ne le prévoit le concept de « tuyau actif », qui ne s'appuie que sur les processus internes au cours d'eau (Abril and Borges, 2019). Les grands axes des systèmes fluviaux sous un climat tempéré semblent être sursaturés en CO₂, avec un impact important des effluents des stations d'épuration sur les cours d'eau (Marescaux et al., 2018, 2020). Les principaux facteurs de contrôle de cette sursaturation semblent être le régime hydrologique, la température des cours d'eau et les pressions anthropiques, qui sont tous susceptibles de changer à l'avenir (Marescaux et al., 2018). En ce qui concerne le CH₄, les émissions provenant des eaux continentales, des rivières, des lacs, des réservoirs, sans inclure les zones humides, ont également été revues à la hausse car elles réduisent le puits de CO₂ continental de 25 % à l'échelle mondiale (Bastviken et al., 2011). Si l'on ajoute les zones humides, les estuaires, les mangroves et le plateau continental, les surfaces aquatiques représentent la moitié des émissions mondiales de CH₄ (Rosentreter et al., 2021).

Les changements globaux n'entraînent pas seulement des modifications de la quantité absolue de carbone sous forme de gaz à effet de serre (GES : CO₂ et CH₄), mais affectent également le carbone inorganique et organique dissous et particulaire. En ce qui concerne le carbone organique, la composition chimique est également modifiée par les processus biogéochimiques qui la régissent ainsi que l'activité bactérienne. En retour, ces changements dans la composition du carbone organique influencent également l'activité hétérotrophe, la libération de CO₂, la biogéochimie des nutriments et des polluants, et la formation de sous-produits de désinfection (Zhuang and Yang, 2018).

La connaissance de la matière organique et de sa chimiodiversité est donc nécessaire pour les études sur le cycle du carbone, et en particulier pour comprendre son origine, ses transformations et processus de transfert, et donc le métabolisme fluvial dans sa globalité. Comprendre ces dynamiques du carbone est indispensable pour la modélisation de la qualité de l'eau le long du continuum aquatique des cours d'eau incluant d'autres compartiments, tels que les lacs, les zones humides et les interfaces nappe-rivières. C'est ainsi qu'au cours de la phase 8 du PIREN-Seine, des campagnes de prélèvements ont été réalisées pour caractériser le carbone et la matière organique dans les différents compartiments de l'hydrosystème Seine, fortement impacté par l'activité humaine (agriculture, rejets d'eaux usées traitées, etc.). Les échantillons collectés représentent des types d'eau différents (eaux de surface, eaux souterraines et rejets des stations de traitement des eaux usées, STEU) et des sites avec des occupations du sol variées (agricole et urbaine). Ce travail multi-équipes et multidisciplinaire sera utile pour contribuer à répondre à de nombreuses questions scientifiques telles que :

- Comment relier la qualité de la matière organique mesurée en spectrofluorescence 3D, à la matière organique biodégradable telle qu'elle est conceptualisée dans le modèle biogéochimique RIVE du PIREN-Seine (Wang et al., 2023) ?
- La qualité de la matière organique des effluents traités est-elle similaire à sa définition des années 1990-2000, avant les modifications profondes des traitements en station d'épuration ?
- Quelle est l'origine et comment s'effectue la circulation de la matière organique aux interfaces nappe-rivières ?

Avant de répondre à des questions intégrées, mais spécifiques, de fonctionnement biogéochimique, l'objectif de ce chapitre est de rassembler toutes les données dans un jeu complet à l'échelle du bassin fluvial de la Seine, prévu pour une publication *per se*. Ce jeu de données est ici utilisé pour caractériser le carbone et la matière organique dans les différents sites atelier du bassin de la Seine et pour éclairer ses spécificités structurelles dans

chaque compartiment étudié.

1 La zone d'étude

Les données présentées dans cette étude ont été collectées sur différents sites atelier du PIREN-Seine (Figure 1) : la plaine alluviale de la Bassée, le bassin de l'Orgeval et l'axe fluvial de la Seine (avec quelques points d'échantillonnage sur les affluents Marne et Oise). Les effluents traités de certaines stations de traitement des eaux usées (STEU) ont également été échantillonnés. L'ensemble de ces échantillons est représentatif de différents compartiments de l'hydrosystème Seine : eaux souterraines (nappes des alluvions et des berges, de la Brie du Tertiaire, de la Craie du Crétacé supérieur), eaux de surface (rivières, gravières, sources, bras morts, mare, drain agricole) et rejets de STEUs de différentes capacités.

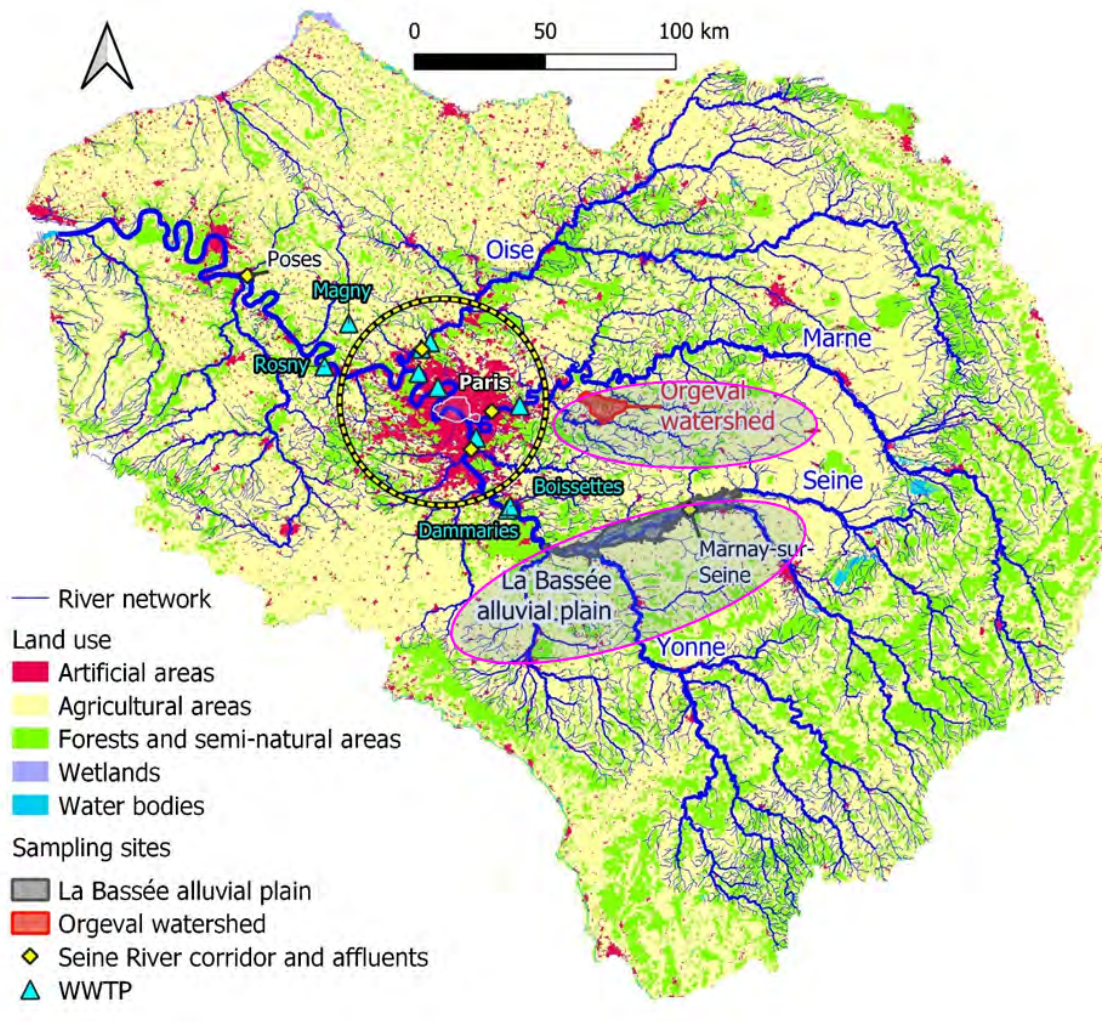


Figure 1. Bassin de la Seine et sites d'échantillonnage considérés dans cette étude : plaine alluviale de la Bassée (en gris, cf. Figure 2), bassin de l'Orgeval (en rouge, cf. Figure 3), axe fluvial de la Seine (points jaunes) et stations d'épurations (triangles bleu clair). La zone dans le cercle noir et jaune est agrandie dans la Figure 4. Le réseau hydrographique est représenté avec une ligne d'épaisseur croissante selon l'ordre de Strahler.

1.1 La plaine alluviale de la Bassée

La Bassée est un secteur de la plaine alluviale de la Seine en amont de Paris, située entre les confluences Seine-Aube et Seine-Yonne (Figure 2). Elle s'étend sur une longueur de 60 km et une largeur de 8 km environ, pour une surface de 320 km². La carte géologique de cette région montre que le substrat de la plaine alluviale est constitué par la craie du Crétacé supérieur. La Bassée est un territoire à forts enjeux politiques, économiques et environnementaux. Il s'agit en effet d'une zone humide d'importance nationale pour sa biodiversité remarquable, et elle représente une source d'eau potable importante pour la région parisienne. Plusieurs intérêts économiques y coexistent : une centrale nucléaire, un chenal de navigation, de nombreuses installations d'extraction de granulats et des projets d'aménagement tels que la construction de casiers écrêteurs de crue. Pour toutes ces raisons, la Bassée est un site atelier du PIREN-Seine depuis une trentaine d'années. De nombreuses études ont été réalisées dans des domaines disciplinaires variés tels que la géologie, l'hydro(géo)logie, la géographie, la géochimie, la géohistoire (Flipo et al., 2021).

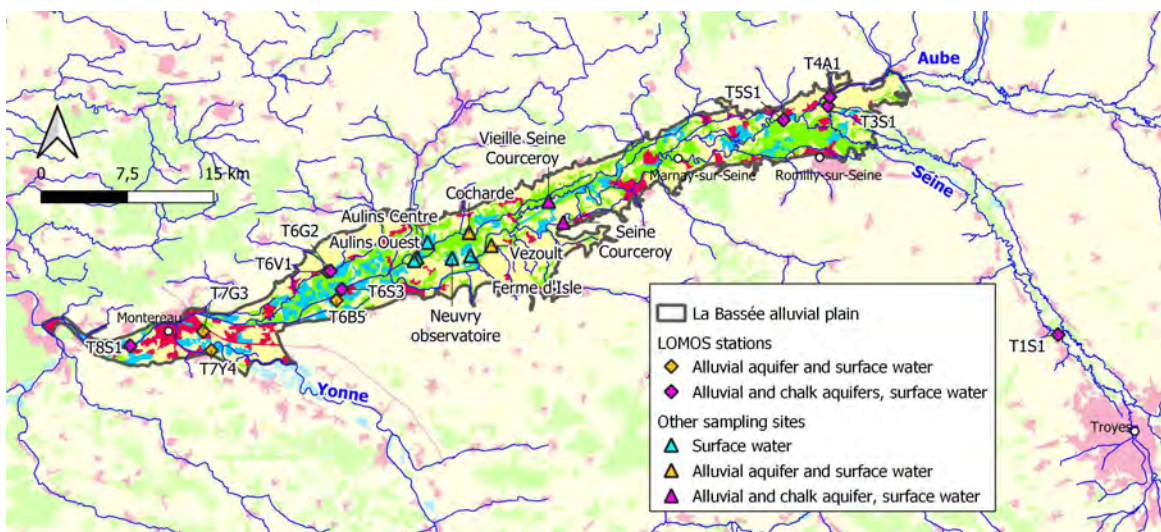


Figure 2. Sites échantillonnés lors des campagnes réalisées sur la plaine alluviale de la Bassée (octobre 2020 ; mars et septembre 2021 ; mars et septembre 2022).

Onze stations MOLONARI (MONitoring LOCAL des échanges NAppe-Rivière, Figure 2) ont été installées en 2015 dans la plaine alluviale de la Bassée (Mouhri et al., 2013) avec l'objectif d'évaluer les échanges entre les eaux de surface et les eaux souterraines. Ces stations sont constituées par un ou deux piézomètres et par un dispositif dans l'eau de surface. L'ensemble de ces dispositifs permet de mesurer en continu la pression et la température dans la rivière, dans sa nappe alluviale d'accompagnement et – pour certains sites – également dans la nappe de la craie sous-jacente (Baratelli et al., 2021). Parmi ces stations, quatre se trouvent sur la Seine (T3S1, T5S1, T6S3, T8S1), une sur l'Aube en amont de la confluence avec la Seine (T4A1), une sur l'Yonne en amont de la confluence avec la Seine (T7Y4), deux sur des gravières (T6G2, T7G3), une sur la Vieille Seine (T6V1) et une sur un bras mort de la Seine (T6B5). Une station (T1S1) a été installée sur la Seine en amont de la Bassée, près de la ville de Troyes.

Lors des campagnes de terrain réalisées pendant la phase 8, des échantillons d'eau de surface et souterraine ont été prélevés à chaque station MOLONARI. D'autres sites ont également été échantillonnés pour enrichir le jeu de données avec des types d'eau et des sites différents (Figure 2) :

- Cocharde : gravière et piézomètre dans les alluvions (Pz69a) ;
- Vezoult : deux bras morts (Vezoult amont, Vezoult aval), gravière et piézomètre dans les alluvions (Pz82a) ;
- gravière de la Haye ;
- gravières en exploitation en cours ou récente (Aulins Centre et Ouest, Ferme d'Isle et Neuville Observa-)

toire). Ces sites sont décrits en détail par [Guillon et al. \(2021\)](#).

- ouvrages du réseau de suivi VNF : ces ouvrages sont situés dans la zone centrale de la Bassée (entre Nogent-sur-Seine et Bray-sur-Seine), qui n'est pas couverte par le réseau des stations MOLONARI. L'échantillonnage de ces points permet donc d'augmenter la densité de données dans ce secteur de la plaine. Dans cette étude, les ouvrages suivants ont été échantillonnés :
 - un triplet constitué d'une station hydrométrique sur la Seine, d'un piézomètre dans les alluvions et d'un piézomètre dans la craie (H08, Pz31a, Pz15c), indiqué comme « Seine Courceroy » ;
 - un quintuplet constitué d'une station hydrométrique sur la Vieille Seine, de trois piézomètres dans les alluvions et d'un piézomètre dans la craie (H19, Pz28a, Pz29a, Pz30a, Pz14c), indiqué comme « Vieille Seine Courceroy ».

1.2 Le bassin de l'Orgeval

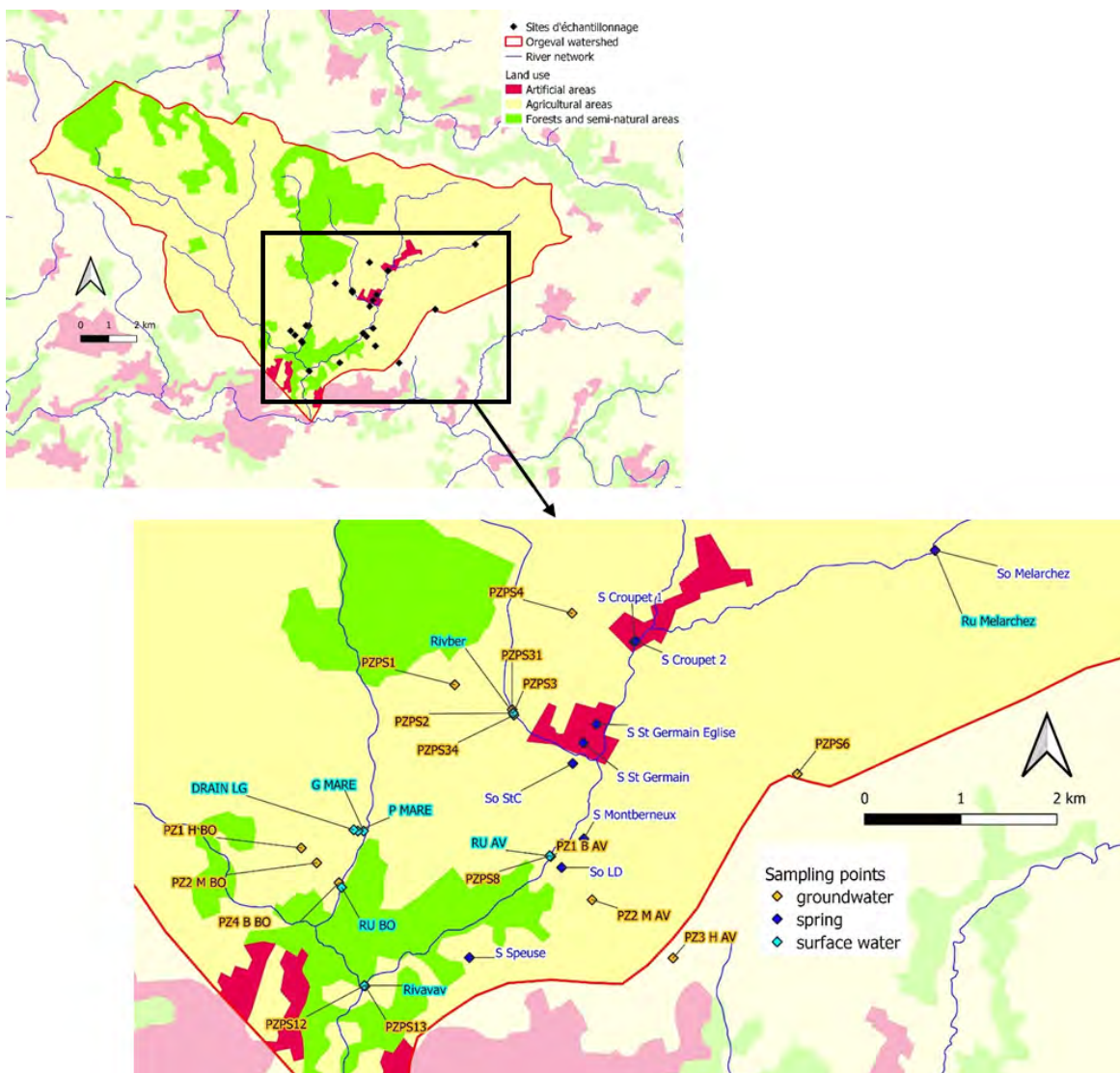


Figure 3. Sites échantillonnés lors des campagnes réalisées sur le bassin de l'Orgeval (octobre 2020, avril, juillet et octobre 2021).

Le bassin de l'Orgeval (Seine-et-Marne) est un bassin expérimental depuis 60 ans (cf. observatoire ORACLE, <https://gisoracle.inrae.fr/>), qui a d'abord été étudié pour le drainage agricole ([Arlot, 1999](#)) et pour son agriculture

intensive, représentative de celle du bassin de la Seine, ainsi que pour son système hydro-agro-alimentaire et les pollutions environnementales associées (Benoit et al., 2016; Garnier et al., 2022, 2016, 2014).

Les stations échantillonnées sont également destinées à comprendre les interactions entre les eaux souterraines (via des piézomètres de plateau et de berges ainsi que les eaux souterraines des sources) et les eaux de surface (rivières et bassins de drainage) (Figure 3). Un collecteur de drains agricoles et ses mares de drainage ont aussi été étudiés. Le collecteur draine une surface de 35 ha dans le bassin de l’Orgeval.

1.3 L’axe Seine

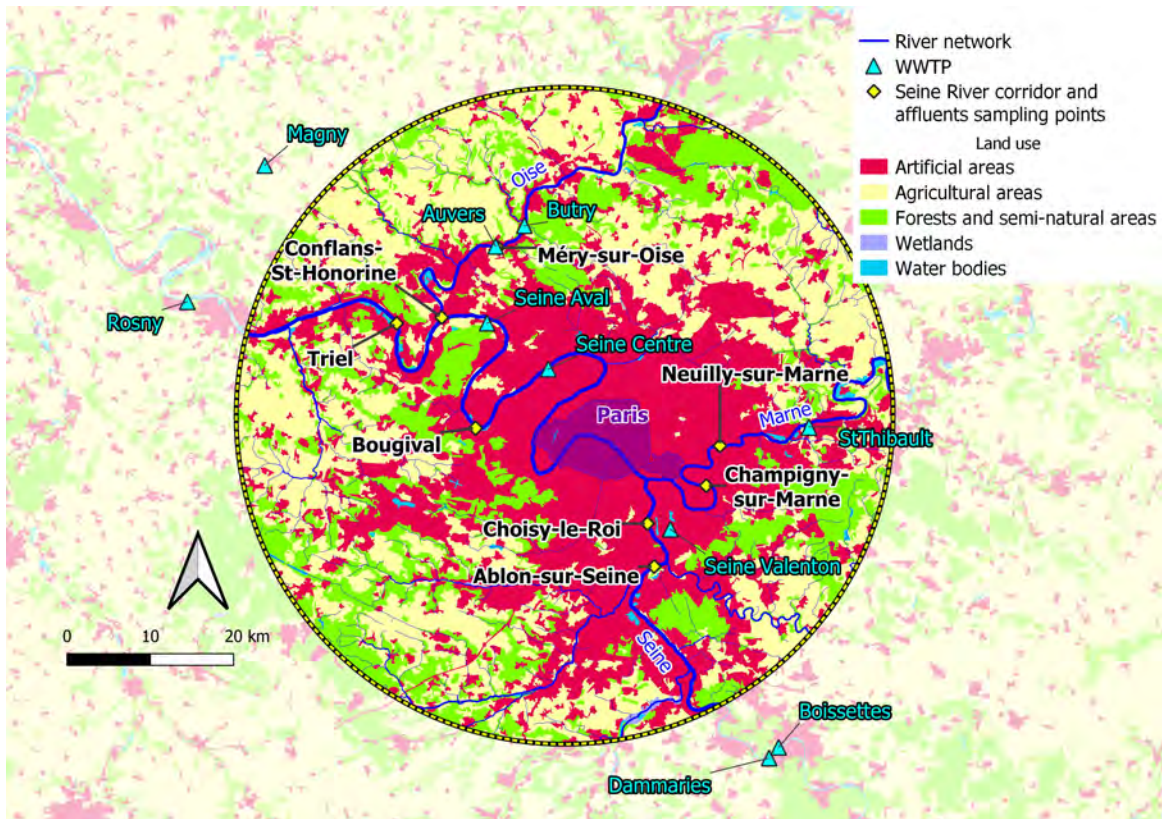


Figure 4. Sites échantillonnés lors des campagnes réalisées sur l’axe Seine pendant la phase 8 : zoom sur la zone autour de Paris.

1.3.1 Eaux naturelles

Les sites d’échantillonnage sont situés le long de l’axe de la Seine et sont représentatifs des différents niveaux d’urbanisation et de pression anthropique sur l’environnement (Figure 4). Ainsi, Marnay-sur-Seine est situé à environ 200 km en amont de Paris, dans la plaine alluviale de la Bassée, tandis que Bougival et Triel sont situés dans des zones urbaines : Bougival se trouve juste en aval de Paris et de la station d’épuration Seine-Centre, tandis que Triel est situé en aval de l’agglomération parisienne, de la confluence avec l’Oise et de la station d’épuration Seine-Aval. Le site le plus en aval considéré dans cette étude est Poses, situé à l’entrée de l’estuaire de la Seine, dans une zone à dominante agricole. Des échantillons ont également été collectés à Choisy-le-Roi et Ablon-sur-Seine, en amont des rejets de la STEU Seine Valenton. Les affluents Marne et Oise ont été échantillonnés à Neuilly-sur-Marne (en amont des rejets de la STEU Marne Aval) et Méry-sur-Oise respectivement.

1.3.2 Rejets des stations de traitement des eaux usées

Des stations de traitement des eaux usées de différentes capacités ont été échantillonnées en Île-de-France (Figure 4) pour caractériser la qualité de leurs eaux traitées en termes de matière organique. Sept STEUs de relativement faible capacité ont été sélectionnées : Boissette, Dammaries, Saint-Thibault, Butry, Auvers, Magny-en-Vexin, Rosny. Trois STEUs de grande capacité, gérées par le SIAAP, ont été échantillonnées : Seine Centre, Seine Valenton, Seine Aval.

2 Méthodes

2.1 Les campagnes d'échantillonnage

Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été réalisées pendant la phase 8 sur les trois sites atelier :

- Bassée :
 - 3 campagnes complètes (octobre 2020, mars 2021, septembre 2021)
 - 2 campagnes focalisées sur les gravières (mars et septembre 2022)
- Orgeval :
 - 4 campagnes complètes (octobre 2020, avril 2021, juillet 2021, octobre 2021)
- Axe Seine :
 - 5 campagnes sur les sites Marnay-Bougival-Triél-Poses (novembre et décembre 2020, mars 2021, novembre et décembre 2021)
 - 4 prélèvements à Choisy-le-Roi, 2 prélèvements à Ablon-sur-Seine, 5 prélèvements à Neuilly-sur-Marne et 2 prélèvements à Méry sur Oise
- STEUs :
 - 7 campagnes STEUs de faible capacité
 - 9 campagnes STEUs SIAAP de grande capacité

Au total, 381 échantillons ont été collectés et analysés (Tableau 1).

Tableau 1. *Échantillons collectés et analysés pour la caractérisation de la matière organique dissoute pendant la phase 8. Classification par site et type d'eau.*

Échantillons collectés et analysés pendant la phase 8 (nombre total : 381)					
Bassée		Orgeval		Axe Seine	
Alluvions	54	Eaux souterraines	62	Rivières	45
Craie	27	Rivières	28	Rejets STEUs	50
Rivières	30	Mare	8		
Bras mort	15	Drain agricole	4		
Gravières	35	Sources	23		
Total	161	Total	125	Total	95

2.2 Prélèvement et analyse des échantillons d'eau

Les prélèvements des eaux de surface (rivières, gravières, bras morts, mare, drain agricole et sources) sont effectués au seau préalablement rincé avec l'eau à échantillonner pour éviter toute pollution extérieure.

Les prélèvements des eaux souterraines ont généralement été effectués avec une canne à prélèvement d'un volume d'un litre, sauf pour certains sites de l'Orgeval où une pompe péristaltique a été utilisée, la canne ne pouvant être utilisée en raison de l'implantation de sondes obstruant l'ouverture du piézomètre. Des tests

comparatifs réalisés sur l’Orgeval permettent l’utilisation de l’un ou l’autre mode de prélèvement (Garnier et al., 2021). Dans tous les cas, on procède d’abord à une mesure de la hauteur d’eau à l’intérieur de l’ouvrage puis à une purge du piézomètre (environ 20 fois le volume d’eau que l’on rejette) et l’on attend la remontée de l’eau dans le piézomètre. L’eau alors échantillonnée (eau de surface ou souterraine) est versée doucement dans divers types de flacons bien rincés avec l’eau du point, et conservée entre 4°C et 10°C jusqu’au traitement.

Les prélèvements dans les sept STEUs de faible capacité ont été effectués par les personnes affectées aux différents sites, qui ont recueilli 2 à 4 L d’eaux traitées mélangées à partir des différents flacons recueillis sur 24 h avec des préleveurs réfrigérés. Elles ont été stockées quelques heures dans un réfrigérateur avant d’être récupérées et conservées à moins de 10°C en glacière jusqu’au traitement au laboratoire (une à deux heures suivant la distance de la STEU). Dans le cas des trois STEUs du SIAAP, les échantillons ont été obtenus avec des prélèvements ponctuels afin de limiter au maximum l’évolution de la MO et de sa partie rapidement biodégradable. Après le prélèvement, la filtration a été effectuée sur place.

2.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les mesures de conductivité, pH, oxygène dissous et température ont été réalisées avec des sondes directement dans le piézomètre, après l’opération de purge, ou dans le seau (pour les eaux de surface et les eaux souterraines prélevées à la pompe). L’analyse de l’alcalinité totale (TA) (mmol L⁻¹) a été réalisée sur 20 mL d’eau filtrée (GF/F : 0,7 μ m) à l’aide d’un titrateur automatique (Titrando 905) utilisant du HCl (acide chlorhydrique, 0,01 M). Les ions majeurs ont été analysés sur ce même filtrat en chromatographie ionique (Metrohm). Ces analyses ont été réalisées au laboratoire METIS.

2.2.2 Carbone organique dissous et sa fraction biodégradable

Les mesures du carbone organique dissous et de sa fraction biodégradable ont été réalisées au laboratoire METIS de Sorbonne Université pour les échantillons de la Bassée, de l’Orgeval et des sept STEUs de faible capacité.

Les échantillons d’eau ont été filtrés, immédiatement après le prélèvement, à travers des filtres en fibre de verre (Whatman, GF/F, 0,7 μ m, 25 mm de diamètre) préalablement calcinés à 450°C pendant 5h.

Chaque filtrat (30 mL) a été versé dans un tube en verre (également calciné), fermé à l’aide d’un bouchon et d’un septum, auquel on a ajouté 100 μ L d’H₂SO₄ à 3 M pour stopper toute réaction avant l’analyse. Le tube a été conservé au réfrigérateur (4°C) et à l’abri de la lumière dès le prélèvement jusqu’à l’analyse du COD. Cette dernière a été réalisée par spectroscopie IR, en utilisant un analyseur Aurore 1030 avec attaque par acide phosphorique, oxydation de la MO par le peroxydisulfate de sodium, et analyse du CO₂ produit par spectrométrie infrarouge.

La biodégradabilité a été estimée par la méthode d’incubation en *batch*. Les échantillons filtrés ont été ré-inoculés avec 1 % d’eau brute en concentration finale et conservés au laboratoire à 21°C, à l’obscurité et sous agitation pendant 45 jours, durée pendant laquelle les bactéries consomment la matière organique en aérobiose (Servais et al., 1999). La fraction biodégradable a ensuite été calculée par différence entre la teneur en COD à la fin de la période d’incubation (T_{45j}) et celle au début (T₀).

Les mesures du COD et du CODB des échantillons des STEUs du SIAAP et des échantillons de rivière prélevés à Choisy-le-Roi, à Ablon-sur-Seine, à Neuilly-sur-Marne et à Méry sur Oise ont été réalisées au LEESU de l’Université Paris-Est Créteil. Le protocole d’analyse est précisé dans le chapitre 3, p. 53.

L’estimation du CODB a été effectuée pour 232 échantillons, ce qui correspond à 61 % de tous les échantillons collectés.

2.2.3 Propriétés optiques de la matière organique dissoute

La teneur en COD comme seule variable ne permet pas de rendre compte du type de MOD présente, de son rôle environnemental et des multiples transformations qu'elle peut subir dans les milieux aquatiques. La caractérisation globale de la MOD a été réalisée par spectroscopie optique, absorbance UV-visible et fluorescence 3D, techniques rapides, semi-quantitatives et non-invasives largement utilisées depuis des décennies (Parlanti et al., 2000; Huguet et al., 2009; Jaffé et al., 2014; Catalán et al., 2021; Minor et al., 2014; Derrien et al., 2019). L'investigation des sources et stades d'évolution/dégradation de la MOD a ainsi été réalisée par l'étude de ses propriétés optiques au laboratoire EPOC (Université de Bordeaux) pour les échantillons Bassée, Orgeval, axe Seine (eaux naturelles et STEUs de faible capacité) et au LEESU pour les échantillons des STEUs du SIAAP. Le protocole d'analyse au laboratoire EPOC est précisé ci-dessous. Le protocole utilisé au LEESU est détaillé dans le chapitre 2 de ce volume.

Absorbance UV-visible de la MOD La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée pour la détermination rapide des propriétés générales de la MOD. Les spectres d'absorbance ont été enregistrés (entre les longueurs d'onde de 200 et 800 nm) à l'aide des spectrophotomètres Jasco V-560 ou Aqualog (HORIBA Jobin-Yvon). Plusieurs indices peuvent être utilisés pour obtenir des informations sur les propriétés de la MOD à partir des spectres d'absorbance (Parlanti et al., 2019). Deux indices ont été analysés : le rapport des pentes spectrales (SR) et le SUVA (Specific UV-Absorbance). SR est calculé comme le rapport de la pente du spectre d'absorbance pour les courtes longueurs d'onde ($S_{275-295nm}$) sur la pente spectrale de plus grandes longueurs d'onde ($S_{350-400nm}$). Le rapport SR est négativement corrélé avec la taille de la MOD : quand SR augmente le poids moléculaire diminue (Helms et al., 2008). L'indice SUVA est quant à lui calculé comme l'absorbance à 254 nm normalisée par la concentration en COD. Le SUVA est corrélé avec le pourcentage d'aromaticité de la MOD en milieu aquatique : quand sa valeur est haute (> 4) la MOD est dite hydrophobe avec un caractère aromatique fort, tandis qu'elle est dite hydrophile pour des valeurs plus faibles (< 3).

Fluorescence 3D de la MOD Les propriétés de fluorescence de la MOD permettent d'obtenir des informations sur sa structure et ses propriétés générales. La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessité de concentration ou d'extraction. La fluorescence tridimensionnelle (ou matrices d'excitation-émission (EEM) de fluorescence) est généralement utilisée pour caractériser la MOD et étudier sa dynamique dans les environnements aquatiques (Carstea et al., 2010; Ejarque et al., 2017; Huguet et al., 2009; Jaffé et al., 2004; Tzortziou et al., 2015). Les spectres EEM mettent en évidence les différents fluorophores constituant la MOD et donnent des informations sur sa source, sa composition chimique, son état de dégradation et sa réactivité (Ejarque et al., 2017; Fellman et al., 2010; McKnight et al., 2001; Parlanti et al., 2000).

Les spectres ont été enregistrés à l'aide du spectrofluorimètre Aqualog d'Horiba Jobin-Yvon. Les données semi-quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité (proportionnelle à la concentration des fluorophores) et la position des maxima de fluorescence qui varient en fonction de la nature et de l'origine des échantillons et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'ils contiennent (type de bande = type de matériel organique fluorescent). Des indices de fluorescence (HIX, BIX et FI) sont déterminés afin de caractériser les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente (Parlanti et al., 2019).

L'indice d'humification HIX (Huguet et al., 2009; Zsolnay et al., 1999) permet d'estimer le degré d'aromaticité et d'humification de la MOD. De fortes valeurs de HIX ($HIX > 12$) indiquent la présence d'un matériel organique dégradé, alors que des valeurs faibles ($HIX < 4$) indiquent une MOD plus récente et moins aromatique. L'indice d'activité biologique (BIX) permet quant à lui d'estimer la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu (Vacher, 2004; Huguet et al., 2009) : des valeurs élevées ($BIX > 0.8$) indiquent une activité biologique forte et donc une origine biologique ou bactérienne aquatique de la MOD. L'indice FI (McKnight et al., 2001) permet d'identifier la contribution relative de MOD terrestre ($FI < 1.3$) ou aquatique/microbienne

(FI > 1.9).

L'ensemble des spectres EEM des échantillons analysés à EPOC 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 six composants (Figure 5), expliquant 99.3 % de la variabilité de l'ensemble du jeu de données (357 échantillons).

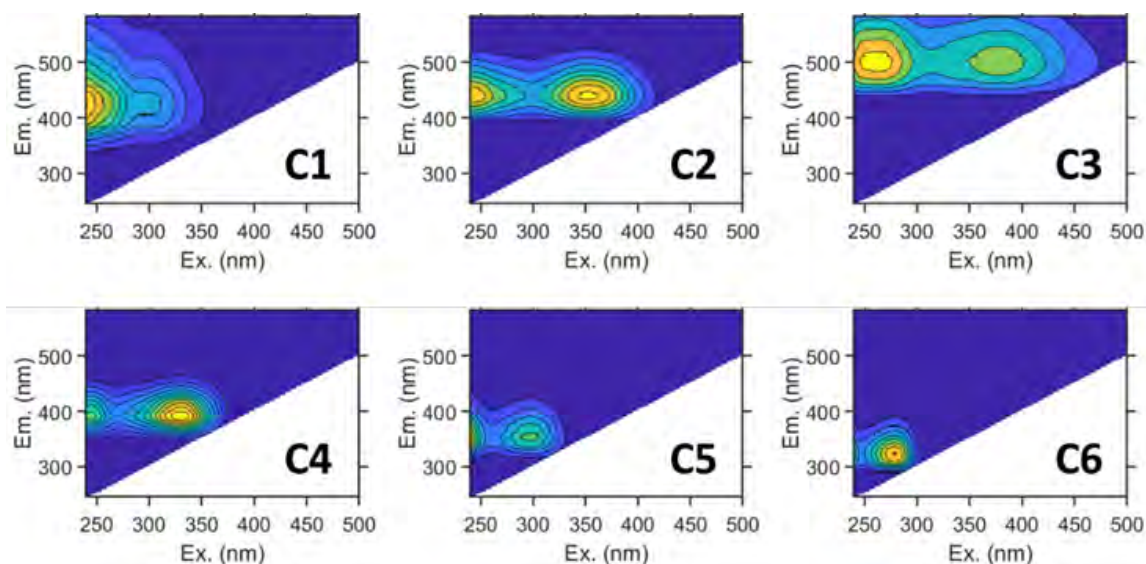


Figure 5. Spectres EEM des six composants déterminés par PARAFAC.

Les composants C1, C2, C3, C4, C5 et C6 ont ensuite été comparés à ceux décrits dans la littérature et à ceux enregistrés dans la base de données OpenFluor (Murphy et al., 2014), ce qui a permis de générer des correspondances (coefficient de corrélation de Tucker > 0,95) avec les spectres précédemment rapportés de 84, 31, 74, 10, 39 et 65 études respectivement (à la date de novembre 2023).

Le composant C1 a été décrit comme de la MOD dérivée d'une source terrestre, sol ou plante, et probablement produite par photodégradation (D'Andrilli et al., 2017; Du et al., 2016; Drozdova et al., 2022; Osburn et al., 2012; Peleato et al., 2017) ou dégradation bactérienne (Williams et al., 2010; Moona et al., 2021) et potentiellement biodisponible (Moona et al., 2021; Peleato et al., 2017).

Les composants C2 et C3 ont été communément décrits dans la littérature comme des composés d'origine terrigène majoritairement couramment trouvés dans les eaux douces et généralement associés à des masses moléculaires élevées, en particulier du matériel aromatique et phénolique (Murphy et al., 2014; Yamashita et al., 2015; Yang et al., 2019).

Le composant C2 présente un spectre d'émission similaire à un produit de dégradation de la lignine (syringaldéhyde) et a été observé dans des sites forestiers (Murphy et al., 2014; Eder et al., 2022). Il a également été associé à des zones agricoles et des milieux riches en nutriments (Graeber et al., 2012; Yu et al., 2015) ou soumis à des rejets de STEUs (Yu et al., 2015; Batista-Andrade et al., 2023).

Le composant C3 a été attribué à des semi-quinones réduites d'origine terrestre et a été observé en fortes proportions dans des bassins versants agricoles et des zones humides (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. Il a également été rapporté comme produit ou intermédiaire de dégradation photochimique de matière organique terrestre (Eder et al., 2022; Murphy et al., 2014).

Les composants C4 à C6 ont été décrits dans la littérature comme des composés d'origine majoritairement autochtone et liés à l'activité biologique, la croissance et la production microbienne ou algale (Coble, 2007; Meilleur et al., 2023; Parlanti et al., 2000; Wauthy et al., 2018), mais aussi issus de sources anthropiques comme des effluents de stations d'épuration ou des sols recevant des apports importants de nutriments et déchets organiques (Lee et al., 2023; Marcé et al., 2021; Shang et al., 2022).

Le quatrième composant (C4) correspond à un produit de dégradation et/ou reminéralisation microbienne associé à l'activité biologique du milieu (Kim et al., 2020; Marcé et al., 2021; Parlanti et al., 2000).

Une origine microbienne / bactérienne a été proposée dans la littérature pour le composant C5 (Asmala et al., 2018; Graeber et al., 2012; Marcé et al., 2021) qui a été décrit comme du matériel de type protéique (Catalá et al., 2015; Dall'Osto et al., 2022; Jutaporn et al., 2022).

Le sixième composant (C6) correspond également à du matériel de type protéique; il est lié à l'activité biologique dans le milieu et décrit comme élément majeur de la dégradation de la MOD (Catalán et al., 2021; Meilleur et al., 2023; Parlanti et al., 2000; Wauthy et al., 2018).

3 Description de la base de données

Les résultats des mesures effectuées sur les échantillons d'eau ont été rassemblés dans un jeu de données qui contient les variables suivantes :

- température, conductivité, pH, concentration en oxygène dissous, alcalinité
- concentration en carbone organique dissous (COD) et sa fraction biodégradable (CODB)
- indices d'absorbance UV-visible : SUVA, SR, aromaticité
- paramètres de fluorescence : composants PARAFAC, indices HIX, BIX et FI

La base de données collecte les résultats de toutes les campagnes sur les différents sites atelier, pour un total de 381 échantillons d'eau. Ces échantillons sont classés selon le schéma suivant, afin de permettre aux études futures de se focaliser sur le sous-ensemble souhaité (par exemple : tous les échantillons d'un site atelier, ou tous les échantillons des eaux de surface, etc.).

- Type d'eau :
 - eau de surface
 - eau souterraine
 - rejet de STEU
- Sous-type d'eau :
 - eaux souterraines : aquifère alluvial / colluvion
 - eaux souterraines : aquifère de craie
 - eaux souterraines : aquifère tertiaire (Brie)
 - eau de surface : rivière
 - eaux de surface : gravière
 - eaux de surface : bras mort
 - eau de surface : mare
 - eaux de surface : drain agricole
 - eau de surface : source
 - STEU : type de traitement
- Unité géographique :
 - Bassée
 - Orgeval
 - Axe Seine
- Rivière associée :
 - Seine

- Marne
- Oise
- Aube
- Yonne

4 Caractérisation générale de la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine

La base de données est ici exploitée avec l'objectif de présenter les caractéristiques générales de la matière organique dissoute dans les différents sites atelier du bassin de la Seine.

4.1 Comparaison des résultats par site et par type d'eau

Les eaux de surface sont bien oxygénées (autour de 10 mg/l), alors que les eaux souterraines sont caractérisées par des concentrations plus faibles (1-2.5 mg/l), notamment pour la Bassée, où certains échantillons sont proches de la désoxygénation (Figure 6).

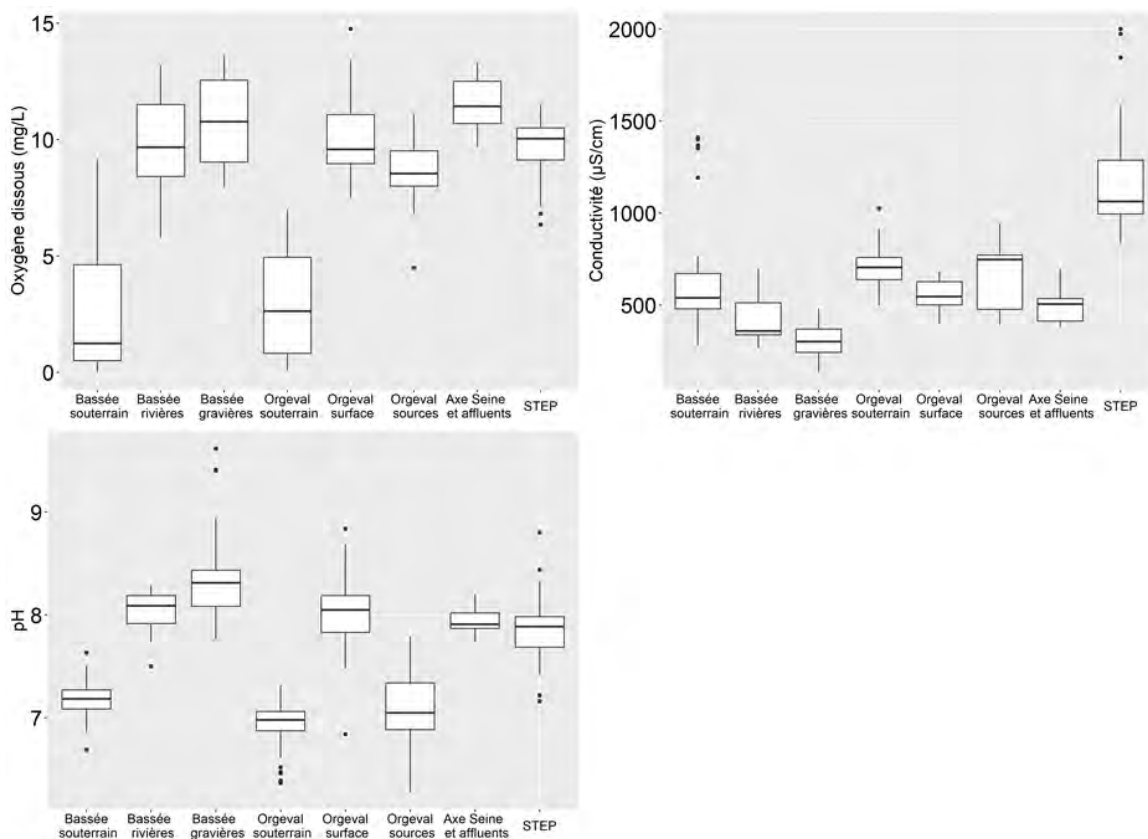


Figure 6. Boîtes à moustaches des principaux paramètres physico-chimiques pour les différents sites et types d'eau.

Les rejets des STEUs présentent une conductivité moyenne de (1183 ± 284) $\mu\text{S/cm}$, valeur nettement plus élevée que pour les eaux naturelles ((554 ± 198) $\mu\text{S/cm}$ en moyenne). La conductivité des eaux souterraines est supérieure à celle des eaux de surface : les valeurs moyennes sont respectivement de (648 ± 187) $\mu\text{S/cm}$ et de (512 ± 145) $\mu\text{S/cm}$ (Figure 6).

Le pH est proche de la neutralité dans les eaux souterraines et dans l'eau des sources et basique dans les eaux de surface (moyenne de 8.1). Des valeurs particulièrement fortes (jusqu'à 9.6) sont observées dans les gravières de la Bassée, en raison de l'activité de production primaire, qui consomme du CO₂ par la photosynthèse (Figure 6).

Concernant le COD, les valeurs les plus élevées sont mesurées dans les rejets de STEUs, où la moyenne est de 8 mgC/L (Figure 7). Dans la Bassée, les valeurs de COD sont plus faibles dans les aquifères (1.8 mgC/L en moyenne) que dans les eaux de surface (2.9 mgC/L en moyenne) et dans les gravières (5.2 mgC/L en moyenne), où la production primaire est source de matière organique. Dans l'Orgeval, les valeurs sont plus similaires entre eaux de surface et eaux souterraines (moyenne de 2.8 mgC/L et 2.3 mgC/L respectivement). En effet, les eaux de surface dans l'Orgeval sont représentées par de petites rivières avec peu de production primaire. De plus, il s'agit d'une région essentiellement agricole avec peu de zones humides et donc peu de sources de matière organique, à la différence de la plaine alluviale de la Bassée. Les rejets domestiques des STEUs sont faibles dans ces territoires peu densément peuplés où les traitements d'effluents sont performants.

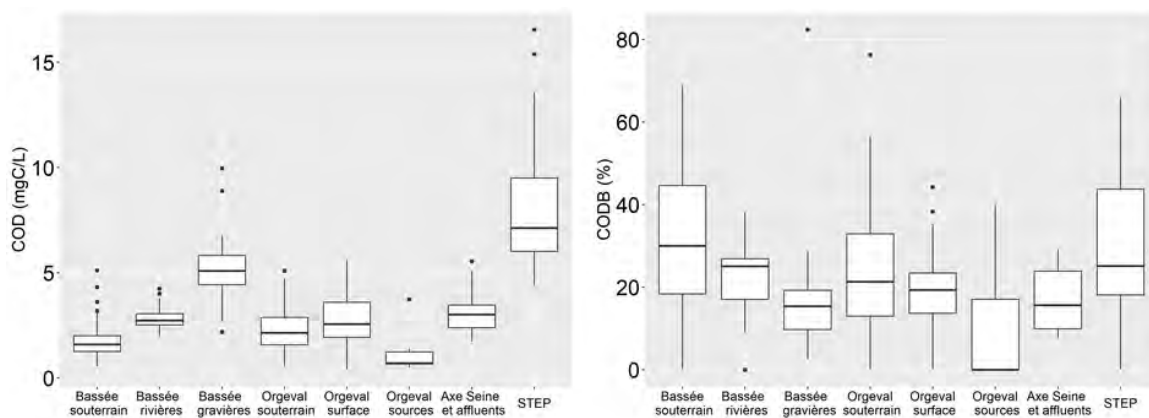


Figure 7. Boîtes à moustaches du COD et du CODB pour les différents sites et types d'eau.

La fraction biodégradable du carbone organique dissous (Figure 7) est généralement plus élevée dans les eaux souterraines de la Bassée (31.7 % en moyenne), mais la variabilité est importante, avec des valeurs comprises entre 0 et 69 %. Cette fraction biodégradable est inférieure dans les eaux de surface (22 % en moyenne) et dans les gravières (18 % en moyenne). Comme pour les valeurs de COD, les fractions biodégradables mesurées dans le bassin de l'Orgeval sont proches entre eaux de surface et eaux souterraines (20 % environ). Le COD des eaux de sources comprend généralement une faible fraction de matière organique biodégradable (8.7 % en moyenne). Dans l'axe Seine et ses affluents, les proportions de CODB sont faibles également, autour de 17 %. Les rejets de STEUs sont caractérisés par une variabilité importante de la fraction biodégradable du COD entre les différents échantillons. Les valeurs varient en effet entre 0 et 66 %, avec une moyenne de 29 %. En termes quantitatifs, les valeurs moyennes des concentrations en carbone organique biodégradable dans les différents compartiments étudiés sont indiquées dans le Tableau 2.

Les valeurs de HIX (Figure 8) se situent pour la plupart entre 3 et 10, ce qui indique un caractère mature/aromatique relativement faible, plus important pour les eaux de l'Orgeval et les eaux de rivières et souterraines de la Bassée (valeurs comprises entre 5 et 10), mais avec une contribution autochtone récente significative, cette dernière étant plus importante (valeurs < 5) pour les gravières de la Bassée et les eaux de l'axe Seine et majoritaire pour les STEUs. Les valeurs de BIX sont très élevées pour tous les sites et tous les types d'eau (Figure 8), ce qui révèle une forte à très forte activité biologique, notamment dans les STEUs, dans les eaux souterraines et gravières de la Bassée et dans les sources de l'Orgeval (valeurs > 0.9). L'indice FI est proche de 1.5 pour la majorité des catégories analysées, avec des valeurs un peu plus élevées pour les STEUs. Cela indique un mélange entre origine terrestre (végétaux supérieurs) et microbienne (activité biologique). Les SUVA sont plutôt faibles dans les nappes et dans les gravières et légèrement plus élevés pour les eaux de

Tableau 2. Valeurs moyennes du COD, du CODB et de leur rapport.

	COD (mgC/L)	CODB (mgC/L)	CODB/COD (%)
Bassée : eaux souterraines	1.77	0.65	32
Bassée : rivières	2.88	0.64	22
Bassée : gravières	5.20	0.98	18
Orgeval : eaux souterraines	2.28	0.53	24
Orgeval : eaux de surface	2.84	0.65	20
Orgeval : sources	1.00	0.20	8.7
Axe Seine et affluents	3.02	0.43	17
STEU _s	7.99	2.63	29

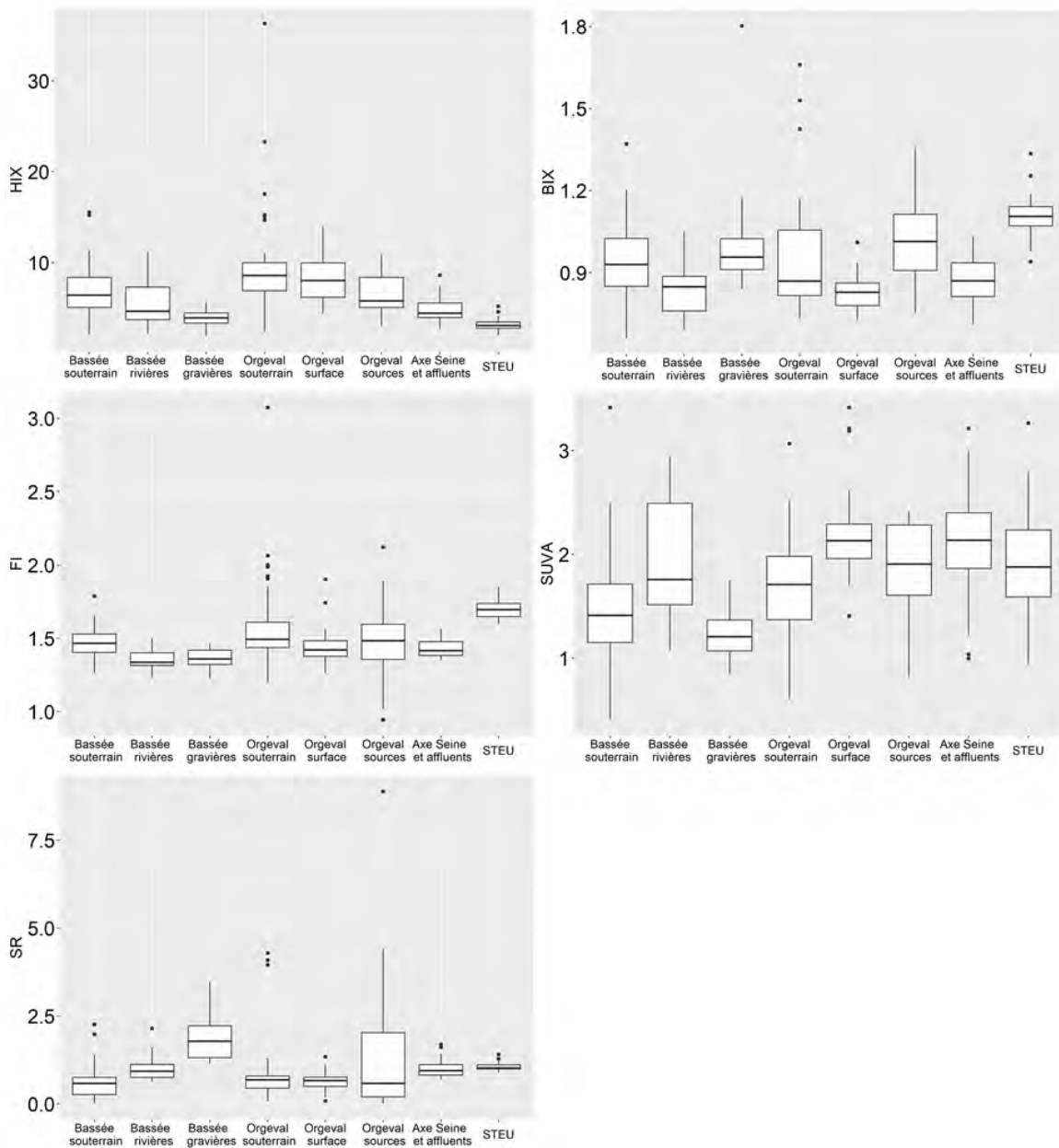


Figure 8. Boîtes à moustaches des principaux indices de qualité de la matière organique dissoute.

rivière, les eaux de source et les rejets des STEUs. Les valeurs sont cependant toujours faibles, inférieures à 3, ce qui indique une matière organique dissoute peu aromatique, plutôt de caractère hydrophile et de faible poids moléculaire. Les plus petites tailles de molécules (plus fortes valeurs de SR) sont notamment observées pour les gravières de la Bassée et les rejets des STEUs.

4.2 ACP réalisée sur les échantillons d'eau naturelle et de STEU

Une première analyse en composantes principales a été réalisée sur les variables mesurées sur les échantillons d'eau naturelle et de STEU (Figure 9). Les variables sélectionnées sont les suivantes : conductivité, pH, oxygène dissous, température, COD, CODB (fraction biodégradable du COD), HIX, BIX, FI, SUVA, SR et fluorescence relative des six composants PARAFAC (exprimée en pourcentage de fluorescence de chacun des composants par rapport à la somme des intensités de fluorescence des six composants pour chaque échantillon). Le nombre d'individus est de 359 (tous les échantillons d'eau naturelle et des STEUs ont été inclus dans l'ACP, à l'exception des neuf échantillons des STEUs du SIAAP et de 13 échantillons de l'axe Seine et de ses affluents, pour lesquels certaines variables n'étaient pas encore disponibles). L'ACP a été réalisée sous R avec le package FactoMineR et FactoExtra. La variabilité expliquée par le premier plan est de 47 % de l'inertie totale du jeu de données. En considérant le troisième axe, la variabilité expliquée atteint 62 %. Dans les graphes des individus (à droite de la Figure 9), il a été choisi de distinguer les échantillons des gravières des autres échantillons d'eau de surface (rivières, bras morts, mares, sources), en raison des processus biogéochimiques particuliers qui y prennent place.

L'axe 1 (27 %) est principalement défini par BIX, COD, C5, C6, oxygène (sens > 0) et par HIX, SUVA, C3, C1 (sens < 0). Cet axe semble donc caractériser la qualité de la matière organique : dans la direction positive, la matière organique est dégradable, avec une forte signature biologique (fortes valeurs de BIX et pourcentages de fluorescence des composés de type protéique C5 et C6), avec des eaux bien oxygénées et plus riches en COD. Dans la direction négative, la matière organique est plus aromatique et hydrophobe (plus fortes valeurs de HIX, SUVA et fluorescence relative de C1 et C3).

L'axe 2 (20 %) est surtout représenté par la conductivité, l'indice FI et les composantes C2 et C4 (sens > 0) et par la température, le pH et les composantes C1 et C6 (sens < 0).

Les échantillons des STEUs sont regroupés dans le premier quadrant du graphe des individus dans le premier plan. Il s'agit donc d'échantillons avec des valeurs élevées de conductivité, riches en COD, avec une MO d'origine plutôt microbienne (FI élevé) et caractéristique d'une forte activité biologique (forts BIX et fluorescence relative de C5).

Les eaux souterraines, les eaux de surface et les gravières sont situées le long d'un gradient qui oppose des eaux souterraines plutôt aromatiques et hydrophobes (plus fortes valeurs de HIX, SUVA et fluorescence relative de C3) à des eaux de gravière bien oxygénées, plutôt basiques, riches en COD et caractérisées par une forte activité biologique (valeurs élevées de BIX et de fluorescence relative des composés de type protéique C5 et surtout C6). Les groupes des eaux de surface et des eaux souterraines s'étirent principalement le long du premier axe, ce qui indique une variabilité du type de matière organique selon les différents sites et saisons.

Le troisième axe explique seulement 14.2 % de la variabilité totale et est défini principalement par les paramètres SUVA, pH, oxygène dissous, COD et fluorescence relative des composants d'origine terrigène majoritaire C2 et C3. Les quatre types d'eau considérés dans le graphe des individus dans le plan 1-3 se situent le long du gradient des variables pH, oxygène dissous et COD, avec des valeurs plus faibles pour les eaux souterraines et progressivement plus élevées pour les eaux de surface, les gravières et les STEUs. Les eaux souterraines, les eaux de surface et les gravières s'étirent entre des échantillons avec une forte activité biologique (plus fortes valeurs de BIX et de la fluorescence relative de C5, notamment pour des eaux souterraines et de gravières) et des échantillons avec une matière organique plutôt d'origine terrestre et hydrophobe (plus fortes valeurs du SUVA et de la fluorescence relative des composants C2 et C3, notamment pour les eaux de surface). De façon

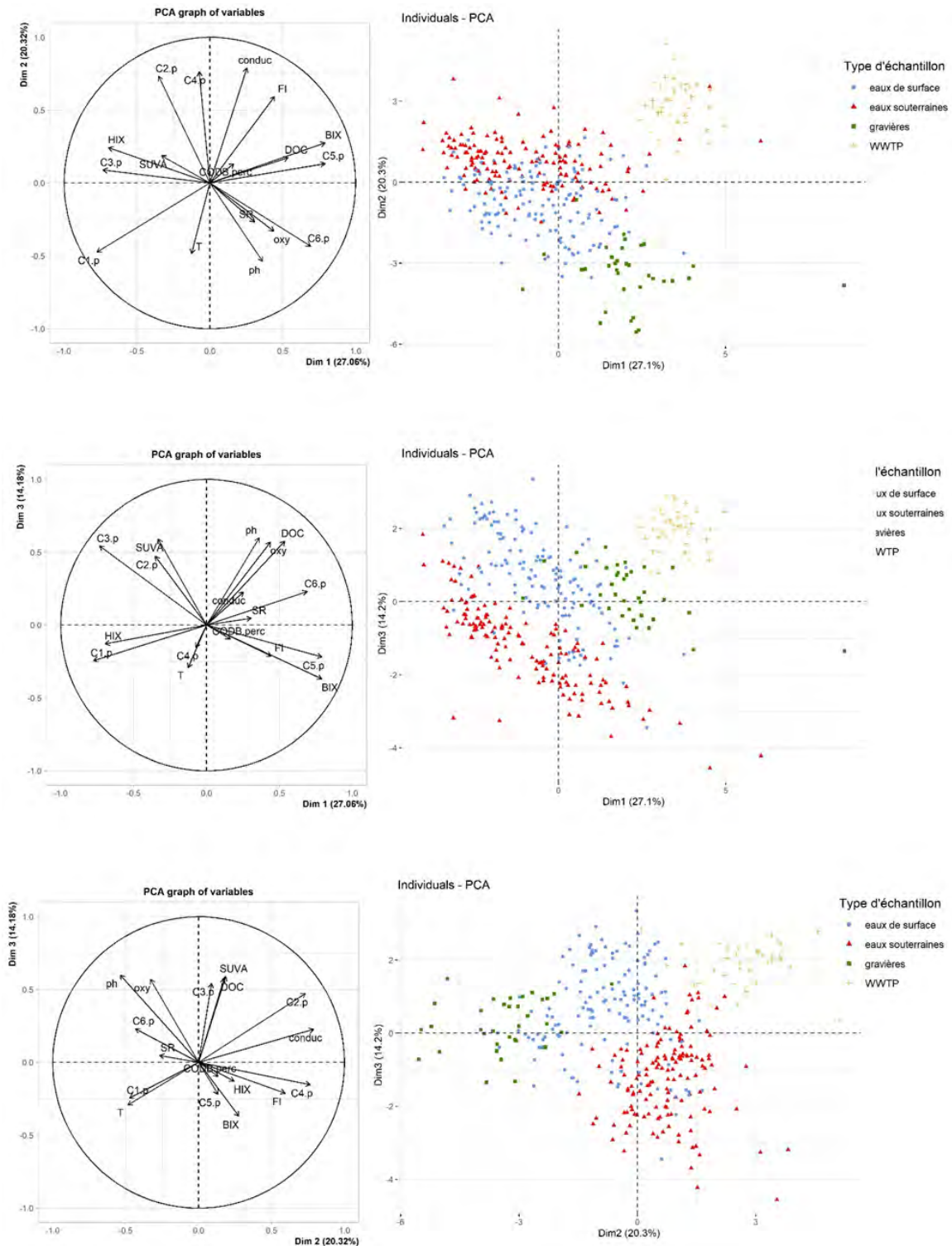


Figure 9. Analyse en composantes principales pour les échantillons d'eau naturelle et de STEU : graphes des variables et graphes des individus pour les trois premières dimensions.

plus marquée que pour les eaux de surface, les échantillons des eaux souterraines sont caractérisés par un gradient entre contributions biologiques (BIX, FI et C5) et terrigènes (SUVA, C2 et C3) mais se différencie des eaux de surface par de plus fortes valeurs de HIX et de la fluorescence relative de C1, indiquant une matière organique terrestre de source différente ou soumise à des processus de transformation différents.

Conclusions

Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été réalisées pendant la phase 8 du PIREN-Seine afin de caractériser la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine. Les échantillons (381 au total) ont été collectés dans différents sites atelier (plaine alluviale de la Bassée, bassin de l'Orgeval, axe fluvial de la Seine et ses affluents) et sont représentatifs d'une grande variété de types d'eau (eaux de surface, eaux souterraines, rejets de STEUs). Pour tous ces échantillons, la matière organique dissoute a été caractérisée tant du point de vue quantitatif (mesure de la concentration en carbone organique dissous) que qualitatif, avec l'analyse des propriétés optiques de la MOD par absorbance UV-visible et fluorescence 3D. La fraction biodégradable du carbone organique dissous a été également estimée par la méthode d'incubation en *batch*.

Les valeurs les plus élevées du COD sont mesurées dans les rejets des STEUs (8 mgC/L en moyenne). Dans la Bassée, les valeurs de COD sont plus faibles dans les aquifères (1.8 mgC/L en moyenne) que dans les eaux de surface (2.9 mgC/L en moyenne) et dans les gravières (5.2 mgC/L en moyenne), où la production primaire est source de matière organique. Dans l'Orgeval, les valeurs sont plus similaires entre eaux de surface et eaux souterraines (moyenne de 2.8 mgC/L et 2.3 mgC/L respectivement). Dans l'axe Seine et ses principaux affluents (Marne et Oise), les valeurs de COD sont de l'ordre de 3mgC/L.

La fraction du carbone organique dissous biodégradable a été mesurée sur 61 % des échantillons. Elle est généralement plus élevée dans les eaux souterraines de la Bassée (31.7 % en moyenne), mais la variabilité est importante. Les valeurs mesurées dans le bassin de l'Orgeval sont proches entre eaux de surface et eaux souterraines (20 % environ). Les valeurs observées dans l'axe Seine sont assez faibles, de l'ordre de 17 %. Les rejets des STEUs sont caractérisés par une variabilité importante de la fraction biodégradable du COD entre les différents échantillons. Les valeurs varient en effet entre 0 et 66 %, avec une moyenne de 28 %.

La matière organique dissoute semble présenter un caractère mature/aromatique plus important pour les eaux de rivières et souterraines, mais avec une contribution autochtone récente significative, ainsi qu'une forte activité biologique pour tous les échantillons, et plus particulièrement dans les eaux de STEUs, dans les eaux souterraines de la Bassée et dans les sources de l'Orgeval. Pour la majorité des catégories analysées, la matière organique est représentée par un mélange entre origines terrestres (sols, végétaux supérieurs) et microbienne / biologique. La matière organique dissoute est relativement peu aromatique, plutôt hydrophile et caractéristique d'une forte activité biologique dans tous les compartiments étudiés.

L'analyse en composantes principales a permis de discriminer les différents types d'eau. Les rejets de STEUs et les eaux des gravières, dans une moindre mesure, sont caractérisés selon l'axe 1 par des eaux bien oxygénées, plus riches en COD et une plus forte signature biologique de la MOD (C5, C6 et BIX). Ces deux types d'eau se différencient en revanche par la conductivité (axe 2) notamment plus élevée dans les rejets de STEUs et plus faible pour les gravières. La MOD des eaux de rivières et souterraines est caractérisée par un gradient entre contributions biologiques et terrestres, avec une signature biologique plus prononcée pour les eaux souterraines et des sources terrigènes ou processus de transformation différents entre les deux types d'eau discriminées le long de l'axe 3.

Ce travail multi-équipes et multidisciplinaire a permis de constituer un jeu de données remarquable destiné à contribuer à répondre à de nombreuses questions scientifiques sur le cycle du carbone dans le bassin de la Seine et utile pour le PEPR (Programmes et équipements prioritaires de recherche) FairCarbon (2023-2027).

Remerciements *Nous remercions vivement les collègues du SIAAP, de Veolia, Suez et SAUR pour avoir organisé les prélèvements des échantillons des STEUs étudiées. Nous remercions Jean-Marie Mouchel et Sophie Guillon pour avoir contribué à l'échantillonnage des sources dans l'Orgeval. Nous sommes également reconnaissants aux agriculteurs du bassin de l'Orgeval qui nous ont donné librement accès à nos stations de prélèvements et aux collègues d'INRAE qui nous ont ouverts les locaux de la station expérimentale de Boissy. Nous remercions les personnes qui nous ont accueillis sur le terrain ou dans leurs locaux pour le traitement*

des échantillons.

Références

- Abril, G. and A. V. Borges (2019). Ideas and perspectives : Carbon leaks from flooded land : Do we need to replumb the inland water active pipe ? *Biogeosciences* 16(3), 769–784.
- Arlot, M.-P. (1999). *Nitrates dans les eaux : Drainage acteur, drainage témoin ? Les enseignements d'une approche hydrologique et hydraulique sur (1) l'influence du drainage agricole sur la contamination diffuse des eaux par les nitrates et (2) sur les possibilités d'utiliser les parcelles drainées pour l'analyse de la dite contamination*. These de doctorat, Paris 6.
- Asmala, E., L. Haraguchi, S. Markager, P. Massicotte, B. Riemann, P. Staehr, and J. Carstensen (2018). Eutrophication leads to accumulation of recalcitrant autochthonous organic matter in coastal environment. *Global Biogeochemical Cycles* 32, 1673–1687.
- Baratelli, F., E. Parlanti, N. Flipo, J. Garnier, S. Guillon, A. Jost, A. Rivière, M. Sourzac, B. Mercier, A. Martinez, R. Nespoulet, D. Eschbach, J.-M. Mouchel, and G. Varrault (2021). Campagnes de prélèvements multi-traceurs pour la caractérisation hydro-biogéochimique de la plaine alluviale de la Bassée.
- Bastviken, D., L. J. Tranvik, J. A. Downing, P. M. Crill, and A. Enrich-Prast (2011, January). Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science (New York, N.Y.)* 331(6013), 50.
- Batista-Andrade, J. A., E. Diaz, D. Iglesias Vega, E. Hain, M. R. Rose, and L. Blaney (2023). Spatiotemporal analysis of fluorescent dissolved organic matter to identify the impacts of failing sewer infrastructure in urban streams. *Water Research* 229, 119521.
- Battin, T. J., R. Lauerwald, E. S. Bernhardt, E. Bertuzzo, L. G. Gener, R. O. Hall, E. R. Hotchkiss, T. Maavara, T. M. Pavelsky, L. Ran, P. Raymond, J. A. Rosentreter, and P. Regnier (2023, January). River ecosystem metabolism and carbon biogeochemistry in a changing world. *Nature* 613(7944), 449–459.
- Battin, T. J., S. Luysaert, L. A. Kaplan, A. K. Aufdenkampe, A. Richter, and L. J. Tranvik (2009, September). The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience* 2(9), 598–600.
- Benoit, M., J. Garnier, N. Beaudoin, and G. Billen (2016, October). A participative network of organic and conventional crop farms in the Seine Basin (France) for evaluating nitrate leaching and yield performance. *Agricultural Systems* 148, 105–113.
- Carstea, E., A. Baker, M. Bieroza, and D. Reynolds (2010). Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Res* 44, 5356–5366.
- Catalá, T., I. Reche, A. Fuentes-Lema, R.-C. C., N.-C. M., O.-R. E.C., M. Álvarez, M. C., S. C.A., and -S. A (2015). Turnover time of fluorescent dissolved organic matter in the dark global ocean. *Nat Commun* 6, 5986.
- Catalán, N., A. Pastor, C. Borrego, J. Casas-Ruiz, J. Hawkes, C. Gutiérrez, D. Schiller, and R. Marcé (2021). The relevance of environment vs. composition on dissolved organic matter degradation in freshwaters. *Limnol Oceanogr* 66, 306–320.
- Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry : the chemistry of ocean color. *Chemical Reviews* 107(2), 402–418. PMID : 17256912.

- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing, J. J. Middelburg, and J. Melack (2007, February). Plumbing the Global Carbon Cycle : Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10(1), 172–185.
- Dall'Osto, M., D. Vaqué, A. Sotomayor-Garcia, M. Cabrera-Brufau, M. Estrada, T. Buchaca, M. Soler, S. Nunes, S. Zeppenfeld, M. Pinxteren, H. Herrmann, H. Wex, M. Rinaldi, M. Paglione, D. Beddows, R. Harrison, and E. Berdalet (2022). Sea Ice Microbiota in the Antarctic Peninsula Modulates Cloud-Relevant Sea Spray Aerosol Production. *Front. Mar. Sci* 9(827061).
- Deirmendjian, L. and G. Abril (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.
- Derrien, M., S. Retelletti Brogi, and R. Gonçalves-Araujo (2019). Characterization of aquatic organic matter : Assessment, perspectives and research priorities. *Water Research* 163, 114908.
- Drake, T. W., P. A. Raymond, and R. G. M. Spencer (2018). Terrestrial carbon inputs to inland waters : A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters* 3(3), 132–142.
- Drozdova, A., I. Krylov, A. Nedospasov, E. Arashkevich, and T. Labutin (2022). Fluorescent signatures of autochthonous dissolved organic matter production in Siberian shelf seas. *Front. Mar. Sci* 9(872557).
- Du, Y., Y. Zhang, F. Chen, Y. Chang, and Z. Liu (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.
- D'Andrilli, J., C. Foreman, M. Sigl, J. Priscu, and J. McConnell (2017). A 21 000-year record of fluorescent organic matter markers in the WAIS Divide ice core. *Clim. Past* 13, 533–544.
- Eder, A., G. Weigelhofer, M. Pucher, A. Tiefenbacher, P. Strauss, M. Brandl, and G. Blöschl (2022). Pathways and composition of dissolved organic carbon in a small agricultural catchment during base flow conditions. *Ecohydrology Hydrobiology* 22(1), 96–112.
- Ejarque, E., A. Freixa, E. Vazquez, A. Guarch, S. Amalfitano, S. Fazi, A. Romaníe, and A. Butturini (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., E. Hood, and R. Spencer (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems : A review. *Limnol. Oceanogr* 55, 2452–2462.
- Flipo, N., P. Labadie, and L. Lestel (Eds.) (2021). *The Seine River Basin*, Volume 90 of *The Handbook of Environmental Chemistry*. Cham : Springer International Publishing.
- Garnier, J., J. Anglade, M. Benoit, G. Billen, T. Puech, A. Ramarson, P. Passy, M. Silvestre, L. Lassaletta, J.-M. Trommenschlager, C. Schott, and G. Tallec (2016, September). Reconnecting crop and cattle farming to reduce nitrogen losses to river water of an intensive agricultural catchment (Seine basin, France) : past, present and future. *Environmental Science & Policy* 63, 76–90.
- Garnier, J., G. Billen, J. Tournebize, P. Barré, B. Mary, and F. Baudin (2022, February). Storage or loss of soil active carbon in cropland soils : The effect of agricultural practices and hydrology. *Geoderma* 407, 115538.
- Garnier, J., G. Billen, G. Vilain, M. Benoit, P. Passy, G. Tallec, J. Tournebize, J. Anglade, C. Billy, B. Mercier, P. Ansart, A. Azougui, M. Sebilo, and C. Kao (2014, November). Curative vs. preventive management of nitrogen transfers in rural areas : Lessons from the case of the Orgeval watershed (Seine River basin, France). *Journal of Environmental Management* 144, 125–134.

- Garnier, J., L. Weidenfeld, G. Billen, A. Martinez, B. Mercier, V. Rocher, and J.-P. Tabuchi (2021). La matière organique dans le continuum terrestre-aquatique du bassin de la Seine.
- Graeber, D., J. Gelbrecht, M. Pusch, C. Anlanger, and D. Schiller (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.
- Guillon, S., D. Eschbach, A. Groleau, F. Baratelli, E. Parlanti, M. Sourzac, J. Garnier, B. Mercier, R. Nespoulet, and L. Lestel (2021). Fonctionnement hydrogéologique et biogéochimique des gravières de la Bassée.
- Helms, J., A. Stubbins, J. Ritchie, E. Minor, D. Kieber, and K. Mopper (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.
- Hotchkiss, E. R., R. O. Hall Jr, R. A. Sponseller, D. Butman, J. Klaminder, H. Laudon, M. Rosvall, and J. Karlsson (2015, September). Sources of and processes controlling CO₂ emissions change with the size of streams and rivers. *Nature Geoscience* 8(9), 696–699.
- Huguet, A., L. Vacher, S. Relexans, S. Saubusse, J.-M. Froidefond, and E. Parlanti (2009). Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Org. Geochem* 40, 706.
- Jaffé, R., J. Boyer, X. Lu, N. Maie, C. Yang, N. Scully, and S. Mock (2004). Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Mar. Chem* 84, 195–210.
- Jaffé, R., K. Cawley, and Y. Yamashita (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*, 27–73.
- Jutaporn, P., N. Muenphukhiaw, P. Phungsai, S. Leungprasert, and C. Musikavong (2022). Characterization of dbp precursor removal by magnetic ion exchange resin using spectroscopy and high-resolution mass spectrometry. *Water Research* 217, 118435.
- Kim, J., Y. Kim, H.-W. Kang, S. Kim, T. Rho, and D.-J. Kang (2020). Tracing water mass fractions in the deep western Indian Ocean using fluorescent dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 218, 103720.
- Lee, E.-J., S.-C. Lee, K. Lee, J.-Y. Cha, Y.-N. Han, S. G. Kim, and N.-H. Oh (2023). Properties of river organic carbon affected by wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 858, 159761.
- Marcé, R., L. Verdura, and N. (2021). Dissolved organic matter spectroscopy reveals a hot spot of organic matter changes at the river–reservoir boundary. *Aquat Sci* 83, 67.
- Marescaux, A., V. Thieu, A. Borges, and J. Garnier (2018). Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted seine river in france. *Scientific Reports* 8(1), 13961.
- Marescaux, A., V. Thieu, and J. Garnier (2018). Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted seine watershed in france. *Science of the Total Environment* 643, 247–259.
- Marescaux, A., V. Thieu, N. Gypens, M. Silvestre, and J. Garnier (2020). Modeling inorganic carbon dynamics in the seine river continuum in france. *Hydrology and Earth System Sciences* 24(5), 2379–2398.
- McKnight, D., E. Boyer, P. Westerhoff, P. Doran, T. Kulbe, and D. Andersen (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr* 46(1), 38–48.

- Meilleur, C., M. Kamula, Z. Kuzyk, and C. Guéguen (2023). Insights into surface circulation and mixing in James Bay and Hudson Bay from dissolved organic matter optical properties. *Journal of Marine Systems* 238, 103841.
- Minor, E., M. Swenson, B. Mattson, and A. Oyler (2014). Structural characterization of dissolved organic matter : A review of current techniques for isolation and analysis. *Environ. Sci. : Processes Impacts* 16, 2064.
- Moona, N., A. Holmes, U. J. Wunsch, T. J. R. Pettersson, and K. R. Murphy (2021). Full-scale manipulation of the empty bed contact time to optimize dissolved organic matter removal by drinking water biofilters. *ACS ES&T Water* 1(5), 1117–1126.
- Mouhri, A., N. Flipo, F. Rejiba, C. de Fouquet, L. Bodet, B. Kurtulus, G. Tallec, V. Durand, A. Jost, P. Ansart, and P. Goblet (2013, November). Designing a multi-scale sampling system of stream–aquifer interfaces in a sedimentary basin. *Journal of Hydrology* 504, 194–206.
- Murphy, K., R. Bro, and C. Stedmon (2014). Chemometric Analysis of Organic Matter Fluorescence. In C. P., B. A., L. J., R. D., and S. R (Eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*, pp. 339–376. New York : Cambridge University Press.
- Murphy, K., C. Stedmon, P. Wenig, and R. Bro (2014). OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658.
- Osburn, C., L. Handsel, M. Mikan, H. Paerl, and M. Montgomery (2012). Fluorescence Tracking of Dissolved and Particulate Organic Matter Quality in a River-Dominated Estuary. *Environ. Sci. Technol* 46, 8628–8636.
- Parlanti, E., M. Sourzac, F. Baratelli, G. Varrault, and N. Flipo (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. In *Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine*, Volume 5.
- Parlanti, E., K. Worz, L. Geoffroy, and M. Lamotte (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.
- Peleato, N. M., B. S. Sidhu, R. L. Legge, and R. C. Andrews (2017). Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy. *Chemosphere* 172, 225–233.
- Raymond, P. A., J. Hartmann, R. Lauerwald, S. Sobek, C. McDonald, M. Hoover, D. Butman, R. Striegl, E. Mayorga, C. Humborg, P. Kortelainen, H. Dürr, M. Meybeck, P. Ciais, and P. Guth (2013, November). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 503(7476), 355–359.
- Rosentreter, J. A., A. V. Borges, B. R. Deemer, M. A. Holgerson, S. Liu, C. Song, J. Melack, P. A. Raymond, C. M. Duarte, G. H. Allen, D. Olefeldt, B. Poulter, T. I. Battin, and B. D. Eyre (2021, April). Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nature Geoscience* 14(4), 225–230. Number : 4 Publisher : Nature Publishing Group.
- Servais, P., J. Garnier, N. Demarteau, N. Brion, and G. Billen (1999, November). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Research* 33(16), 3521–3531.
- Shang, Y., Z. Wen, K. Song, G. Liu, F. Lai, L. Lyu, S. Li, H. Tao, J. Hou, C. Fang, C. He, Q. Shi, and D. He (2022). Natural versus anthropogenic controls on the dissolved organic matter chemistry in lakes across China : Insights from optical and molecular level analyses. *Water Research* 221, 118779.

- Tzortziou, M., C. Zeri, E. Dimitriou, Y. Ding, R. Jaffé, E. Anagnostou, E. Pitta, and A. Mentzafou (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.
- Wang, S., V. Thieu, G. Billen, J. Garnier, M. Silvestre, A. Marescaux, X. Yan, and N. Flipo (2023, August). The community-centered aquatic biogeochemistry model unified RIVE v1.0 : a unified version for water column. *Geoscientific Model Development Discussions*, 1–44. Publisher : Copernicus GmbH.
- Wauthy, M., M. Rautio, K. Christoffersen, L. Forsström, I. Laurion, H. Mariash, S. Peura, and W. Vincent (2018). Increasing dominance of terrigenous organic matter in circumpolar freshwaters due to permafrost thaw. *Limnol Oceanogr Lett* 3, 186–198.
- Williams, C., Y. Yamashita, H. Wilson, R. Jaffé, and M. Xenopoulos (2010). Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnol. Oceanogr* 55, 1159–1171.
- Yamashita, Y., C. Fichot, Y. Shen, R. Jaffé, and R. Benner (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., W. Chen, W.-E. Zhuang, Q. Cheng, W. Li, H. Wang, W. Guo, C.-T. Chen, and M. Liu (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.
- Yu, H., H. Liang, F. Qu, H. Z-S., S. S., C. H., and L. G (2015). Impact of dataset diversity on accuracy and sensitivity of parallel factor analysis model of dissolved organic matter fluorescence excitation-emission matrix. *Sci Rep* 5, 10207.
- Zhuang, W.-E. and L. Yang (2018, February). Impacts of global changes on the biogeochemistry and environmental effects of dissolved organic matter at the land-ocean interface : a review. *Environmental Science and Pollution Research* 25(5), 4165–4173.
- Zsolnay, A., E. Baigar, M. Jimenez, B. Steinweg, and F. Saccomandi (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45–50.

De l'oxygène au carbone organique dissous biodégradable à l'étiage par assimilation de données dans le modèle de simulation de la qualité des eaux PROSE-PA ¹

Masihullah Hasanyar^{1,*}, Nicolas Flipo^{1,*}, Shuaitao Wang², Thomas Romary¹

¹ Centre de Géosciences, Mines Paris – PSL, Fontainebleau

² UMR 7619 METIS, Sorbonne Université, CNRS, EPHE, 75005 Paris, France

* masihullah.hasanyar@minesparis.psl.eu, nicolas.flipo@minesparis.psl.eu

Résumé

L'objectif de ce travail est d'améliorer l'évaluation du métabolisme des rivières en assimilant les données d'oxygène dissous dans le modèle de qualité de l'eau PROSE-PA (Wang, 2019; Wang et al., 2022) à l'aide d'études de cas synthétiques et réelles de la Seine. Il s'appuie sur le travail innovant de Wang et al. (2019), introduisant le premier filtre particulaire dans la modélisation de la qualité de l'eau. L'hypothèse de recherche suppose que les incertitudes sur l'apport en carbone organique des conditions aux limites du modèle provoquent les écarts observés dans les simulations d'oxygène dissous. Cette recherche est menée en quatre étapes.

Dans une première étape, un nouveau schéma est introduit pour la répartition du carbone organique dans PROSE-PA, où cinq nouveaux paramètres, dont un paramètre pour la partie biodégradable du carbone organique dissous, sont proposés pour répartir le carbone organique total en fractions plus petites (entrées du modèle). Ensuite, une étude bibliographique est réalisée pour découvrir les gammes de variation des paramètres proposés dans différentes conditions climatiques, de couverture du sol et hydrologiques. Dans une deuxième étape, une analyse de sensibilité de Sobol, couplée à une méthode de réduction de dimension, est réalisée pour déterminer les paramètres les plus influents affectant l'évolution de l'oxygène dissous à bas débit. Les résultats indiquent que le taux de croissance bactérienne maximum, le rendement de croissance et la biodégradabilité du COD dans les 45 jours dominent la qualité de l'eau dans des conditions de taux de croissance net bactérien élevé (0.05 h^{-1}).

Dans la troisième étape, la capacité du modèle PROSE-PA à retrouver les paramètres du modèle en se basant sur l'assimilation des données d'oxygène est démontrée à l'aide d'un cas synthétique, qui présente la Seine en période d'étiage estival. L'inférence des paramètres dans des conditions environnementales variables nécessite l'utilisation d'au moins deux stations d'assimilation. Le modèle peut également identifier les changements environnementaux. Cette étude marque la première tentative réussie de quantifier l'apport de carbone organique dans un système fluvial, en utilisant un modèle biogéochimique et un cadre bayésien avec une surveillance de l'oxygène dissous à deux stations fluviales.

1. Pour citer cet article : Hasanyar, M., Flipo, N., Wang, S., Romary, T. De l'oxygène au carbone organique dissous biodégradable à l'étiage par assimilation de données dans le modèle de simulation de la qualité des eaux PROSE-PA. Dans Flipo, N. (ed), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 5, 2023, pp. 31-52

Enfin, la performance du modèle PROSE-PA est évaluée dans le cas réel de la Seine, sur une longueur de 220 km, pendant une période de faible débit de l'année 2011. Les résultats révèlent des améliorations dans les simulations de l'oxygène dissous, ainsi que la quantification de l'évolution de la biodégradabilité du carbone organique en période d'étiage estival.

Points clés

- *La fraction de carbone organique dissous biodégradable contrôle la qualité de l'eau en situation de bas débit*
- *PROSE-PA offre des capacités uniques de simulation du métabolisme des rivières*
- *PROSE-PA est capable d'identifier la fraction de carbone organique dissous biodégradable et les propriétés physiologiques des microorganismes sur la base d'observation de l'oxygène dissous*

Abstract

The aim of this work is to improve the assessment of river metabolism by assimilating dissolved oxygen (DO) data into the water quality model ProSE-PA (Wang, 2019; Wang et al., 2022) using synthetic and real case studies of the Seine. It builds on the groundbreaking work of Wang et al. (2019), introducing the first particulate filter in water quality modelling. The research hypothesis assumes that uncertainties in the organic carbon input of model boundary conditions cause the discrepancies which have been observed in the simulation of dissolved oxygen. This research is carried out in four stages.

In a first step, a new scheme is introduced for organic carbon partitioning in ProSE-PA, where five new parameters, including a parameter for the biodegradable part of dissolved organic carbon, are proposed to partition total organic carbon into smaller fractions (model inputs). Next, a literature review is carried out to discover the ranges of variation of the proposed parameters under different climatic, soil cover and hydrological conditions.

In a second step, a Sobol' sensitivity analysis coupled with a dimension reduction method is carried out to determine the most influential parameters affecting dissolved oxygen evolution at low flow rates. Results indicate that maximum bacterial growth rate, growth efficiency and DOC biodegradability within 45 days dominate water quality under conditions of high net bacterial growth rate ($0.05 h^{-1}$).

In the third step, the ability of the ProSE-PA model to provide model parameters based on assimilation of oxygen data is demonstrated using a synthetic case, which presents the Seine during summer low-flow conditions. Parameter inference under variable environmental conditions requires the use of at least two assimilation stations. The model can also identify environmental changes. This study marks the first successful attempt to quantify the input of organic carbon to a river system, using a biogeochemical model and Bayesian framework with dissolved oxygen monitoring at two river stations.

Finally, the performance of the model is evaluated in the real case of the Seine, over a length of 220 km, during a period of low flow in 2011. The results reveal improvements in dissolved oxygen simulations, as well as the quantification of changes in organic carbon biodegradability during summer low-flow periods.

Key points

- Biodegradable dissolved organic carbon fraction controls water quality in low-flow conditions ;
- PROSE-PA offers unique river metabolism simulation capabilities ;
- PROSE-PA is able to identify the fraction of biodegradable dissolved organic carbon and the physiological properties of microorganisms based on dissolved oxygen observations.

Table des matières

1	Modèle conceptuel du carbone organique	36
2	Revue bibliographique des paramètres de répartition du carbone organique	37
3	Analyse de sensibilité pendant une période de faible débit estival	39
3.1	Cas d'une forte croissance nette	40
3.2	Cas d'une faible croissance nette	40
4	Amélioration des simulations d'oxygène par intégration du CODB dans PROSE-PA sous un étude de cas synthétique	41
4.1	Réflexions sur le positionnement des stations d'observation d'oxygène dissous pour l'assimilation de données	41
4.2	Une stratégie à deux stations pour l'inférence du changement de biodégradabilité du carbone organique dissous (CODB)	43
5	Amélioration des simulations d'oxygène dissous dans la Seine grâce à l'inférence de la biodégradabilité du carbone organique dissous	44
5.1	Zone d'étude et période d'étude	45
5.2	Conception de scénarios d'assimilation des données pour tester le rôle du carbone organique dissous biodégradable	46
5.3	Amélioration de la simulation de l'oxygène dissous par assimilation des données avec CODB variable	47

Introduction

La qualité de l'eau est un aspect critique de la santé des rivières qui joue un rôle pivot dans le maintien de divers processus écologiques et le soutien des activités humaines. La qualité de l'eau des rivières revêt tout d'abord une importance écologique, car elle affecte la santé et la survie des organismes aquatiques. Ensuite, les humains dépendent des rivières propres pour l'eau potable, l'irrigation et les activités récréatives. Enfin, la qualité de l'eau des rivières a également des implications économiques, car des industries telles que le tourisme, la pêche, l'agriculture et les loisirs liés à l'eau dépendent fortement des écosystèmes fluviaux propres et sains.

Cependant, les activités anthropiques telles que les pratiques agricoles et les rejets d'eaux usées provenant de sources industrielles et urbaines ont entraîné la dégradation de la qualité de l'eau.

Par conséquent, des programmes de surveillance ont été lancés pour suivre la qualité de l'eau au moyen de différents indicateurs tels que l'oxygène dissous (O_2), les nitrates ou alors le phosphore soluble réactif. Parmi ces indicateurs, l'oxygène dissous a été choisi comme principal indicateur de la qualité de l'eau, car il englobe les différents processus liés aux bactéries, aux producteurs primaires, aux micro-organismes nitrifiants et intègre également les processus physiques tels que la navigation et le vent. C'est pourquoi les problèmes environnementaux tels que l'eutrophisation et d'importants niveaux d'activité des bactéries hétérotrophes, qui surviennent en raison des activités anthropiques, entraînent une diminution de la concentration en O_2 , ce qui entraîne ensuite une hausse de la mortalité des organismes aquatiques ainsi qu'un goût et une odeur indésirables dans la rivière.

Le bassin de la Seine, dont la qualité de l'eau s'est significativement améliorée depuis les années 1980 ([Garnier et al., 2020](#)) est pris comme site pilote de cette étude. Il représente 11,8 % (76 236 km²) du territoire français et accueille 25 % (17 millions) de sa population ([Flipo et al., 2020](#)). Il regroupe également une part importante des activités économiques nationales, à la fois industrielles, agricoles, de transport et de tourisme. Le bassin est soumis à des impacts anthropiques élevés, en particulier dans la région métropolitaine de Paris, où les stations d'épuration des eaux usées (STEP) et les apports pluvieux provenant des déversoirs d'orage imposent une forte charge de matière organique dans la rivière. De plus, l'agriculture, le pâturage des animaux, l'industrie et le développement urbain sont des sources diffuses de pollution des cours d'eau.

Dans les années 1980, l'eutrophisation de la Seine a entraîné une diminution très forte de l'oxygène dissous ([Garnier et al., 2020](#)), aggravant la mortalité des organismes aquatiques et provoquant un goût et une odeur indésirables de la rivière. De plus, l'eutrophisation de l'eau due aux nutriments en excès augmente fortement les coûts de potabilisation de l'eau ([Garnier et al., 2020](#)). Avec la construction de nouvelles stations d'épuration des eaux usées et l'amélioration de la technologie de traitement, des améliorations significatives de la qualité de l'eau de la rivière ont été obtenues. Cependant, plusieurs défis persistent, tels que le manque de dilution suffisante des rejets ponctuels pendant les périodes de faible débit estival, les rejets non traités des STEP pendant les périodes de maintenance, l'eutrophisation dans les zones côtières, les pollutions agricoles diffuses et la contamination des eaux souterraines par les nitrates ([Garnier et al., 2020](#)).

De plus, l'oxygène et la disponibilité de ces données à haute fréquence sont importants, car ils sont utilisés pour évaluer le métabolisme de la rivière en se basant sur les informations en oxygène d'une seule station, telles que développées par [Odum \(1956\)](#). Des études récentes utilisent les données sur l'oxygène pour montrer la relation entre la superficie du bassin versant et l'activité métabolique en aval ([Diamond et al., 2021](#)) et pour étudier le passage des communautés phytoplanctoniques aux communautés de macrophytes ([Diamond et al., 2022](#)). Ceci est en accord avec le concept de "conduit actif" proposé par [Cole et al. \(2007\)](#) et [Battin et al. \(2023\)](#), qui estiment qu'environ 40 % du carbone terrestre est échangé avec l'atmosphère.

Une autre utilisation des données sur l'oxygène réside dans le développement, l'étalonnage et la validation de modèles basés sur des principes physiques. Ces modèles sont au cœur de la gestion de la qualité de l'eau, ce qui permet d'évaluer les effets des rejets anthropiques existants et de prédire l'impact des futures infrastructures (STEP, déversoirs d'orage). Le premier modèle de qualité de l'eau pour simuler l'oxygène a été développé par [Streeter and Phelps \(1925\)](#), en incorporant l'oxygène et la demande biologique en oxygène. Ensuite, [Vannote et al. \(1980\)](#) ont élaboré le concept de continuum fluvial, ce qui a favorisé le développement de modèles centrés sur les communautés de microorganismes, tels que RIVE ([Billen et al., 1994](#)). Finalement, le logiciel de modélisation de la qualité de l'eau ProSe a été créé en 1995 en couplant RIVE avec des équations d'hydrodynamique et de transport ([Even et al., 1998, 2004, 2007](#); [Flipo et al., 2004](#); [Vilmin et al., 2016](#)). De nombreux autres modèles ont été créés, dont le principal problème est qu'ils fournissent une vue statique des communautés bactériennes et phytoplanctoniques des rivières. Cela explique les écarts importants observés dans leurs simulations, alors que des études montrent que ces communautés et d'autres paramètres du modèle

ont tendance à évoluer avec le temps, ce qui signifie qu'une représentation dynamique de ces paramètres est nécessaire.

Ainsi, une solution consisterait à lancer des campagnes expérimentales pour déterminer la variation temporelle des paramètres du modèle, ce qui est une tâche difficile en raison du grand nombre de paramètres impliqués. L'étalonnage pourrait également être une autre méthode mais il peut entraîner une équifinalité². Par conséquent, une stratégie efficace pour obtenir une représentation dynamique des processus hydro-biogéochimiques implique l'application de techniques d'assimilation de données. Ces méthodologies consistent à coupler des modèles basés sur des principes physiques avec des données d'observation à haute fréquence, telles que l'oxygène dissous, pour déduire ou estimer avec précision l'évolution temporelle de ces paramètres du modèle, ce qui permet d'obtenir de meilleurs résultats de simulation.

L'une des techniques d'assimilation les plus connues est la méthode de filtre de Kalman d'ensemble (EnKF, El Serafy et al. (2007)), qui a été d'abord mise en œuvre dans le modèle de qualité de l'eau Delft3D et reste aujourd'hui l'une des méthodes d'assimilation les plus populaires (Beck and Halfon, 1991; Carrassi et al., 2018; Page et al., 2018; Loos et al., 2020; Cho et al., 2020). Ensuite, Babbar-Sebens et al. (2013) ont réalisé la première application d'une méthode variationnelle, 3DVAR, en assimilant des données de température par satellite dans un modèle de qualité de l'eau pour les réservoirs.

Enfin, la première mise en œuvre d'un filtre particulaire a été réalisée dans le modèle PROSE-PA pour la Seine, en assimilant des données d'oxygène dissous à haute fréquence (Wang, 2019; Wang et al., 2019, 2022). Le filtre particulaire est aussi performant que l'EnKF dans les systèmes légèrement non linéaires (par exemple pour modéliser le processus de réaération dans une rivière); il s'est même avéré plus efficace et précis que l'EnKF (Wang et al., 2023) dans les systèmes fortement non linéaires, par exemple dans la modélisation de rivières avec une forte activité des bactéries hétérotrophes. Le filtre particulaire de PROSE-PA a ainsi été en mesure de produire des simulations d'oxygène dissous acceptables et d'identifier les bonnes distributions *a posteriori* des paramètres du modèle. L'EnKF excelle uniquement dans les systèmes linéaires, où les paramètres et les variables d'état suivent une distribution gaussienne (Evensen et al., 2022). L'avantage du filtre particulaire découle du fait qu'il pondère ses membres (particules) en fonction de leurs performances dans la prédiction de la vraie valeur, tandis que l'EnKF suppose une distribution gaussienne uniformément pondérée pour ses membres, ce qui est considéré comme une hypothèse biaisée (Wikle and Berliner, 2007). De plus, il a été constaté que l'EnKF présentait un coût de calcul supérieur de 25 % par rapport au filtre particulaire (Wang et al., 2023).

PROSE-PA améliore significativement le modèle PROSE pour l'estimation du métabolisme de la rivière pendant les périodes de floraison et de débit élevé, et a pu estimer avec précision les paramètres de la production primaire et des processus physiques tels que la navigation. Cependant, il a échoué à représenter le métabolisme de la rivière pendant la période de faible débit en été, où les activités bactériennes hétérotrophes contrôlent la qualité de l'eau (Wang et al., 2022).

La période de faible débit est importante car le manque de dilution rend la rivière plus sensible aux rejets urbains. Plusieurs autres modèles de qualité de l'eau rencontrent également des difficultés similaires en période de débit faible. Comme le profil longitudinal de carbone organique dissous biodégradable (CODB) simulé était bas le long de la plupart des stations pendant la période de faible débit, nous supposons que ces divergences d'oxygène proviennent de l'incertitude concernant le CODB des conditions aux limites du modèle. Cela signifie que si nous disposions d'un paramètre qui aurait pu augmenter la part de CODB des conditions aux limites, cela aurait pu entraîner une nouvelle diminution des niveaux d'oxygène et ainsi fournir une meilleure correspondance entre les observations et les simulations. De plus, en consultant la littérature, nous pouvons constater l'importance du carbone organique dissous (COD) et celle du CODB; par exemple, une augmentation du COD et du CODB est liée au changement des communautés bactériennes (Hullar et al., 2006; Crump et al., 2003) et à l'augmentation

2. L'équifinalité décrit le fait qu'un système d'équations mal contraint présente une infinité de solutions, ce qui engendre une forte incertitude sur la valeur des paramètres contrôlant le fonctionnement du système modélisé par ce jeu d'équations

de la diversification des populations bactériennes (Landa et al., 2013).

L'hypothèse de recherche qui guide ce travail est que les écarts observés dans les niveaux d'oxygène en période d'étiage sont dus à une mauvaise estimation du CODB. Pour tester cette hypothèse, une stratégie scientifique est conçue. Tout d'abord, un modèle conceptuel est créé pour paramétrer la répartition du carbone en ses constituants les plus petits (section 1, p.36). Ensuite, une revue de la littérature est entreprise pour déterminer les gammes de variation de ces paramètres (section 2, p.37). S'ensuit une analyse de sensibilité visant à distinguer les paramètres les plus influents sur l'évolution de l'oxygène dissous (section 3, p.39). Enfin, les paramètres influents sont ajoutés au schéma d'assimilation de ProSE-PA dans le cadre d'une étude de cas synthétique (section 4, p.41) et réelle (section 5, p.44), afin d'observer si nous pouvons identifier les paramètres du modèle par l'assimilation des données d'oxygène et comment cela améliore la simulation du métabolisme de la rivière en période d'étiage.

1 Modèle conceptuel du carbone organique

Un modèle de répartition du carbone organique est proposé (figure 1), composé de cinq paramètres. L'intégration du carbone organique total (COT) et des paramètres de la répartition du carbone constituent une nouveauté ajoutée au modèle C-RIVE de ProSe-PA. En effet, la version précédente de C-RIVE n'incluait aucun paramètre permettant de définir la répartition du carbone organique en leurs fractions correspondantes (voir Fig. 1 pour les définitions).

Le carbone organique total est divisé en formes dissoutes (COD) et particulaires (COP) par le paramètre t . Ensuite, le COD est divisé en fractions biodégradables (CODB) et réfractaires (CODR) par le paramètre b_1 . Grâce au paramètre s_1 , le CODB est à son tour divisé en (i) CODB₁ en tant que substrat limitant (COD rapidement biodégradable en 5 jours) et (ii) CODB₂ (COD lentement biodégradable en 45 jours). Le COP est divisé de manière similaire en ses fractions constitutives en utilisant les paramètres b_2 et s_2 . Dans cette configuration, la seule information requise pour exécuter le logiciel est le COT provenant de données expérimentales. Par conséquent, les cinq paramètres de répartition de la matière organique (t, b_1, b_2, s_1, s_2) nous offrent la possibilité de mener une analyse de sensibilité pour quantifier leur influence sur la concentration en oxygène dissous.

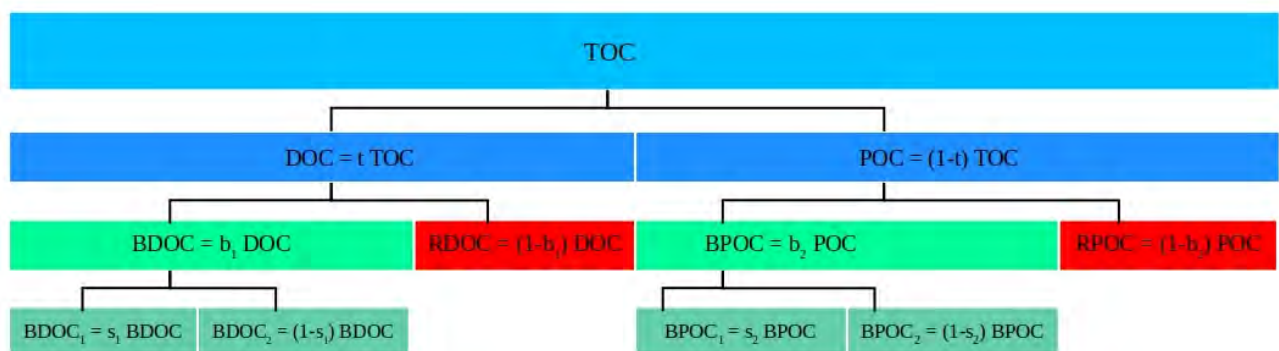


Figure 1. Répartition de la matière organique à partir du COT et des cinq paramètres t, b_1, s_1, b_2, s_2 . COD : carbone organique dissous, COP : carbone organique particulaire, CODB : COD biodégradable, CODR : COD réfractaire, BDOC : COP biodégradable, BPOC : COP réfractaire, BDOC₁ et BDOC₂ : fractions de COD rapidement et lentement biodégradables, BPOC₁ et BPOC₂ : fractions de COP rapidement et lentement biodégradables.

$$t = \frac{COD}{COT}$$

$$b_1 = \frac{CODB}{COD}$$

$$b_2 = \frac{COPB}{COP}$$

$$s_1 = \frac{CODB_1}{CODB}$$

$$s_2 = \frac{COPB_1}{COPB}$$

2 Revue bibliographique des paramètres de répartition du carbone organique

Les paramètres introduits pour la répartition du carbone sont soumis à un examen détaillé de la littérature, comprenant 150 publications.

Tout d’abord, les gammes de variation et les valeurs moyennes des cinq paramètres du modèle de carbone organique, ainsi que du COT et du COD, sont renseignées (Tab. 1). Ces valeurs peuvent être utilisées par les chercheurs en métabolisme des rivières et les modélisateurs de la qualité de l’eau pour avoir une vue d’ensemble de la variation de ces variables à l’échelle mondiale.

Tableau 1. Valeurs moyennes générales et gammes de variation des variables de matière organique

	COD [mgCL ⁻¹]	COT [mgCL ⁻¹]	t [-]	b ₁ [-]	b ₂ [-]	s ₁ [-]	s ₂ [-]
Min.	0.3	0.5	0.08	0.05	0.13	0.3	0.44
Moy.	5.0	9.0	0.57	0.23	0.35	0.59	0.62
Max.	19.3	39.0	0.96	0.54	0.52	0.95	0.95

Ensuite, l’influence des facteurs environnementaux (hydrologie, couverture terrestre et climat) sur la matière organique est étudiée via une analyse factorielle des données mixtes (AFDM) (Pagès, 2014). Cette méthode permet de transformer l’ensemble de données en un nouvel espace, créant ainsi de nouvelles variables synthétiques appelées « dimensions ». Cela permet de mettre en lumière la relation entre les variables de l’ensemble des données (par exemple, les valeurs moyennes ou la couverture terrestre) et de déterminer les catégories importantes, appelées « groupes », qui influencent la variabilité globale de l’ensemble de données.

La couverture terrestre et le climat sont les principaux facteurs qualitatifs qui contribuent à la variance globale du COT (Fig. 2a). Les dimensions 1 et 2 représentent 45 % de la variance totale.

Les groupes ³, indiqués en lettres capitales, sont les zones humides, le climat continental, les terres arides en climat sec, et la forêt en climat tropical (Fig. 2b). Les autres catégories, en particulier celles liées à l’hydrologie, se trouvent très proches de l’origine et ne semblent pas jouer un rôle significatif dans la teneur en carbone.

Après avoir identifié les groupes pour le COT, le COD et les paramètres du modèle de répartition du carbone, le tableau 2 énumère les valeurs moyennes et les gammes de variation des groupes identifiés pour chaque paramètre. À cette fin, les tableaux détaillés des variables de la matière organique sont filtrés pour chaque groupe.

3. Les groupes sont identifiés sur la base de l’analyse des dimensions 1, 2 et 3, qui représentent plus de 60 % de la variance totale. Les catégories sont identifiées dans l’espace des dimensions 1 et 2 (Fig. 2b)

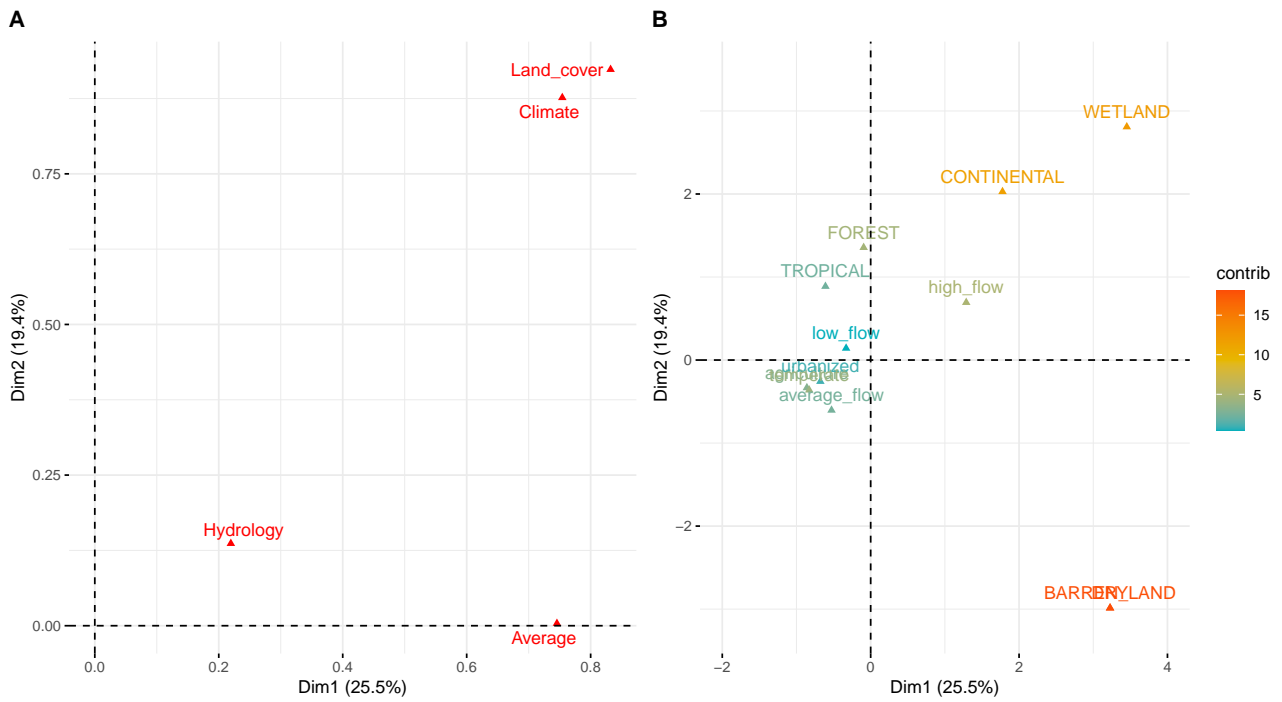


Figure 2. Résultats de l'AFDM pour COT. A) Coordonnées des facteurs dans le nouvel espace (dimensions 1 et 2). B) Représentation graphique des catégories de facteurs qualitatifs sur les dimensions 1 et 2 en fonction de leur contribution (en %) aux axes correspondants. Les catégories affichées en lettres capitales sont les groupes identifiés.

Tableau 2. Valeurs moyennes et gammes de variation des variables de la matière organique pour les groupes identifiés d'occupation du sol, de climat et d'hydrologie

Groupe	COD [mgC L ⁻¹]			COT [mgC L ⁻¹]			t [-] *			b ₁ [-] **		
	min	moy	max	min	moy	max	min	moy	max	min	moy	max
zone humide	7.2	10.5	13.8	16.5	24.5	32.5				0.10	0.14	0.18
prairie	4.3	6.9	9.5				0.59	0.79	0.89			
zone urbanisé										0.23	0.35	0.48
agriculture										0.14	0.21	0.28
forêt										0.11	0.18	0.24
climat polaire	4.3	7.3	10.2				0.60	0.84	0.96			
climat continental				8.1	15.4	22.8				0.15	0.27	0.39
climat tropical										0.07	0.11	0.14
fort débit (hydrologie)										0.07	0.11	0.15
climate sec–terres arides	2.1	3.5	4.9	5.4	17.2	29.1	0.13	0.36	0.59			
climat tropical–forêt	2.4	4.6	6.7	3.0	5.1	8.3	0.31	0.43	0.53			

* t = COD :COT, part de la partie dissoute du COT.

** b₁ = CODB :COD, part de la partie biodégradable du COD.

Les résultats de cette étude contribuent aux recherches menées sur le métabolisme des rivières, car les paramètres du carbone organique présentés contrôlent les flux de carbone dans les systèmes fluviaux. Les chercheurs en métabolisme des rivières et les modélisateurs de la qualité de l'eau peuvent se référer au [tableau 2](#) afin d'obtenir des gammes de variation plus réduites pour leurs paramètres cibles. En cas de chevauchement entre plusieurs groupes, les gammes peuvent être combinées pour obtenir une gamme plus large. Cependant, les gammes de

variation globales présentées dans le **tableau 1** sont proposées pour être utilisées en cas de non-correspondance entre les caractéristiques de la rivière et les groupes identifiés. Si nous comparons ces deux tableaux pour b_1 , la gamme de variation générale est de 0,05 à 0,54, tandis que dans une rivière urbanisée, cette gamme est réduite et varie entre 0,23 et 0,48.

3 Analyse de sensibilité pendant une période de faible débit estival

Dans cette partie, l'influence des paramètres de C-RIVE sur l'évolution de l'oxygène dissous est étudiée. Quatre ensembles de paramètres sont analysés : les paramètres bactériens (par exemple, le taux de croissance et la mortalité des bactéries), les paramètres physiques (par exemple, les constantes de navigation ou de vent), les paramètres de répartition du carbone organique (par exemple, le pourcentage de COD biodégradable) et les paramètres de dégradation du carbone organique (par exemple, la constante de prélèvement de la matière organique rapidement biodégradable).

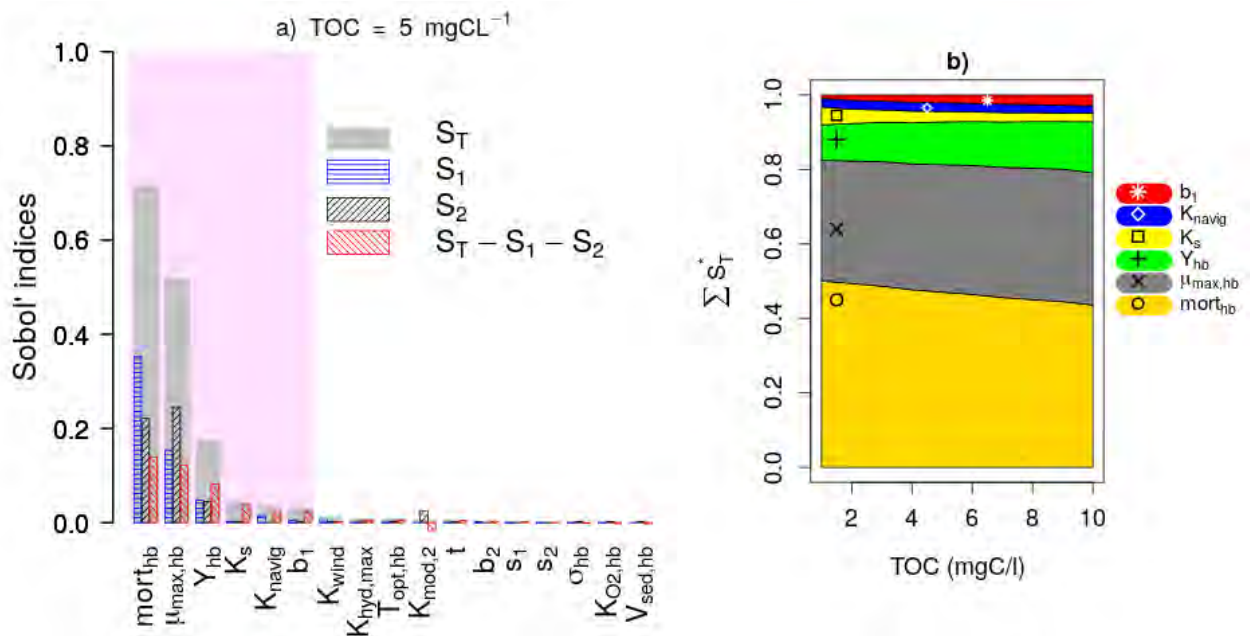


Figure 3. Analyse de sensibilité de Sobol pour tous les paramètres : (a) indices de sensibilité pour COT = 5 mgC.L⁻¹ ; (b) évolution des indices de sensibilité total normalisés des paramètres influents avec le carbone organique total

Les résultats de l'analyse de sensibilité de Sobol pour COT = 5 mgC/l sont montrés sur la **figure 3a**. Ils sont illustrés par un diagramme à barres des indices de sensibilité totale (S_T), de sensibilité de premier ordre (s_1) et de sensibilité de second ordre (s_2) des paramètres.

Les indices de sensibilité d'ordre supérieur sont également calculés en fonction de la différence entre l'indice total et les indices de premier et de deuxième ordre ($S_T - S_1 - S_2$). Les paramètres sont classés en fonction de leur S_T et les paramètres les plus influents sont indiqués par la zone colorée en rose, qui comprend les paramètres constituant 95 % de la variance totale de la sortie du modèle.

La **figure 3b** montre que quelle que soit la concentration de COT, la concentration en oxygène dissous est principalement contrôlée par le taux de mortalité bactérienne ($mort_{hb}$), le taux maximal de croissance bactérienne ($\mu_{max,hb}$) et le rendement de croissance bactérien (Y_{hb}). En augmentant la concentration de COT, on observe une diminution progressive de l'influence de la mortalité, mais une augmentation de l'influence du rendement de croissance.

Le paramètre de la biodégradabilité du COD (b_1) fait également partie des paramètres influents. Étant donné que l'influence des paramètres de mortalité et de croissance contient une partie d'interactions complexes (sensibilité de second ordre s_2), ces dernières ont tendance à masquer l'influence des autres paramètres. Par conséquent, ils sont regroupés sous un nouveau terme appelé taux de croissance net ($NG = \text{croissance} - \text{mortalité}$), et une analyse affinée est réalisée afin d'examiner plus en détail le rôle des autres paramètres dans des conditions de forte et faible croissance nette.

3.1 Cas d'une forte croissance nette

En condition de croissance nette élevée, Y_{hb} et CODB contrôlent la qualité de l'eau en période de faible débit (figure 4a). Cela est dû au fait que la communauté bactérienne consomme, en croissance nette élevée, une grande partie du CODB jusqu'à ce qu'il devienne un facteur limitant pour leur croissance. De plus, de très faibles interactions sont observées entre les paramètres, car la quasi-totalité de leur influence globale provient de leurs effets principaux ($S_T \approx s_1$ pour chaque paramètre), ce qui confirme que les interactions se produisent principalement en présence d'une condition de croissance nette élevée.

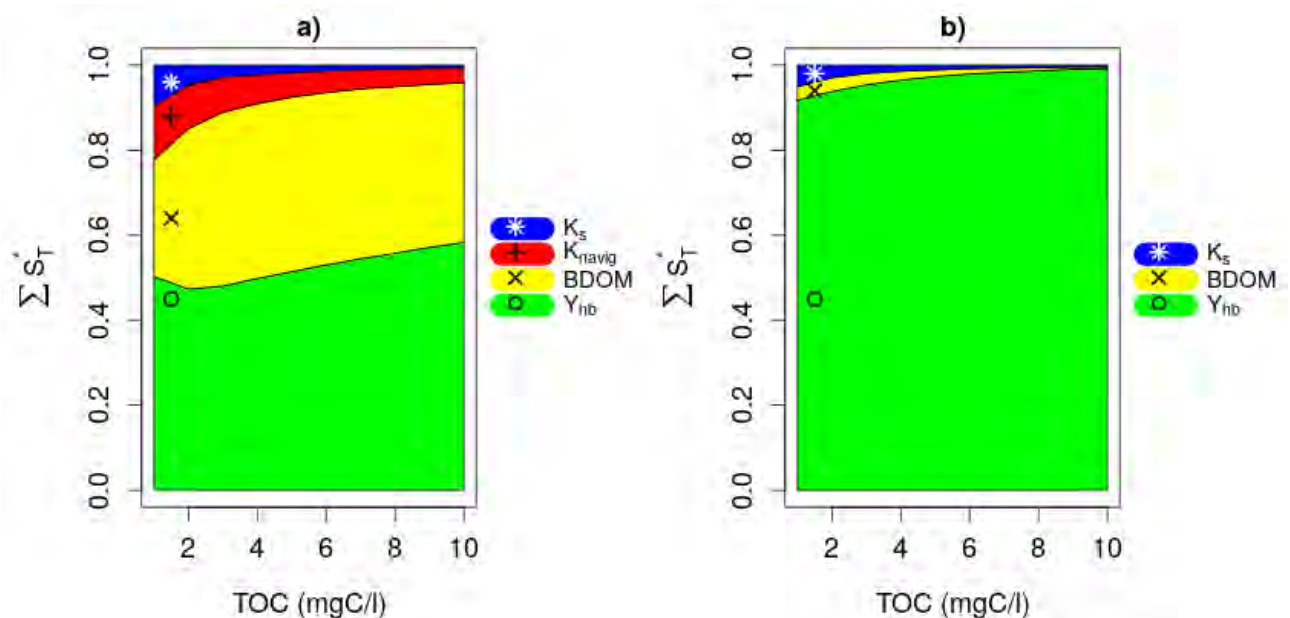


Figure 4. Résultats de l'analyse de sensibilité (a) Cas d'une forte croissance nette ; (b) Cas d'une faible croissance nette

3.2 Cas d'une faible croissance nette

Y_{hb} est l'unique paramètre influent dans des conditions de faible croissance nette, et ce pour toutes les concentrations de COT (figure 4b). En effet, le CODB n'est alors pas un facteur limitant de la croissance bactérienne qui est très faible par construction. Ainsi, seul le rendement de croissance influence la concentration en oxygène.

Le fait que le CODB soit influent pour une communauté bactérienne à forte croissance valide notre hypothèse de recherche selon laquelle les écarts dans les simulations de l'oxygène dissous sont dus à une sous estimation de la quantité de carbone biodégradable en amont du secteur modélisé, comme mis en lumière par Wang et al. (2022), qui avaient déjà ajouté les paramètres bactériens influents tels que les taux de croissance, de mortalité, et le rendement au schéma d'assimilation de ProSe-PA, sans pour autant réduire significativement les écarts

d'estimation de l'oxygène dissous en période d'étiage. En analysant les profils en long du CODB en Seine, les auteurs avaient alors constaté que le CODB présent dans le modèle était intégralement consommé par les bactéries, rendant impossible une augmentation de la respiration bactérienne.

Par conséquent, l'inclusion d'un paramètre b_1 , qui représente la fraction de carbone organique dissous, dans le schéma d'assimilation de PROSE-PA est nécessaire.

4 Amélioration des simulations d'oxygène par intégration du CODB dans PROSE-PA sous un étude de cas synthétique

Le CODB est intégré dans le schéma d'assimilation de PROSE-PA parmi les paramètres assimilables du modèle ($\text{CODB} = b_1 * t * \text{COT}$). L'objectif de cette étude de cas synthétique est de vérifier si le CODB peut être identifié à partir des données de l'oxygène dissous dans différentes conditions environnementales.

4.1 Réflexions sur le positionnement des stations d'observation d'oxygène dissous pour l'assimilation de données

Tout d'abord, nous procédons à la détermination du positionnement idéal pour installer une station d'observation de l'oxygène dissous afin d'être en mesure d'inférer à la fois les paramètres de la physiologie des bactéries (taux de croissance maximal des bactéries et rendement) et la biodégradabilité du carbone organique dissous, par assimilation de ces données.

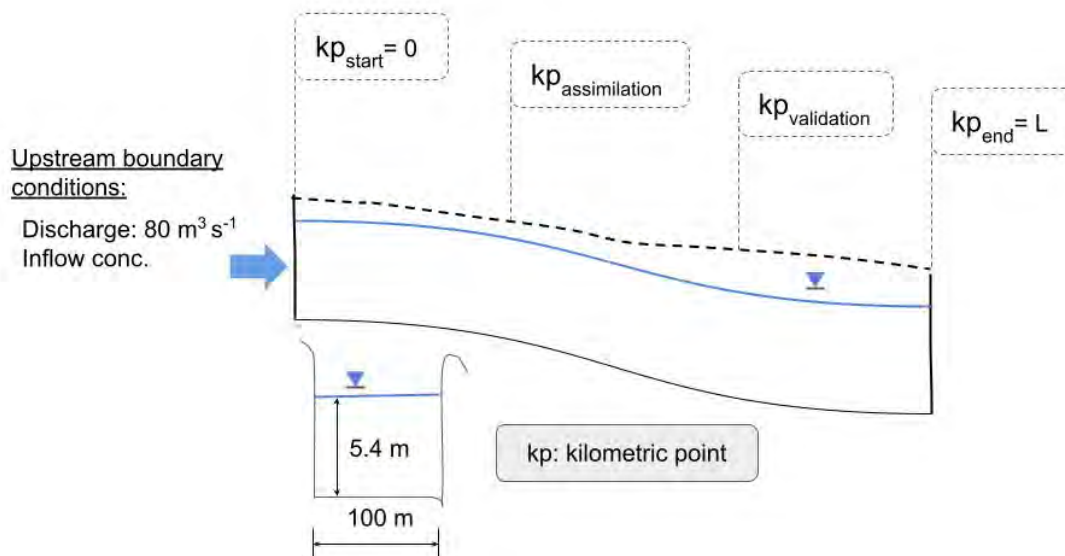


Figure 5. Schéma synthétique représentant un tronçon de L km de la Seine. kp_{start} : point kilométrique du point de départ du schéma synthétique. $kp_{assimilation}$: point kilométrique de la station de surveillance synthétique de l'oxygène dissous utilisée pour l'assimilation des données. $kp_{validation}$: point kilométrique de la station de surveillance de l'oxygène dissous utilisée pour l'évaluation des sorties du modèle. kp_{end} : point kilométrique de la fin du schéma synthétique.

Un test est ainsi conduit visant à déplacer la station d'observation le long de la rivière, du point kilométrique 0 (kp_0) au point kilométrique 100 (figure 5). Les données sur l'oxygène dissous sont créées de manière synthétique dans cette étude en fixant les paramètres du modèle aux valeurs cibles, puis en bruitant les concentrations

simulées avec un bruit blanc. Nous évaluons alors les performances de la procédure d'évaluation au regard de sa capacité à inférer les valeurs des paramètres physiques (distributions de probabilités centrées sur les valeurs ayant servi à générer les observations) et sur la racine carrée des écarts quadratiques moyens (RMSE) entre les valeurs d'oxygène simulées et les valeurs d'oxygène observées.

Les résultats sont analysés à la lumière des notions suivantes :

1. **Lieu d'observabilité.** Il s'agit du point en amont duquel aucun paramètre ne peut être détecté ou inféré par l'assimilation des données. En amont du lieu d'observabilité, le changement de la concentration en oxygène dissous, par rapport à la condition limite en amont est inférieur à l'erreur de mesure. L'emplacement de ce lieu ($k p_{obs}$) est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$k p_{obs} = vitesse \times t_{obs} \quad (1)$$

$$t_{obs} = \frac{\beta \times \sigma}{(1 - Y_{hb}) \frac{\mu}{Y_{hb}} \times [HB] \times \frac{32}{12}} \quad (2)$$

Où μ est le taux de croissance effectif des bactéries, Y_{hb} le rendement de croissance des bactéries hétérotrophes, t_{obs} le temps nécessaire pour que le carbone organique atteigne le point kilométrique (pk) qui provoquerait une baisse de la concentration en oxygène dissous supérieure à l'erreur de mesure, β le score Z et est fixé à 1,96 pour un intervalle de confiance gaussien de 95%, et σ l'écart-type de l'erreur d'observation (1% de la concentration d'oxygène dissous saturée).

2. **Lieu de limitation.** Il se trouve à la distance minimale de la source de carbone à partir de laquelle la concentration du carbone organique dissous rapidement biodégradable (ou substrat, S) limite la croissance des bactéries.
3. **Lieu d'épuisement.** Il s'agit de la distance depuis la source de carbone organique où la concentration du substrat atteint une valeur critique telle que la croissance bactérienne ne peut plus compenser le taux de mortalité bactérienne ($\mu_{hb} = mort_{hb}$).

Les résultats de l'expérience confirment l'identification de ces trois lieux (figure 6). Les valeurs de la RMSE sont initialement élevées avant d'atteindre le point d'observabilité, où aucun paramètre du modèle ne peut être inféré. Ensuite, la RMSE diminue dans la fenêtre d'observabilité-limitation, où les paramètres de physiologie bactérienne sont récupérables. La RMSE reste également faible dans la fenêtre de limitation-épuisement, où les trois paramètres peuvent être inférés. Cependant, la valeur de RMSE augmente à nouveau en aval du point d'épuisement, où seul le paramètre de biodégradabilité du carbone organique peut être identifié.

La position du point d'observabilité ($k p_{obs}$) est déterminée à une distance de 16 km de la source de carbone organique, en accord avec la valeur théorique calculée (17 km) (Eq. 2). L'absence de paramètres identifiables en amont de ce point est attribuée à une activité bactérienne insuffisante, qui ne parvient pas à induire une diminution significative des niveaux d'oxygène dissous. Par conséquent, PROSE-PA ne peut pas, dans ce secteur, inférer les paramètres bactériens à l'œuvre à partir de la série temporelle d'oxygène dissous. En revanche, en aval de ce point, $\mu_{max, hb}$ et Y_{hb} sont inférés car le changement d'oxygène dissous est plus important que l'erreur de mesure.

En ce qui concerne le point de limitation, les résultats montrent qu'il se situe entre les pk 38 et 39 pour une fraction de carbone organique dissous de 0,25, conduisant à une concentration limite du substrat ($S_{limiting}$) de 0,22 mgCL⁻¹.

De plus, la valeur critique marquant le point d'épuisement du substrat est déterminée à 0,01 mgC L⁻¹. Dans cette expérience, le point d'épuisement est détecté au pk 43. Cependant, la position du point d'épuisement augmente avec l'augmentation de b_1 . Au-delà de ce point, seul b_1 peut être estimé avec précision, tandis que

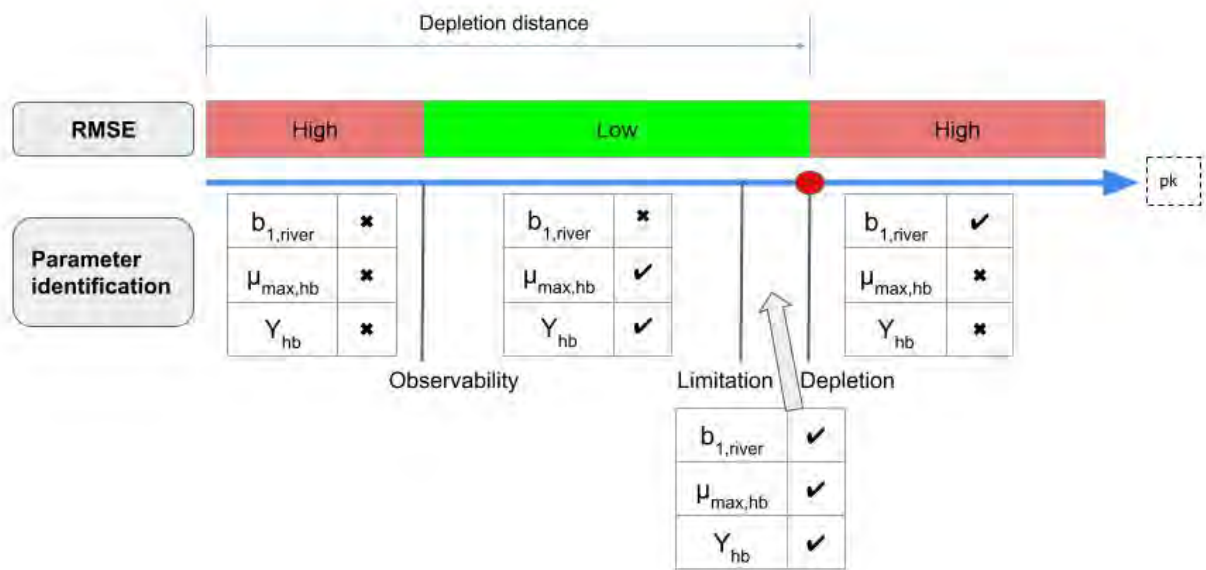


Figure 6. Résultats du déplacement de la station d'assimilation entre $kp10$ et $kp90$: évolution de la RMSE à la station de validation ($kp35$) et de l'inférence des paramètres en fonction du pk de la station d'assimilation.

$\mu_{max,hb}$ et Y_{hb} présentent des densités de probabilité plutôt uniformes. Cela est dû au fait que, quelle que soit leur valeur réelle, le taux de croissance net des bactéries est négatif lorsque la concentration en substrat tombe en dessous de la valeur critique en raison de la prédominance de la mortalité sur le taux de croissance.

Afin de récupérer les trois paramètres, la station d'assimilation doit être située dans une fenêtre de limitation-épuisement, qui est généralement étroite. Cependant, la position de la fenêtre se déplace avec les changements de b_1 ou d'autres paramètres. Une stratégie à une seule station n'est donc pas adaptée à la surveillance environnementale, car les valeurs des paramètres changent constamment dans des conditions naturelles.

4.2 Une stratégie à deux stations pour l'inférence du changement de biodégradabilité du carbone organique dissous (CODB)

Une approche optimale consisterait alors à utiliser une station d'assimilation dans la fenêtre d'observabilité-limitation pour détecter $\mu_{max,hb}$ et Y_{hb} , et une autre en aval du point d'épuisement pour détecter b_1 , permettant ainsi la détection des trois paramètres avec un niveau acceptable de RMSE. Pour évaluer l'efficacité de cette stratégie, un test d'assimilation des données a été réalisé pour vérifier si nous pouvions identifier le changement de biodégradabilité du carbone organique dissous de 0,2 à 0,4.

La performance de PROSE-PA est évaluée sous des conditions de changement brusque et de changement progressif de la biodégradabilité du carbone organique dissous (figure 7). PROSE-PA détecte avec succès les valeurs des paramètres du modèle dans les deux cas, comme en témoigne la concordance des valeurs cibles (ligne rouge) avec les densités de probabilités *a posteriori* de chaque paramètre. Cependant, on observe un retard de 5 à 6 jours dans la détection du changement lui-même, qui peut être attribué au temps nécessaire au carbone organique pour se déplacer depuis sa source jusqu'à la deuxième station d'observation située à 70 km dans la fenêtre d'épuisement. Avec une vitesse d'écoulement de 0,18 m/s, on estime que le carbone organique met environ 5 jours pour parcourir une distance de 70 km. Un retard similaire est également observé au début de la simulation (jours 1-5).

Dans le cas d'un changement abrupt de la biodégradabilité, la densité de probabilités *a posteriori* de b_1 présente également un changement brusque le jour 14 (Fig. 7(i)A), tandis que pour un changement progressif, la densité

de probabilités *a posteriori* de b_1 change progressivement à partir du jour 14 (Fig. 7(ii)A).

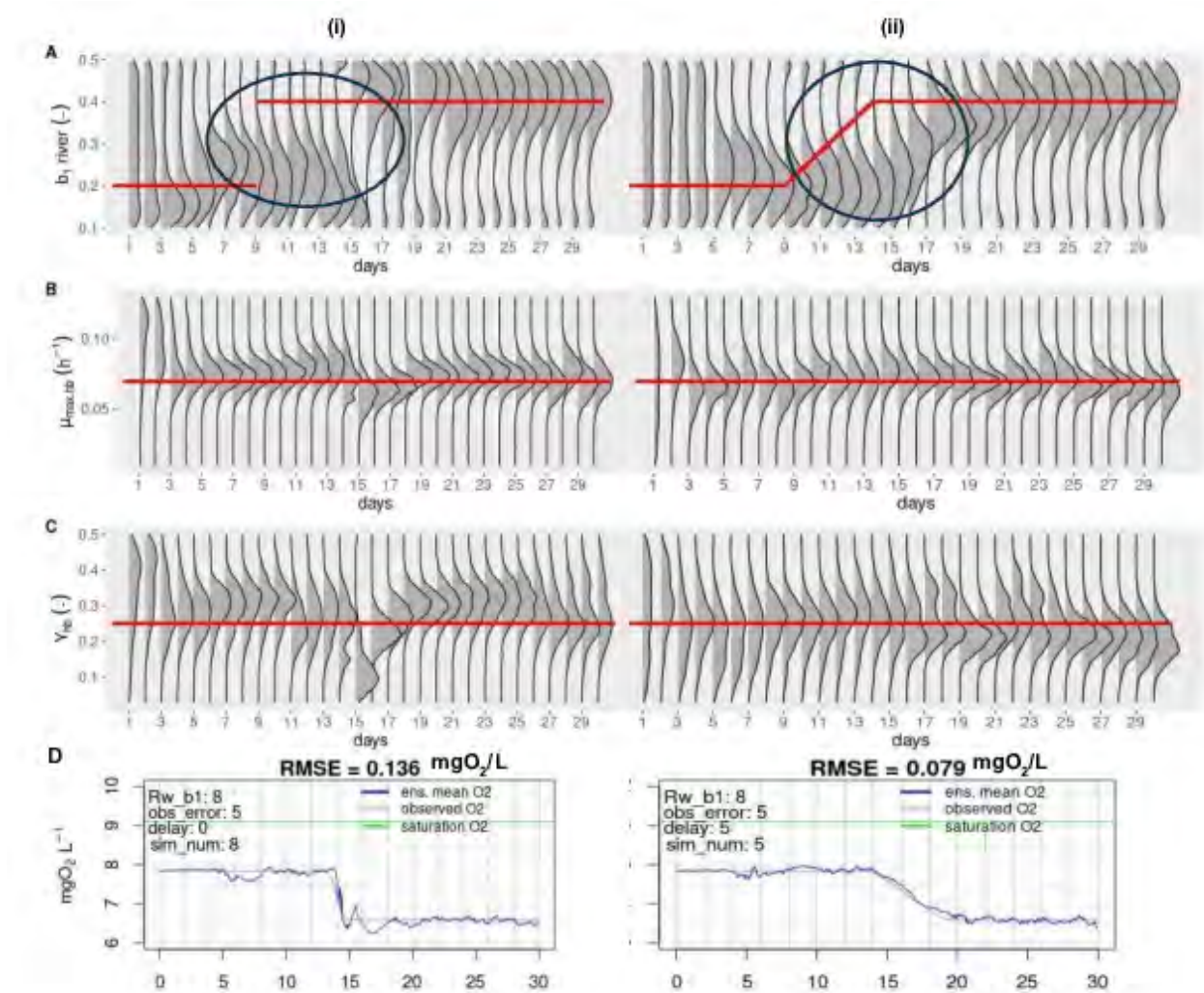


Figure 7. Inférence des paramètres cibles tout en détectant le changement de biodégradabilité du carbone organique dissous à partir des conditions aux limites avec un pas de temps d'une heure. (i) Changement brusque de b_1 . (ii) Changement progressif de b_1 . Les lignes rouges indiquent les valeurs cibles des paramètres à récupérer par l'assimilation des données. A, B et C) Distributions *a posteriori* de b_1 , de taux de croissance et de rendement. D) Moyenne d'ensemble de l'oxygène dissous simulée par ProSe-PA par rapport à l'oxygène dissous synthétique observé à la station de validation.

Ainsi, pour la première fois, nous sommes en mesure d'estimer la biodégradabilité du carbone organique dissous dans les apports modélisés grâce aux données de suivi à haute fréquence de l'oxygène dissous. De plus, l'inclusion du paramètre b_1 améliore les simulations de l'oxygène dissous et aide à identifier les paramètres de croissance des bactéries.

5 Amélioration des simulations d'oxygène dissous dans la Seine grâce à l'inférence de la biodégradabilité du carbone organique dissous

Dans cette dernière section, les développements de ProSe-PA, notamment le nouveau modèle de répartition du carbone organique et l'ajout d'un nouveau paramètre assimilable représentant sa biodégradabilité (b_1), sont

testés en situation réelle en Seine pour l'été 2011.

5.1 Zone d'étude et période d'étude

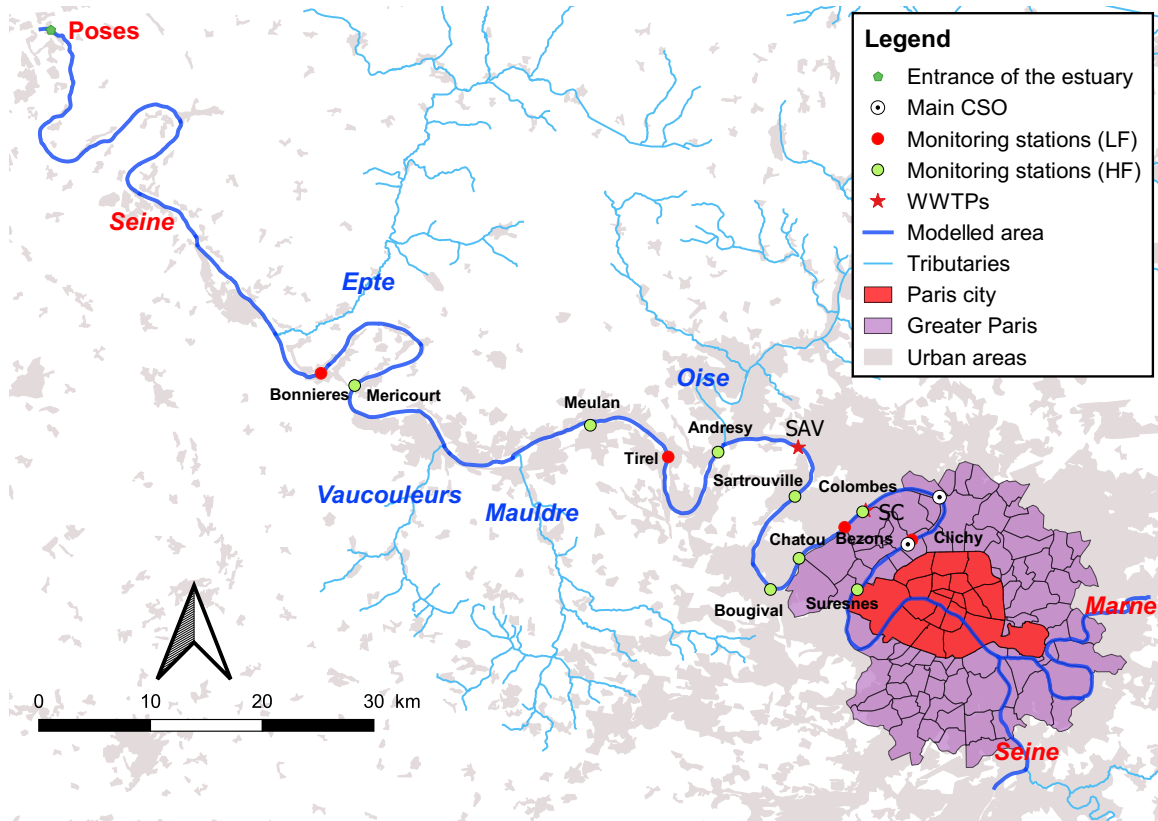


Figure 8. Tronçon de la Seine modélisé dans cette étude. Les huit stations de surveillance à haute fréquence (cercles verts) de l'amont vers l'aval : 1. Suresnes, 2. Colombes, 3. Chatou, 4. Bougival, 5. Sartrouville, 6. Andrésy, 7. Meulan, 8. Méricourt. Deux stations d'épuration (étoiles rouges) : Seine Aval (SAV) et Seine Centre (SC). Deux déversoirs d'orage principaux (cercles noirs) : Clichy et Garges-Epinay. (Tiré de Wang *et al.* (2022)).

Le scénario réel examiné dans cette étude englobe une étendue de 220 km entre l'amont de la ville de Paris et l'estuaire de la Seine à Poses (Fig. 8), où les rivières Seine et Marne servent de conditions limites en amont, tandis que les affluents, tels que l'Oise, sont considérés comme des apports latéraux dans le modèle.

Le bassin de la Seine est à la fois industriel, agricole et fortement urbanisé, abritant 25 % de la population française (Flipo *et al.*, 2020), et est donc soumis à d'importantes charges de carbone organique urbain provenant de cinq stations d'épuration des eaux usées (STEP). De plus, les eaux pluviales excédentaires pendant les événements de pluie sont évacuées dans la Seine via 156 déversoirs d'orage (Seidl, 1997; Seidl *et al.*, 1998; Even *et al.*, 2007), dont 99 % se trouvent en amont de la station de surveillance de Bougival. Huit stations de surveillance fournissent des données sur l'oxygène dissous utilisées à des fins d'assimilation dans cette étude.

Pendant l'année 2011, une année sèche, la Seine a connu des conditions de débit faible pendant la majeure partie de l'année (Fig. 9A), ce qui a entraîné des concentrations d'oxygène dissous inférieures aux niveaux de saturation, indiquant un niveau élevé d'activité bactérienne hétérotrophe (Fig. 9B).

La période de faible débit en 2011 se situe entre les jours 100-340, coïncidant avec l'apparition de trois proliférations algales successives entre les jours 120-200 (Vilmin *et al.*, 2016). Ainsi, pour les besoins de cette

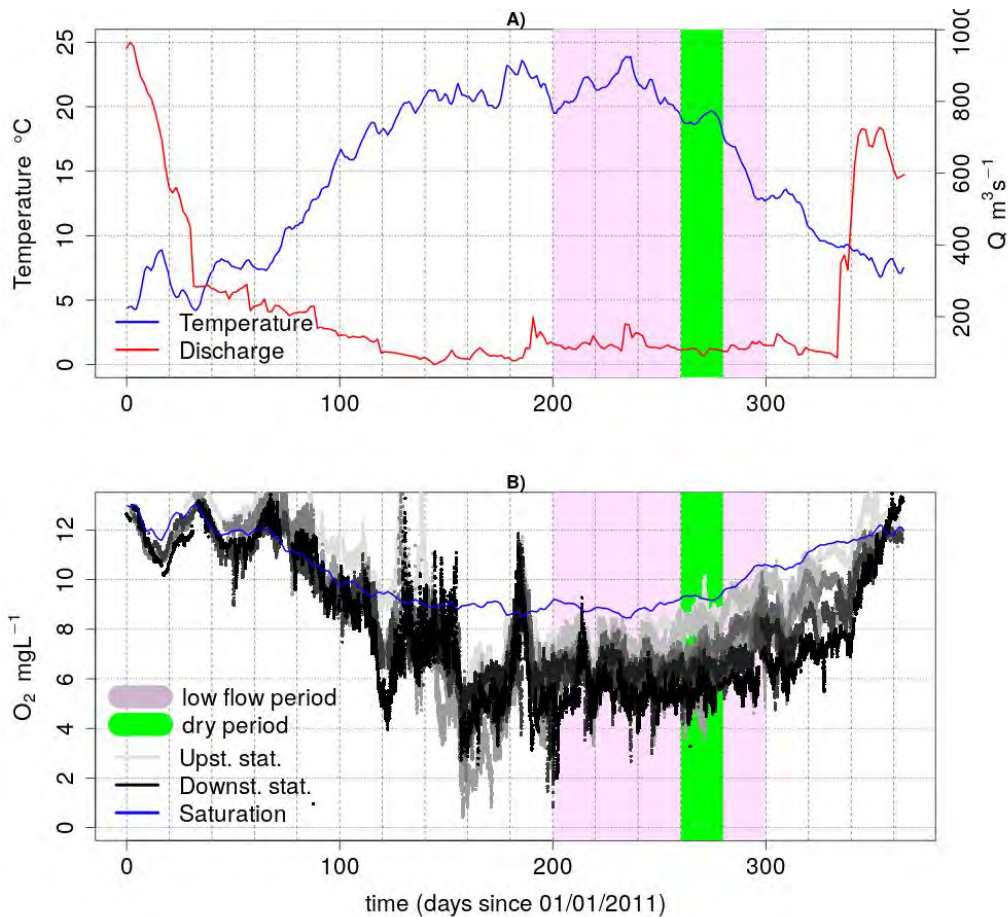


Figure 9. Débit, température et oxygénation de la Seine en 2011. Les polygones surlignés indiquent la période d'étiage (violet) et la période sèche (vert). A) Évolution de l'oxygène dissous aux huit stations de suivi (gradient de couleur : du gris au noir représentant les stations d'amont en aval). B) Débit journalier à la station de jaugeage et température à une station de surveillance.

étude, la période de débit faible est délimitée aux jours sans prolifération algale, c'est-à-dire entre les jours 200-300, au cours desquels des diminutions substantielles des niveaux d'oxygène sont discernables d'amont en aval. De plus, une période particulièrement sèche est également observée au cours de cette période de débit faible entre les jours 260 et 280.

5.2 Conception de scénarios d'assimilation des données pour tester le rôle du carbone organique dissous biodégradable

Le cas synthétique discuté dans les précédentes sections ne comprenait qu'une seule source de carbone, tandis que l'étude de cas réel présentée ici en fait intervenir plusieurs. Par conséquent, il est nécessaire de décider pour quelle source de carbone nous inférons b_1 . Tout d'abord, nous avons identifié les principales sources en fonction de leur contribution au flux de carbone total, à savoir la station d'épuration des eaux usées de Seine-Aval, la Seine, l'Oise, la Marne, la station d'épuration des eaux usées de Seine-Amont, la station d'épuration des eaux usées de Seine-Centre et le déversement de temps sec et d'orage de Garche-Epinay (ancienne rivière). Compte tenu de la différence de biodégradabilité entre les stations d'épuration et les rivières en amont, b_1 est destiné à être inféré uniquement pour les rivières.

Pour une meilleure illustration du rôle du paramètre b_1 , deux simulations d'assimilation des données sont

lancées : une avec une part fixe de carbone dissous biodégradable (b_1 fixe) et l'autre avec une part variable de carbone dissous biodégradable (b_1 variable).

Les concentrations en oxygène dissous simulées par le scénario du carbone biodégradable fixe et le cas du carbone biodégradable variable sont comparées avec celles observées dans les huit stations de surveillance en terme de RMSE.

5.3 Amélioration de la simulation de l'oxygène dissous par assimilation des données avec CODB variable

Les deux scénarios produisent des simulations en oxygène dissous acceptables au cours des 50 premiers jours. Cependant, au-delà du jour 250, le cas d'un ratio CODB :COD fixe présente des divergences importantes par rapport à l'oxygène observé, tandis que l'assimilation des données avec CODB :COD variable montre des performances remarquables, à l'exception des stations de Colombes et Bougival.

Les améliorations dues à l'assimilation des données avec inférence de la biodégradabilité sont confirmées en calculant la RMSE des deux scénarios pour la période de 250-300 (Tableau 3). Les résultats indiquent que l'assimilation des données avec une part variable de carbone biodégradable réduit significativement la RMSE à six des huit stations. La diminution la plus substantielle de la RMSE est observée à la station de Meulan, où la RMSE passe de 0,72 à 0,41 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, ce qui représente une réduction de 43 % des erreurs de simulation.

Tableau 3. RMSE des scénarios d'assimilation de données avec ratio de biodégradabilité du carbone organique dissous fixe et variable aux les stations de surveillance

Stations	CODB :COD fixe	CODB :COD variable	Variation de RMSE (%)
Suresnes	0.66	0.58	-12
Colombes	0.67	0.9	34
Chatou	1.62	1.31	-19
Bougival	0.45	0.48	7
Sartrouville	1.3	1.02	-22
Andresy	0.52	0.43	-17
Meulan	0.72	0.41	-43
Méricourt	1.19	0.71	-40

Les observations de l'oxygène dissous à la station de Meulan montrent ainsi une correspondance quasi parfaite avec la simulation du scénario du CODB variable (figure 10 (i)).

En termes de réduction absolue de la RMSE, la diminution la plus significative est observée à la station de Méricourt, où elle diminue de 0,48 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ (passant de 1,19 à 0,71 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$, ce qui représente une réduction de 40 %). Ces résultats confirment l'hypothèse de Wang et al. (2022), qui avait considéré le manque de CODB provenant des conditions aux limites comme une possible cause de la surestimation de l'oxygène dissous pendant les périodes de faible débit.

En revanche, des augmentations de la RMSE (34 % et 7 %) ne sont observées qu'à deux stations : Colombes et Bougival. Elle est presque négligeable à Bougival, d'environ 0,03 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$. Cependant, à Colombes, l'augmentation de la RMSE pourrait être due à l'incertitude concernant le carbone organique provenant des nombreux déversoirs d'orage dans la partie en amont des secteurs modélisés.

En ce qui concerne l'inférence des paramètres du modèle, la croissance maximale des bactéries et le rendement des bactéries restent stables pendant cette période et sont bien identifiés dans les deux cas d'assimilation des données, avec une plage estimée de 0,04 à 0,06 h^{-1} dans le cas du carbone biodégradable fixe et de 0,02 à 0,04 h^{-1} dans le cas du carbone biodégradable variable.

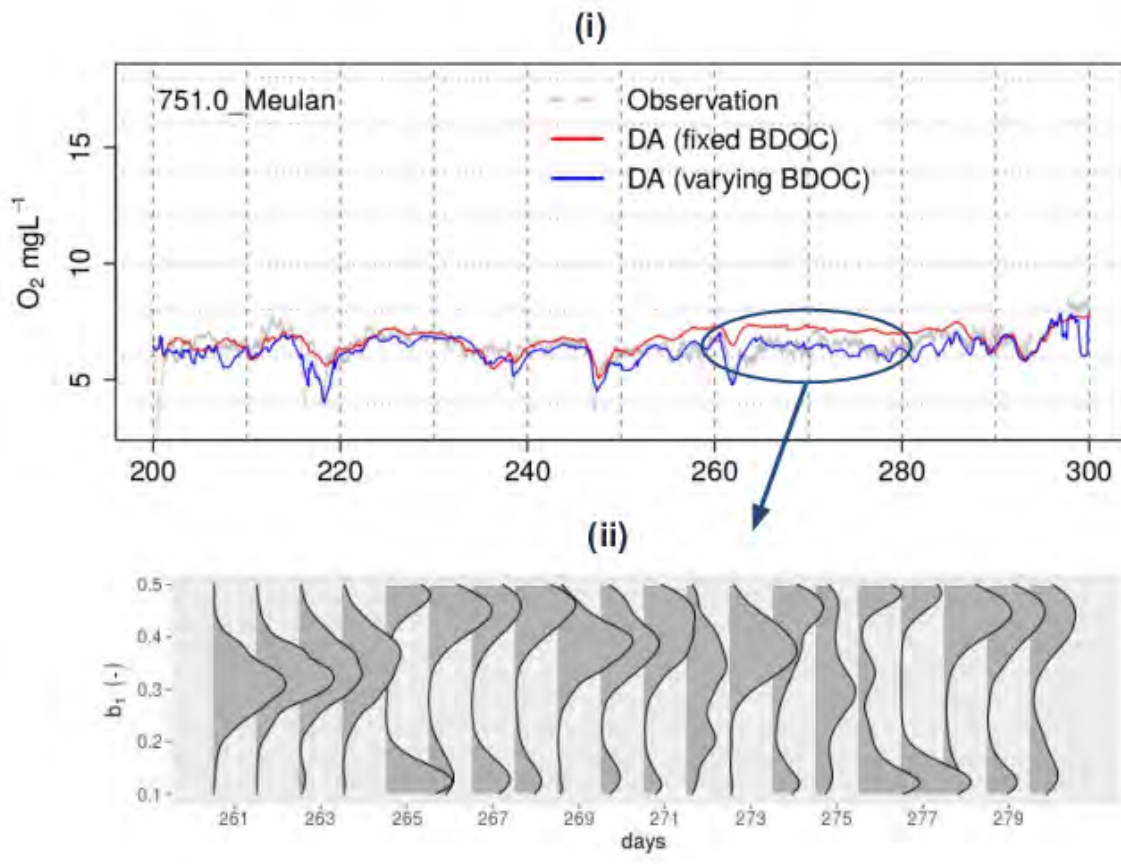


Figure 10. (i) Concentrations en oxygène dissous à la stations de Meulan simulées par assimilation des données avec CODB :COD fixe (ligne rouge) et avec CODB :COD variable (ligne bleue) par rapport à celles observées (ligne grise). (ii) Distribution a posteriori du paramètre b_1 pendant la période sèche inférée par l'assimilation des données avec CODB :COD variable. b_1 : ratio CODB :COD.

En ce qui concerne b_1 , sa valeur augmente à partir du jour 260 vers sa limite supérieure jusqu'à la fin de la période sèche (jour 280), pendant laquelle PROSE-PA infère les valeurs les plus élevées de b_1 valant 0,45. Ces valeurs sont cohérentes avec les conclusions de Varrault et al. (2016) pour la Seine pendant la période de faible débit de 2011. L'augmentation de b_1 signifie une augmentation de la proportion de carbone organique dissous biodégradable, ce qui se traduit par une amélioration significative de l'oxygène dissous simulé à plusieurs stations, notamment Chatou, Meulan et Méricourt. Cela confirme également l'hypothèse de Wang et al. (2022) qui attribuent la surestimation des niveaux d'oxygène dissous pendant les périodes de faible débit dans la Seine à l'incertitude concernant le CODB.

De plus, l'assimilation des données avec CODB :COD variable fonctionne mieux pendant la période sèche (jours 260-280) (figure 10 (ii)), ce qui peut être dû au fait que le métabolisme de la rivière est moins influencé par les déversements des déversoirs d'orage pendant de telles périodes. Cela permet alors au carbone provenant des sources principales d'avoir un impact plus important sur l'évolution de l'oxygène dissous, ce qui donne à PROSE-PA la possibilité d'estimer la biodégradabilité du COD de manière plus précise et d'améliorer les simulations. En dehors de la période sèche, les performances sont réduites, ce qui nécessite d'incorporer la biodégradabilité des déversoirs d'orage et des stations d'épuration des eaux usées, en plus de celle des affluents.

En ce qui concerne la représentation du CODB, les deux scénarios d'assimilation des données simulent des niveaux de carbone organique dissous similaires et se comportent de manière équivalente par rapport au COD

observé (Fig. 11). Cependant, l'assimilation des données avec un carbone biodégradable variable conduit à des concentrations plus élevées de carbone organique dissous biodégradable. Cette augmentation du CODB se traduit par des simulations d'oxygène améliorées tout en inférant le paramètre de biodégradabilité. Cependant, les valeurs du CODB devraient être comparées à celles obtenues dans l'étude de Varrault et al. (2016). Si une sous-estimation est observée, cela signifierait que davantage de CODB doit entrer dans la rivière à partir d'autres sources telles que les déversoirs d'orage et les stations d'épuration des eaux usées, pour lesquelles un nouveau paramètre de biodégradabilité est nécessaire.

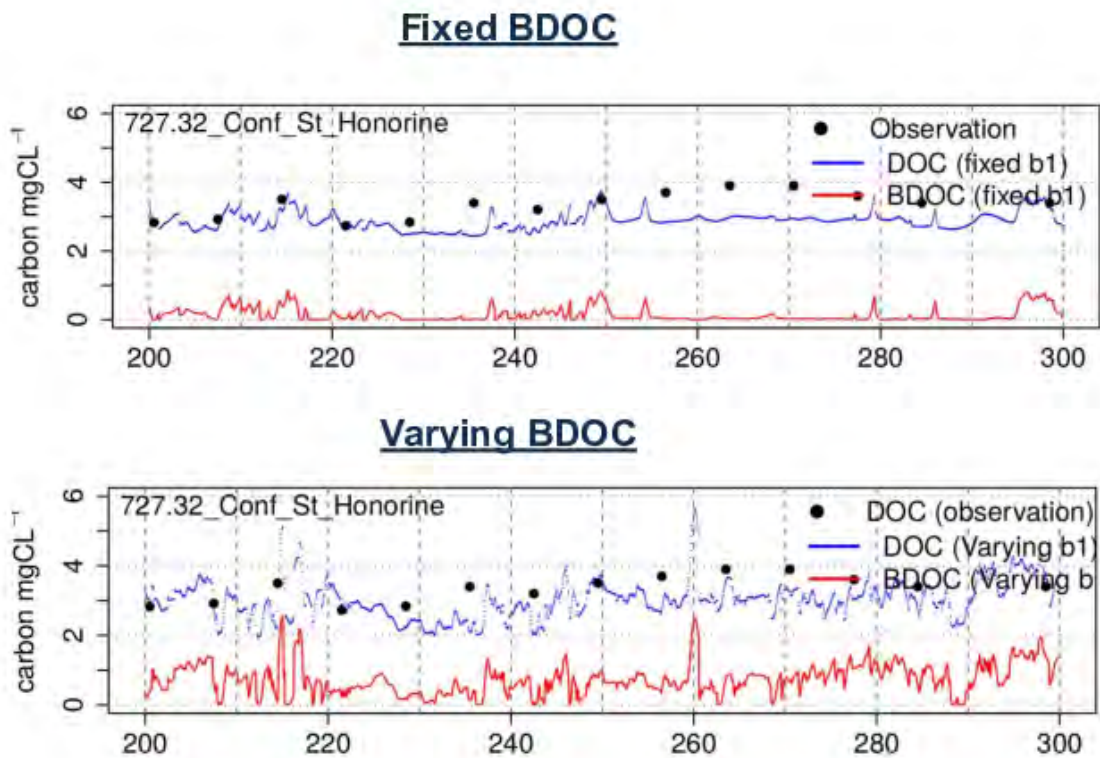


Figure 11. Simulations du COD et du CODB à Conflans-Saint-Honorine par l'assimilation des données avec CODB : COD fixe (en haut) et CODB : COD variable (en bas), et comparaison avec les concentrations en COD observées (cercles noirs).

L'incorporation du paramètre permettant d'estimer la fraction biodégradable du carbone organique dissous a ainsi non seulement amélioré la précision des simulations de l'oxygène dissous, mais a également facilité l'estimation de la biodégradabilité du carbone organique dissous en milieu naturel.

Conclusions

L'incertitude dans l'estimation du CODB génère des erreurs importantes sur la simulation de l'oxygène dissous à bas débit. L'inclusion d'une inférence dynamique de la fraction biodégradable du carbone organique dissous dans le schéma d'assimilation de données de ProSE-PA permet de significativement améliorer la simulation de l'oxygène dissous et d'inférer les propriétés physiologiques des communautés bactériennes.

Dans cet objectif, une revue de la littérature a été réalisée, lors de laquelle nous avons précisé les gammes de variation des paramètres et montré que le climat et l'occupation du sol contrôlent la variabilité du carbone dans les milieux aquatiques.

Sur la base de l'analyse de sensibilité pour identifier les paramètres qui contrôlent le métabolisme de la rivière en période de faible débit, on a constaté que les paramètres bactériens contrôlent la qualité de l'eau à bas débit. Le CODB a également une influence sous des conditions d'activité bactérienne élevée. Il a donc été incorporé dans PROSE-PA et il a été prouvé que PROSE-PA est capable d'identifier la biodégradabilité du COD sans capteurs grâce aux données à haute fréquence de l'oxygène dissous, tant dans des études de cas synthétiques que réelles. Les emplacements optimaux pour la mise en place de stations de surveillance ont été identifiés. L'assimilation des données avec un CODB variable, facilitée par l'inclusion du paramètre de biodégradabilité du COD, a amélioré les simulations de l'oxygène et a contribué à l'inférence des paramètres du modèle.

En perspective, nous proposons la surveillance continue des communautés bactériennes et du CODB afin de valider les résultats de PROSE-PA, notamment pour étudier des situations extrêmes où le ratio de biodégradabilité du COD augmenterait dans des limites non encore documentées en milieux naturels.

Remerciements Les auteurs remercient le SIAAP et le SEDIF pour avoir fourni les données aux limites du domaine de la Seine pour l'année 2011. Plus particulièrement les données de suivi de l'oxygène dans le milieu ainsi que les mesures de carbone organique dissous à Conflans-Saint-Honorine, fournies par le SIAAP, ont été cruciales pour la réalisation de ce travail.

Pour retrouver les outils et données

Le logiciel PROSE-PA est distribué sous licence EPL v2.0. Sa version la plus à jour est téléchargeable sur son [dépôt de développement](#). La version 0.74 de PROSE-PA a été mobilisée pour réaliser les travaux présentés dans ce chapitre.

Références

- Babbar-Sebens, M., L. Li, K. Song, and S. Xie (2013, August). On the Use of Landsat-5 TM Satellite for Assimilating Water Temperature Observations in 3D Hydrodynamic Model of Small Inland Reservoir in Midwestern US. *Advances in Remote Sensing* 2(3), 214–227.
- Battin, T. J., R. Lauerwald, E. S. Bernhardt, E. Bertuzzo, L. G. Gener, R. O. Hall, E. R. Hotchkiss, T. Maavara, T. M. Pavelsky, L. Ran, P. Raymond, J. A. Rosentreter, and P. Regnier (2023, January). River ecosystem metabolism and carbon biogeochemistry in a changing world. *Nature* 613(7944), 449–459.
- Beck, M. and E. Halfon (1991). Uncertainty, identifiability and the propagation of prediction errors : A case study of lake ontario. *Journal of Forecasting* 10(1-2), 135–161.
- Billen, G., J. Garnier, and P. Hanset' (1994). Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : The RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289, 119–137.
- Carrassi, A., M. Bocquet, L. Bertino, and G. Evensen (2018). Data assimilation in the geosciences : An overview of methods, issues, and perspectives. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Climate Change* 9(5), e535.
- Cho, K. H., Y. Pachepsky, M. Ligaray, Y. Kwon, and K. H. Kim (2020, November). Data assimilation in surface water quality modeling : A review. *Water Research* 186, 116307.

- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing, J. J. Middelburg, and J. Melack (2007, February). Plumbing the Global Carbon Cycle : Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10(1), 172–185.
- Crump, B. C., G. W. Kling, M. Bahr, and J. E. Hobbie (2003, April). Bacterioplankton Community Shifts in an Arctic Lake Correlate with Seasonal Changes in Organic Matter Source. *Applied and Environmental Microbiology* 69(4), 2253–2268.
- Diamond, J. S., S. Bernal, A. Boukra, M. J. Cohen, D. Lewis, M. Masson, F. Moatar, and G. Pinay (2021, November). Stream network variation in dissolved oxygen : Metabolism proxies and biogeochemical controls. *Ecological Indicators* 131, 108233.
- Diamond, J. S., F. Moatar, M. J. Cohen, A. Poirel, C. Martinet, A. Maire, and G. Pinay (2022, February). Metabolic regime shifts and ecosystem state changes are decoupled in a large river. *Limnology and Oceanography* 67(S1).
- El Serafy, G. Y., M. Blaas, M. A. Eleveld, and H. J. van der Woerd (2007). Data assimilation of satellite data of suspended particulate matter in delft3d-waq for the north sea. In *Proceedings of the Joint EUMETSAT/AMS Conference, Darmstadt, Germany*, pp. 1–8. Citeseer.
- Even, S., J. M. Mouchel, P. Servais, N. Flipo, M. Poulin, S. Blanc, M. Chabanel, and C. Paffoni (2007). Modeling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. *Science of The Total Environment* 375(1-3), 140–151.
- Even, S., M. Poulin, J. Garnier, G. Billen, P. Servais, A. Chesterikoff, and M. Coste (1998). River ecosystem modelling : Application of the PROSE model to the Seine river (France). *Hydrobiologia* 373(0), 27–45.
- Even, S., M. Poulin, J.-M. Mouchel, M. Seidl, and P. Servais (2004, April). Modelling oxygen deficits in the Seine River downstream of combined sewer overflows. *Ecological Modelling* 173(2), 177–196.
- Evensen, G., F. C. Vossepoel, and P. J. van Leeuwen (2022). Fully Nonlinear Data Assimilation. In *Data Assimilation Fundamentals : A Unified Formulation of the State and Parameter Estimation Problem*, pp. 95–110. Cham : Springer International Publishing.
- Flipo, N., S. Even, M. Poulin, M.-H. Tusseau-Vuillemin, T. Ameziane, and A. Dauta (2004). Biogeochemical modelling at the river scale : Plankton and periphyton dynamics : Grand Morin case study, France. *Ecological Modelling* 176(3), 333–347.
- Flipo, N., L. Lestel, P. Labadie, M. Meybeck, and J. Garnier (2020). Trajectories of the Seine River Basin. In *The Seine River Basin*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg.
- Garnier, J., A. Marescaux, S. Guillon, L. Vilmin, V. Rocher, G. Billen, V. Thieu, M. Silvestre, P. Passy, M. Raimonet, A. Groleau, S. Théry, G. Talleg, and N. Flipo (2020). Ecological Functioning of the Seine River : From Long-Term Modelling Approaches to High-Frequency Data Analysis. In *The Handbook of Environmental Chemistry*, pp. 1–28. Springer Berlin Heidelberg.
- Hullar, M. A. J., L. A. Kaplan, and D. A. Stahl (2006, January). Recurring Seasonal Dynamics of Microbial Communities in Stream Habitats. *Applied and Environmental Microbiology* 72(1), 713–722.
- Landa, M., M. T. Cottrell, D. L. Kirchman, S. Blain, and I. Obernosterer (2013, May). Changes in Bacterial Diversity in Response to Dissolved Organic Matter Supply in a Continuous Culture Experiment. *Aquatic Microbial Ecology* 69(2), 157–168.
- Loos, S., C. M. Shin, J. Sumihar, K. Kim, J. Cho, and A. H. Weerts (2020, March). Ensemble data assimilation methods for improving river water quality forecasting accuracy. *Water Research* 171, 115343.

- Odum, H. T. (1956). Primary Production in Flowing Waters¹. *Limnology and Oceanography* 1(2), 102–117.
- Page, T., P. J. Smith, K. J. Beven, I. D. Jones, J. A. Elliott, S. C. Maberly, E. B. Mackay, M. De Ville, and H. Feuchtmayr (2018, May). Adaptive forecasting of phytoplankton communities. *Water Research* 134, 74–85.
- Pagès, J. (2014). *Multiple factor analysis by example using R*. CRC Press. Cited by : 113.
- Seidl, M. (1997, September). *Caractérisation des rejets urbains de temps de pluie et de leurs impacts sur l'oxygénation de la Seine*. Theses, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Seidl, M., P. Servais, and J. Mouchel (1998). Organic matter transport and degradation in the river Seine (France) after a combined sewer overflow. *Water Research* 32(12), 3569–3580.
- Streeter, H. and E. B. Phelps (1925). A study of the pollution and natural purification of the Ohio River. Technical Report 146, U.S. Public Health Service, Treasury Department, Washington DC.
- Vannote, R., G. W. Minshall, K. Cummins, J. Sedell, and C. Cushing (1980). The River Continuum Concept. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37(1), 130–137.
- Varrault, G., P. T. Nguyen, Z. Matar, and C. Bonnot (2016). La matière organique dans le bassin de la Seine : Variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. In *Biogéochimie de l'axe Fluvial* (Rapport de synthèse 2011 – 2015 ed.), Rapport de Synthèse 2011 – 2015, pp. 84–129. PIREN-Seine.
- Vilmin, L., N. Flipo, N. Escoffier, V. Rocher, and A. Groleau (2016). Carbon fate in a large temperate human-impacted river system : Focus on benthic dynamics. *Global Biogeochemical Cycles* 30(7), 1086–1104.
- Wang, S. (2019). *Simulation Du Métabolisme de La Seine Par Assimilation de Données En Continu*. These de doctorat, Paris Sciences et Lettres.
- Wang, S., N. Flipo, and T. Romary (2019). Oxygen data assimilation for estimating micro-organism communities' parameters in river systems. *Water Research* 165, 115021.
- Wang, S., N. Flipo, and T. Romary (2023). Which filter for data assimilation in water quality models? Focus on oxygen reaeration and heterotrophic bacteria activity. *Journal of Hydrology*, 129423.
- Wang, S., N. Flipo, T. Romary, and M. Hasanyar (2022). Particle filter for high frequency oxygen data assimilation in river systems. *Environmental Modelling & Software* 151, 105382.
- Wikle, C. K. and L. M. Berliner (2007, June). A Bayesian tutorial for data assimilation. *Physica D : Nonlinear Phenomena* 230(1), 1–16.

Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dans l'agglomération parisienne : vers une estimation *in situ* et à haute fréquence par spectrométrie de fluorescence¹

Nadège Musabimana¹, Armand Poirier¹, Antoine Raoult¹, Lyssia Challal¹, Sabrina Guérin², Vincent Rocher², Angélique Goffin¹, Gilles Varrault^{1*}

¹ LEESU, Univ Paris Est Créteil, École des Ponts, Créteil, France

² SIAAP - Direction Innovation, Colombes, France

* varrault@u-pec.fr

Résumé

La matière organique (MO) joue un rôle essentiel dans les écosystèmes aquatiques de surface en raison du nombre de processus biogéochimiques dans lesquels elle intervient. Son origine influence sa composition et ses propriétés, qui vont ensuite déterminer sa réactivité dans les écosystèmes aquatiques et notamment sa biodégradabilité.

Le premier objectif de ces travaux était de mettre à jour, surtout pour les effluents de stations de traitement des eaux usées (STEU), le fractionnement du carbone selon sa biodégradabilité dans les différentes sources de MO dans la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. Les résultats obtenus montrent logiquement les valeurs les plus faibles de concentrations en carbone organique dissous (COD), carbone organique biodégradable (CODB) et carbone organique rapidement biodégradable (CODRB) pour les échantillons de Seine et de Marne prélevés à l'amont des principaux rejets de l'agglomération parisienne. Les fractions de CODB et CODRB par rapport au COD sont assez faibles et se situent respectivement à 30 % et 11 %. Pour les échantillons prélevés en sortie de STEU, les concentrations en COD sont nettement supérieures, avec des valeurs de l'ordre de 7 mgC.L⁻¹ contre 3 mgC.L⁻¹ pour les échantillons de rivière. La biodégradabilité du COD en sortie de STEU est toutefois assez faible, avec des proportions de CODB de 26 % et de 16 % pour le CODRB. Pour les échantillons de mauvais branchements, les valeurs de COD (41 mgC.L⁻¹) sont très nettement plus élevées ainsi que les fractions de CODRB (64 %) et CODB (78 %).

*Le second objectif de ces travaux était de mettre en évidence des indicateurs issus de l'analyse en spectrométrie de fluorescence permettant d'estimer les concentrations en CODRB et CODB sur la base d'une simple mesure en spectrométrie de fluorescence. Il s'avère que les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants, ouvrant la voie à court terme à la caractérisation *in situ* et à haute fréquence des concentrations en COD, CODRB et CODB en rivière par des sondes de fluorescence (Fluocopée).*

¹ Pour citer cet article : Musabimana, N., Poirier, A., Raoult, A., Challal, L., Guérin, S., Rocher, V., Goffin, A., Varrault, G. Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dans l'agglomération parisienne par spectrométrie de fluorescence. Dans Flipo, N. (ed), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 5, 2023, pp. 53-69.

Points clés

- *Détermination des concentrations de CODB et CODRB dans différents types de sources de matière organique dissoute en rivière ;*
- *Mise en évidence de l'intérêt de la spectrométrie de fluorescence pour évaluer les concentrations de CODB et CODRB en rivière ;*
- *Possibilité à court terme d'estimer les concentrations de COD, CODB et de CODRB en rivière in situ et à haute fréquence via l'utilisation d'une sonde Fluocopée.*

Abstract

Organic matter (OM) plays an essential role in surface aquatic ecosystems, due to the number of biogeochemical processes in which it is involved. Its origin influences its composition and properties, which in turn determine its reactivity in aquatic ecosystems, particularly its biodegradability.

The first objective of this work was to update, especially for wastewater treatment plants (WWTP) effluents, the fractioning of carbon according to its biodegradability in the different sources of OM in the Seine downstream of the Paris conurbation. The results obtained logically show the lowest values for dissolved organic carbon (DOC), biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) and rapidly biodegradable dissolved organic carbon (RBDOC) for the Seine and Marne samples taken upstream of the main discharges from the Paris conurbation. The fractions of BDOC and RBDOC are fairly low, at 30% and 11% respectively. For samples taken at the WWTP outlet, DOC concentrations are higher, with values of around 7 mgC.L⁻¹ compared with 3 mgC.L⁻¹ for river samples. However, biodegradability of DOC at the WWTP outlet is fairly low, with BDOC proportions of 26% and 16% for RBDOC. The DOC values (41 mgC.L⁻¹) for samples from drain misconnection are much higher, as are the RBDOC (64%) and BDOC (78%) fractions.

The second objective of this work was to identify indicators derived from fluorescence spectrometry analysis, enabling RBDOC and BDOC concentrations to be estimated with a simple fluorescence measurement. The results obtained are quite satisfactory, paving the way in the short term for *in situ*, high-frequency characterization of DOC, RBDOC and BDOC concentrations in rivers using fluorescence probes (Fluocopée).

Key points

- Determination of BDOC and RBDOC concentrations in different types of dissolved organic matter sources in rivers;
- Demonstration of the value of fluorescence spectrometry for assessing BDOC and RBDOC concentrations in rivers;
- Short-term possibility of estimating DOC, BDOC and RBDOC concentrations in rivers *in situ* and at high frequency using a Fluocopée probe.

Sommaire

Introduction	55
1 Matériel et méthodes	57
1.1 Les échantillons prélevés.....	57
1.2 Suivi cinétique de la biodégradation de la matière organique	60
1.3 Fractionnement du carbone organique selon sa biodégradabilité.....	61
1.4 Analyse des échantillons	61
1.5 Modèles prédictifs	62
2 Résultats et discussion.....	63
2.1 Fractionnement du carbone organique.....	63
2.2 Carbone organique dissous (COD).....	64
2.2 Les modèles prédictifs de la concentration en CODRB	68
Conclusion et perspectives	69
Bibliographie	70

Introduction

La matière organique (MO) dans les systèmes aquatiques est un mélange complexe et dynamique de composés organiques provenant de sources naturelles et d'apports anthropiques (Bauer et al., 2011 ; Cawley et al., 2012 ; Artifon et al., 2019). L'origine de la MO influence sa composition et ses propriétés, qui vont ensuite déterminer sa réactivité dans les écosystèmes aquatiques (Besemer et al., 2009 ; Lambert et al., 2017). La concentration et la composition de la MO dépendent du bassin versant environnant (nature, occupation des sols) et de la connectivité hydrologique entre le cours d'eau (lit mineur), sa plaine d'inondation et les eaux souterraines, qui contrôle le transfert de la MO terrestre et d'origine aquatique vers le cours d'eau (Besemer et al., 2009).

La MO joue un rôle essentiel dans les écosystèmes aquatiques de surface en raison du nombre de processus biogéochimiques dans lesquels elle intervient. La matière organique dissoute (MOD) joue ainsi un rôle dans l'absorption de l'énergie radiative et le contrôle du pH (Mostofa et coll., 2012). En raison des fortes interactions de la MO avec les polluants organiques et inorganiques (Buffle, 1988 ; Campbell, 1995; Muresan et al., 2011; Pernet-Coudrier et al., 2008), elle contrôle pour une large part leur spéciation, leur solubilité, leur toxicité, leur mobilité et leur biodisponibilité (Derrien et al., 2019 ; Jiang et al., 2017).

Quelle que soit sa source, elle joue un rôle central sur la nature du métabolisme (hétérotrophe ou autotrophe) des cours d'eau. Dans les écosystèmes fluviaux, la MOD biodégradable (MODB) peut conduire à l'eutrophisation et l'épuisement de l'oxygène dissous du milieu, car elle augmente l'activité respiratoire des micro-organismes qui la consomment (Jiao et al., 2010 ; Ni et al., 2020). Ce phénomène peut conduire à

l'asphyxie des organismes aérobies vivant dans les écosystèmes affectés, un phénomène bien illustré par la mortalité massive des poissons pouvant survenir après d'importants rejets d'eaux usées en rivière (Taft et al., 1980 ; Li et al., 2002 ; Steinsberger et al., 2020). Face à ces enjeux, il est essentiel de suivre et de caractériser la MODB dans les milieux aquatiques pour réagir en conséquence.

La MODB est elle-même divisée en deux fractions (Jiao et al., 2010). D'une part, la MOD rapidement biodégradable (MODRB), qui se dégrade sur une durée allant de quelques heures à quelques jours, est principalement constituée de MOD de faible poids moléculaire (Ávila et al., 2019 ; Ni et al., 2020). D'autre part, la MOD lentement biodégradable (MODLB), qui se dégrade en quelques semaines ou mois, est constituée de molécules de poids moléculaire plus élevé. La MOD réfractaire (MODR) est dégradée sur une période encore plus longue. Dans les écosystèmes aquatiques, la biodégradation est un processus important qui contrôle la quantité et la qualité de la MOD (Derrien et al., 2019). L'activité de biodégradation dépend de plusieurs facteurs, y compris la source de MOD et la quantité de nutriments disponibles dans l'environnement, qui peuvent constituer un facteur limitant pour la biodégradabilité de la MOD.

Les mécanismes impliqués dans tous ces processus dépendent fortement non seulement de la quantité de MO, mais aussi de sa nature chimique, de ses propriétés physico-chimiques et de sa composition. Les activités humaines, notamment pour la Seine qui est sous forte pression urbaine, modifient la nature de la MO en raison des apports provenant notamment des rejets de stations d'épuration des eaux usées (Matar et al., 2012). Malgré leur rôle clé dans les processus environnementaux, la composition et la réactivité de la MO sont encore trop peu connues.

L'objectif de cette action est de mieux caractériser la biodégradabilité de la MOD en Seine dans l'agglomération parisienne, en particulier dans sa zone aval où les impacts des rejets urbains sont les plus importants. Dans le cadre de ces travaux, nous avons étudié la biodégradabilité de la MO dans les différentes sources constituant les apports majeurs de matière organique en Seine dans l'agglomération parisienne. Ces travaux, menés dans le cadre de la thèse de Nadège Musabimana (2021-2024) et le stage de M2 d'Armand Poirier (2023), ont principalement porté sur les sources de MO en période de temps sec, *i.e.*, les rejets traités de station de traitement des eaux usées (STEU) ainsi que les apports provenant des rivières en amont de l'agglomération parisienne, *i.e.*, la Seine à Choisy-le-Roi et la Marne à Neuilly-sur-Marne. En outre, nous avons également caractérisé la MO provenant de mauvais branchements, c'est-à-dire des eaux usées domestiques présentes dans le réseau d'eaux pluviales suite à une erreur de raccordement. Dans le cadre de la thèse d'Antoine Raoult (2022-2025), la caractérisation de la MO contenue dans les rejets urbains de temps de pluie est en cours et sera présentée en 2024 ou 2025.

Afin de réaliser ces objectifs, le suivi de la biodégradation de la MO en fonction du temps a été mené lors d'expériences d'incubation (Servais et al., 1987) dans ces différents types d'échantillon. Cela a permis de fractionner le carbone selon sa biodégradabilité en fractions rapidement biodégradable, lentement biodégradable et réfractaire, et d'actualiser les connaissances dans ce domaine, notamment en ce qui concerne les rejets de STEU traités dont l'efficacité a été considérablement améliorée depuis une vingtaine d'années. Cela permettra une mise à jour ultérieure des modèles de qualité de l'eau de la Seine et plus particulièrement du modèle ProSe (Even et al., 1998).

Les campagnes d'échantillonnage ont été menées en 2022 et 2023 et un total de 20 échantillons a été collecté. Après prélèvement, les échantillons ont été filtrés à 0,2 µm pour étudier spécifiquement les fractions de carbone organique dissous (COD) puis incubés dans des bioréacteurs pendant 45 jours. Au cours de l'incubation des échantillons, des aliquotes ont été régulièrement prélevées afin de suivre dans le temps la variation de la concentration en COD et ainsi d'estimer la concentration de COD rapidement biodégradable (CODRB, dégradé en moins de 5 jours), de COD lentement biodégradable (CODLB, dégradé en 5 à 45 jours) et de COD réfractaire (CODR, non dégradé en 45 jours).

Le deuxième objectif de cette étude est de construire des modèles prédictifs pour estimer les concentrations de

CODRB, CODLB et CODR d'un échantillon de rivière à partir d'une simple analyse en spectrométrie de fluorescence. Pour ce faire, les aliquotes prélevées dans les bioréacteurs lors de l'incubation des échantillons de sources de MOD décrite ci-dessus ont été analysées en spectrométrie de fluorescence 3D. Les mesures de fluorescence obtenues pour les différents fluorophores ont été utilisées comme variables explicatives pour construire des modèles prédictifs des différentes fractions du carbone organique selon sa biodégradabilité. Les fluorophores utilisés pour établir ces modèles prédictifs sont uniquement ceux analysables par la sonde de fluorescence Fluocopée®. Cette sonde brevetée, développée conjointement par le LEESU et par le SIAAP, permet l'analyse *in situ* de 32 fluorophores. Les modèles prédictifs établis dans le cadre de ces travaux seront donc utilisables pour déterminer *in situ* et à haute fréquence les concentrations en CODRB, CODLB et CODR en rivière. L'interprétation qualitative des mesures de fluorescence réalisées pendant les incubations sera présentée dans le manuscrit de thèse de Nadège Musabimana, et permettra une interprétation mécanistique des processus de biodégradation.

1 Matériel et méthodes

Deux campagnes de prélèvements menées en 2020 et 2021 ont permis d'optimiser le protocole décrit ici. Il a notamment été mis en évidence la biodégradation très rapide (perte de 20 % du COD en 6h) du CODRB contenu dans les échantillons de type mauvais branchements, rejets de temps de pluie en réseau unitaire et entrées de STEU, et donc la nécessité de traiter l'échantillon très rapidement avant le lancement de l'incubation. Les résultats obtenus sont présentés dans un précédent rapport (Musabimana *et al.*, 2021).

1.1 Les échantillons prélevés

Les prélèvements d'échantillons ont été réalisés lors de deux campagnes menées respectivement en 2022 et en 2023. Trois différents types de sources de matière organique ont été échantillonnés :

(1) Les rivières à l'amont de l'agglomération parisienne

Pour toutes les campagnes, les échantillons de Seine et de Marne ont été prélevés en amont des rejets des STEU de Seine Valenton et de Marne aval, respectivement à Choisy-le-Roi ou Ablon-sur-Seine et Neuilly-sur-Marne.

Trois échantillons ont été prélevés en rivière en juillet 2022 dans des conditions de très faible débit. Les deux premiers échantillons ont été prélevés dans la Seine et la Marne, respectivement à Ablon-sur-Seine et Neuilly-sur-Marne. Le troisième échantillon a été prélevé dans l'Oise à Méry-sur-Oise. Les valeurs de débit mesurées les jours de prélèvements sont indiquées ci-dessous pour la Seine et la Marne (Tableau 1).

Tableau 1. Débits mesurés en Seine et en Marne à proximité des sites d'échantillonnage de la campagne 2022.

Fleuve	Lieu de mesure	Date	Débit (m ³ /s)
Seine	Alfortville	25/07	60
Marne	Gournay-sur-Marne	26/07	28

Six échantillons ont été prélevés en 2023 dans la Marne (Gournay-sur-Marne) et la Seine (Choisy-le-Roi) au cours de trois périodes différentes. Deux campagnes de prélèvements ont eu lieu en avril 2023 et en juillet 2023. Les valeurs de débit mesurées au moment des prélèvements sont indiquées ci-dessous (Tableau 2).

Tableau 2. Débits mesurés en Seine et en Marne à proximité des sites d'échantillonnage de la campagne 2023.

Fleuve	Lieu de mesure	Date	Débit (m³/s)
Seine	Alfortville	11/04	241
		26/04	190
		19/07	55
Marne	Gournay-sur-Marne	11/04	152
		26/04	82
		21/07	32

(2) Les eaux usées traitées et brutes

Quatre échantillons ont été prélevés entre février et avril 2022 en sortie des trois principales STEU de l'agglomération parisienne (Seine Valenton, Seine centre, Seine aval) par temps sec. Les échantillons de la STEU Seine aval ont été prélevés en sortie de la filière d'ultrafiltration.

Un échantillon d'eaux usées brutes a été prélevé en entrée de la STEU Seine centre en avril 2022, par temps sec. Ce type d'échantillon peut être représentatif de la matière organique contenue dans les rejets de temps de pluie (RUTP) même si, bien entendu, contrairement aux RUTP, il n'est pas dilué par des eaux de ruissellement pluvial. Il peut également être représentatif des échantillons de mauvais branchements même s'il est probable que le temps de transit des eaux usées jusqu'à l'entrée de la STEU Seine centre (plusieurs heures) soit largement supérieur aux temps de transit dans les réseaux d'eaux pluviales subissant de mauvais raccordements. Ce temps de transit plus important pourrait entraîner une consommation du CODRB avant l'arrivée à la STEU Seine centre.

En 2023, un échantillon d'eaux usées traitées a été prélevé en sortie de la filière de filtration membranaire de la STEU Seine aval en mai 2023 par temps sec.

(3) Les mauvais branchements

Dans les réseaux d'assainissement séparatifs, des eaux usées domestiques peuvent se trouver dans les réseaux d'eaux pluviales en raison du mauvais branchement des canalisations d'eaux usées. Cela entraîne le rejet d'eaux usées brutes dans les cours d'eau par temps sec et par temps de pluie.

Deux échantillons ont été prélevés dans le réseau d'eaux pluviales en septembre 2022 sur la commune de Sucy-en-Brie. En juin 2023, deux échantillons ont été prélevés au niveau d'un déversoir d'orage sur la commune de Champigny-sur-Marne. Le prélèvement des échantillons a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur automatique. Il a été réalisé par temps sec, sans dilution par des eaux pluviales, comme l'indiquent les conductivités mesurées (1100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ). L'échantillon a été récupéré directement après prélèvement.

Un récapitulatif des échantillons collectés en 2022 et 2023 est présenté dans le tableau 3.

Tableau 3. *Lieu d'échantillonnage, période des suivis cinétiques pour les campagnes d'échantillonnage 2022 et 2023.*

Type d'échantillon	Localisation	Début	Fin
<i>Rivières amont agglomération parisienne</i>			
Seine	Ablon-sur-Seine	25/07/2022	06/09/2022
Seine	Choisy-le-Roi	12/04/2023	25/05/2023
Seine	Choisy-le-Roi	26/04/2023	13/06/2023
Seine	Choisy-le-Roi	19/07/2023	08/09/2023
Marne	Neuilly-sur-Marne	26/07/2022	06/09/2022
Marne	Neuilly-sur-Marne	12/04/2023	25/05/2023
Marne	Neuilly-sur-Marne	26/04/2023	13/06/2023
Marne	Neuilly-sur-Marne	21/07/2023	08/09/2023
Oise	Méry-sur-Oise	27/07/2022	06/09/2022
<i>Eaux usées traitées et brutes</i>			
Eaux usées traitées	Seine Centre	21/02/2022	07/04/2022
Eaux usées traitées	Seine Valenton	08/03/2022	22/04/2022
Eaux usées traitées	Seine Aval	29/03/2022	13/05/2022
Eaux usées traitées	Seine Centre	25/04/2022	09/06/2022
Eaux usées traitées	Seine Aval	12/05/2023	27/06/2023
Eaux usées brutes	Seine Centre	11/04/2022	30/05/2022
<i>Mauvais branchements</i>			
Mauvais branchement	Noisy-le-Grand	11/05/2022	27/07/2022
Mauvais branchement	Sucy-en-Brie	21/09/2022	15/11/2022
Mauvais branchement	Sucy-en-Brie	26/09/2022	15/11/2022
Mauvais branchement	Champigny-sur-Marne	25/05/2023	12/07/2023
Mauvais branchement	Champigny-sur-Marne	30/05/2023	17/07/2023

1.2 Suivi cinétique de la biodégradation de la matière organique

1.2.1 Préparation des échantillons

Toute la verrerie utilisée a été nettoyée à l'aide d'un détergent et grillée à 550°C pour éliminer les résidus de MO, à l'exception de certaines pièces qui n'ont pas pu être grillées et ont été abondamment rincées à l'eau ultrapure après le nettoyage au détergent.

Pour chaque échantillon collecté et filtré avant incubation, la cinétique de biodégradation du COD a été étudiée et a permis d'obtenir les concentrations en CODRB, CODLB, CODB et CODR.

15 ml d'échantillon ont été filtrés à 2 µm (filtre GMF, Whatman) afin de constituer un inoculum pour le suivi cinétique de cet échantillon : cette filtration permet d'éliminer les protozoaires tout en laissant les bactéries. Les échantillons ont ensuite été filtrés à 2,7 µm (filtre GF/D, Whatman) puis à 0,7 µm (filtre GF/F, Whatman) et enfin à 0,2 µm (filtres en fibre d'acétate de cellulose Sartorius™) pour les « stériliser » en éliminant toutes les bactéries et arrêter la biodégradation. Les filtres en fibre de verre (GF/D et GF/F) ont été grillés à 550 °C avant utilisation afin d'éliminer les résidus de MO. Les filtres en fibre de cellulose utilisés ont été rincés avec 1500 ml d'eau osmosée et 500 ml d'eau ultrapure avant utilisation afin d'éviter la contamination en MO par les matériaux cellulosiques. Après les trois étapes de filtration décrites ci-dessus et réalisées en duplicat, 500 ml d'échantillon filtré ont été placés dans un bioréacteur puis inoculés avec 2,5 ml d'inoculum préalablement prélevé (c'est-à-dire 0,5 % du volume initial contenu dans les bioréacteurs). Le suivi cinétique de la biodégradation de la MOD contenue dans ces échantillons va nous permettre de déterminer les fractions CODRB, CODLB et CODR. Ces opérations sont réalisées en duplicat pour chaque échantillon prélevé.

Un échantillon à blanc a été préparé pour chaque suivi cinétique afin de surveiller la contamination provenant de l'environnement des bioréacteurs. L'échantillon blanc est constitué de 500 ml d'eau ultrapure.

1.2.2 Suivi cinétique de la biodégradation

La biodégradation de la MO contenue dans les échantillons filtrés a été suivie pendant une durée de 45 jours. L'incubation s'est déroulée à l'obscurité afin d'éviter la photodégradation de la MOD, à 20°C et sous agitation continue (Figure 1). Les bioréacteurs sont de simples bécards, recouverts d'une feuille d'aluminium percée de quelques trous d'un diamètre de 1 cm environ afin de permettre la circulation de l'O₂ pour maintenir des conditions aérobies. Le maintien d'un niveau élevé d'O₂ dissous a été vérifié lors de l'optimisation du protocole en 2021 sur des échantillons contenant des concentrations élevées de CODRB (Musabimana et al., 2021).



Figure 1. Plaque d'agitation magnétique avec bioréacteurs contenant des échantillons incubés.

Au cours de la période d'incubation de 45 jours, des aliquotes de 25 à 30 ml ont été recueillies dans les bioréacteurs à des intervalles de temps déterminés (0, 15 h ; 30 h ; 45 h ; 120 j ; 1080 h) afin de suivre l'évolution de la teneur en carbone organique et de l'intensité de fluorescence des échantillons incubés.

Les aliquotes ont été filtrées à l'aide de filtres seringue (0,2 µm). Afin de limiter les contaminations, les filtres ont été rincés avec 50 ml d'eau ultrapure et également avec les premiers ml de l'aliquote. Les aliquotes filtrées ont été disposées dans deux flacons en verre ambrés avant analyse par spectrométrie de fluorescence et analyse du COD. Lorsqu'il n'était pas possible d'effectuer une analyse immédiate, les aliquotes prélevées étaient conservées en chambre froide à 4°C.

Le poids du contenu de chaque bioréacteur a été mesuré avant le début de l'incubation et après la période d'incubation de 45 jours afin de pouvoir évaluer la quantité d'eau évaporée pendant la période d'incubation. Ce calcul nous a permis de corriger les mesures de concentration de COD et de fluorescence des échantillons en tenant compte de l'évaporation de l'eau.

1.3 Fractionnement du carbone organique selon sa biodégradabilité

Les concentrations de COD_{RB}, COD_{LB}, COD_B et COD_R ont été calculées selon les formules décrites ci-dessous.

$$COD_{RB} = COD_{t_0} - COD_{t_{120}} \quad (1)$$

avec COD_{t₀} correspondant à la concentration de COD mesurée immédiatement après l'inoculation et COD_{t₁₂₀} correspondant à la concentration de COD mesurée cinq jours (soit 120 heures) après l'inoculation.

$$COD_{LB} = COD_{t_{120}} - COD_{t_{1080}} \quad (2)$$

avec COD_{t₁₀₈₀} correspondant à la concentration de COD mesurée 45 jours après l'inoculation (soit 1080 heures).

$$COD_B = COD_{t_0} - COD_{t_{1080}} = COD_{RB} + COD_{LB} \quad (3)$$

$$COD_R = COD_{t_{1080}} = COD - COD_B \quad (4)$$

1.4 Analyse des échantillons

1.4.1 Analyse de la concentration en carbone organique dissous

Les analyses de COD ont été effectuées à l'aide d'un analyseur Shimadzu COT-L. Des blancs et des solutions de contrôle ont été utilisés pour détecter de potentielles contaminations pendant l'analyse ainsi que la dérive du signal de l'analyseur. Les blancs étaient constitués d'eau ultrapure et la solution témoin était constituée d'une solution préparée à 5 mg/L de COD.

1.4.2 Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D

Le principe de la fluorescence de la MOD

La fluorescence est un phénomène qui survient lorsqu'un composé ayant auparavant été excité par absorption d'énergie issue d'une source lumineuse (type UV-Vis) présente la faculté de réémettre cette énergie sous forme de rayonnement. Celui-ci est émis de façon quasi instantanée, à une longueur d'onde λ (nm) plus grande que celle de la lumière d'origine.

Pour fluorescer, les molécules doivent comporter des fluorophores naturels (aminoacides, structures aromatiques, porphyrines, acides organiques). On nommera ainsi fluorophore toute molécule susceptible d'absorber l'énergie sous forme de photon à une longueur d'onde spécifique (excitation) et de la relaxer sous forme d'émission lumineuse spontanée à une longueur d'onde plus importante (et donc moins d'énergie) dans

le domaine du visible ou de l'ultraviolet.

La MO comporte une fraction optiquement active capable d'absorber la lumière dans le spectre du visible (400-700 nm) et de l'ultraviolet (200-400 nm) que l'on regroupe sous le terme « MO chromophorique ». L'absorption par cette fraction du COD est maximale dans l'ultraviolet et diminue jusqu'à une absorption proche de zéro dans la partie rouge du spectre. Un sous-ensemble de la MO chromophorique est défini comme « MO fluorescente », étant donné sa capacité à émettre de la fluorescence (Stedmon et Cory, 2014).

La spectrométrie de fluorescence permet de différencier les fractions de la MOD via la présence de fluorophores, qui dépendent en grande partie des propriétés physico-chimiques intrinsèques de la MOD et de son environnement chimique (Hudson et al., 2008). Cette technique permet d'apporter des informations sur la composition de la MOD ou sur les transformations qu'elle subit (Weber, 1988 ; Vodacek et al., 1997).

Les variations de composition chimique et de structures moléculaires de la MOD peuvent être visualisées via la mesure de paramètres tels que l'intensité maximale de fluorescence (Coble, 1996), les ratios de fluorescence (McKnight et al., 2001) ou encore la localisation des bandes d'excitation et d'émission, permettant ainsi d'obtenir des informations sur la quantité, les sources et la nature de la MOD (Stedmon et al., 2008 ; Goldman et al., 2012).

L'analyse en spectrométrie de fluorescence 3D : mode opératoire

Les analyses par spectroscopie de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence FP-8300 JASCO équipé d'une lampe au xénon de 150 W. Les aliquotes ont été analysées dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 cm. Entre chaque analyse, la cuve a été rincée au moins cinq fois à l'eau ultrapure pour éviter les contaminations. Les paramètres de mesures des spectres de fluorescence pour les blancs (eau ultrapure) et les échantillons sont les suivants: 240-450 nm avec intervalles de 5 nm en excitation (Ex) et 250-600 nm avec intervalles de 2 nm en émission (Em), pour une vitesse de scan de 1000 nm/min, un temps de réponse de 0,1 s et un voltage de 387 V pour le photomultiplicateur.

Avant de mesurer les analyses par spectroscopie de fluorescence, les absorbances des aliquotes ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre UV-visible SECOMAM Uviline 9400. Les aliquotes dont l'absorbance était supérieure à 0,08 ont été diluées avec de l'eau ultrapure afin d'abaisser leur absorbance (254 nm) à 0,05 et ainsi éviter l'effet de filtre interne.

Le logiciel SpectraManager II est utilisé pour importer au format CSV les données provenant des spectres de fluorescence 3D mesurés. Pour chaque échantillon, une procédure de correction du signal de fluorescence est appliquée selon les étapes suivantes. Tout d'abord, les spectres sont normalisés en fonction de l'aire due à la diffusion Raman mesurée dans l'eau ultrapure. Cette aire est mesurée tous les jours d'analyse à une excitation de 350 à 360 nm avec des intervalles de 5 nm et une émission de 383 à 410 nm avec des intervalles de 0,5 nm. Ensuite, le blanc (eau ultrapure), également normalisé par l'aire due à la diffusion Raman, est soustrait aux échantillons. Si l'échantillon a été dilué pour éviter un effet de filtre interne, le spectre obtenu est multiplié par le facteur de dilution correspondant. Toutes ces étapes sont automatisées à l'aide d'un code python.

L'objectif ici étant d'établir des modèles prédictifs des concentrations en CORB, CODLB et CODR sur la base des mesures de fluorescence réalisables par la sonde de fluorescence Fluocopée®, les valeurs de fluorescence des 32 fluorophores mesurables par la sonde Fluocopée ont été extraites des spectres 3D. Tous les ratios possibles de ces 32 fluorophores ont été calculés. Les modèles prédictifs établis ici seront donc utilisables avec la sonde Fluocopée.

1.5 Modèles prédictifs

Dans le cadre de ce travail, seuls les modèles prédictifs du CODRB, fraction la plus réactive de la MO, seront

présentés. Afin de construire un modèle prédictif des concentrations de CODRB (variable à expliquer), les intensités de fluorescence mesurées pour les 32 fluorophores analysés ici et leurs ratios ont été utilisés comme variables explicatives. Deux jeux de variables explicatives différents ont été construits, appelés respectivement *Variation* et t_0 .

- (1) Pour le jeu de variables explicatives appelé *Variation*, les variables explicatives sont les variations d'intensité de fluorescence (et de leurs ratios) entre le temps t_0 et t_{120} associées à la consommation de la fraction de CODRB. Elles sont calculées à l'aide de la formule ci-dessous.

$$(i) \quad V_{CODRB} = F_{t_0} - F_{t_{120}}$$

avec :

- V_{CODRB} la variation d'une mesure de fluorescence donnée associée à la consommation de l'ensemble du CODRB dans l'échantillon,
- F_{t_0} la valeur de cette mesure de fluorescence à t_0 ,
- $F_{t_{120}}$ la valeur de cette mesure de fluorescence à t_{120} (soit après cinq jours d'incubation).

- (2) Pour le jeu de variables explicatives t_0 , seules les mesures de fluorescence effectuées sur les aliquotes à t_0 , avant incubation, ont été utilisées comme variables explicatives.

Ces deux jeux de variables explicatives comprennent 528 variables explicatives quantitatives, les intensités de fluorescence des 32 fluorophores de la sonde Fluocopée et les valeurs des 496 ratios de fluorophores possibles. Ce nombre de variables explicatives étant nettement trop important pour établir des modèles prédictifs, il a donc été nécessaire d'en éliminer. Parmi ces 528 variables explicatives, celles dont la variance était inférieure à 0,1 ont été éliminées afin de ne conserver que les variables explicatives qui apportent suffisamment d'informations. Par ailleurs, nous n'avons conservé qu'une seule variable explicative par groupe de variables fortement intercorrélées ($R^2 > 0,9$). Après sélection des variables explicatives, 5 et 9 variables explicatives ont été retenues respectivement pour les modèles prédictifs avec les jeux de variables explicatives, *Variation* et t_0 .

En plus de ces variables explicatives quantitatives, une variable explicative qualitative, la source de MOD (cf. type d'échantillon tableau 3), a été utilisée pour l'établissement des modèles prédictifs.

La calibration des modèles prédictifs a été effectuée en utilisant la régression par les moindres carrés partiels, appelée en anglais *Partial Least Squares Regression* (PLS-R). Il s'agit d'une méthode efficace pour avoir un critère de minimisation des covariances bien maîtrisé. Son utilisation est recommandée dans le cas où un grand nombre de variables explicatives serait utilisé, ou lorsqu'il y a de fortes colinéarités entre les variables (Cramer, 1993). La calibration des modèles prédictifs a été effectuée avec XLSTAT® (Lumivero).

2 Résultats et discussion

2.1 Fractionnement du carbone organique

Nous avons réalisé l'incubation de 20 échantillons différents. À chaque temps, les concentrations en COD ont été déterminées, permettant le calcul des concentrations en CODRB, CODLB, CODB et CODR. La concentration de COD dans les échantillons blancs à t_0 a été mesurée et présente des valeurs inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique ($0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$). Au cours de l'incubation, les valeurs de COD mesurées dans les blancs étaient également inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique. Ces résultats tendent à démontrer que les échantillons n'ont pas été soumis à des contaminations significatives pendant les incubations.

2.2 Carbone organique dissous (COD)

Les échantillons de rivière présentent logiquement la plus faible concentration de COD parmi les différentes sources de MOD étudiées (Figure 2) avec une moyenne de 2,5 mgC.L⁻¹. Les échantillons d'effluents de STEU présentent quant à eux une concentration de COD plus élevée (Figure 2) avec une valeur moyenne de 7,0 mgC.L⁻¹. Pour ces deux types d'échantillon, la dispersion est faible, avec moins d'un facteur 2 entre les valeurs minimales et maximales. Les échantillons de mauvais branchements présentent les valeurs de concentration en COD les plus élevées parmi les différentes sources de MOD étudiées, avec une valeur moyenne de 41,2 mgC.L⁻¹, nettement plus élevée que dans l'échantillon d'eaux usées brutes (24,5 mgC.L⁻¹). Nous pouvons également observer que les concentrations de COD dans les échantillons de mauvais branchements présentent la dispersion la plus élevée de toutes les sources de MOD étudiées, avec des valeurs variant d'un facteur 7 entre les valeurs les plus faibles (≈ 10 mgC.L⁻¹) et les valeurs les plus élevées (≈ 70 mgC.L⁻¹).

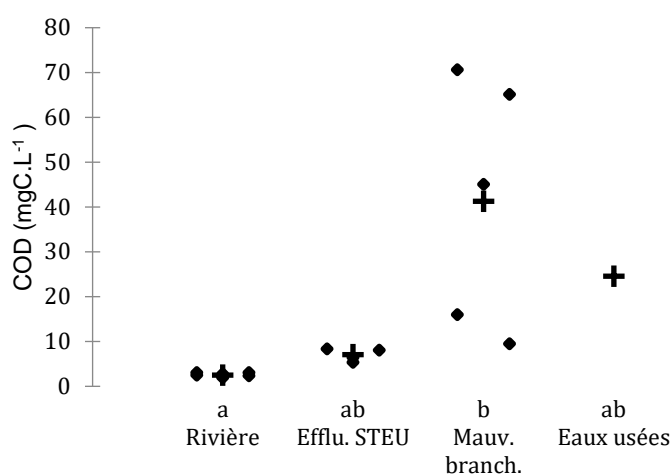


Figure 2. Concentrations de COD dans les différents types de source de MOD. + : moyennes des séries de données. Les différences statistiquement significatives ($p < 0,05$) des valeurs médianes sont indiquées par des lettres différentes.

2.1.1 Carbone organique dissous biodégradable (CODB)

Comme pour les concentrations en COD, les échantillons de rivière présentent logiquement la plus faible concentration de CODB parmi les différentes sources de MOD étudiées (Figure 3) avec une moyenne de 0,8 mgC.L⁻¹. Les échantillons d'effluents de STEU présentent la deuxième plus faible concentration de CODB (Figure 2) avec une valeur moyenne de 1,7 mgC.L⁻¹. Pour ces deux types d'échantillon, la dispersion est faible avec moins d'un facteur 2 entre les valeurs minimales et maximales. Les échantillons de mauvais branchements présentent à nouveau les valeurs de concentration en CODB les plus élevées des sources de MOD étudiées, avec une valeur moyenne de 29,7 mgC.L⁻¹, sensiblement plus élevée que dans l'échantillon d'eaux usées brutes (20,5 mgC.L⁻¹). Encore une fois, les échantillons de mauvais branchements présentent une dispersion importante des concentrations en CODB avec un facteur supérieur à 10 entre les valeurs minimales et maximales.

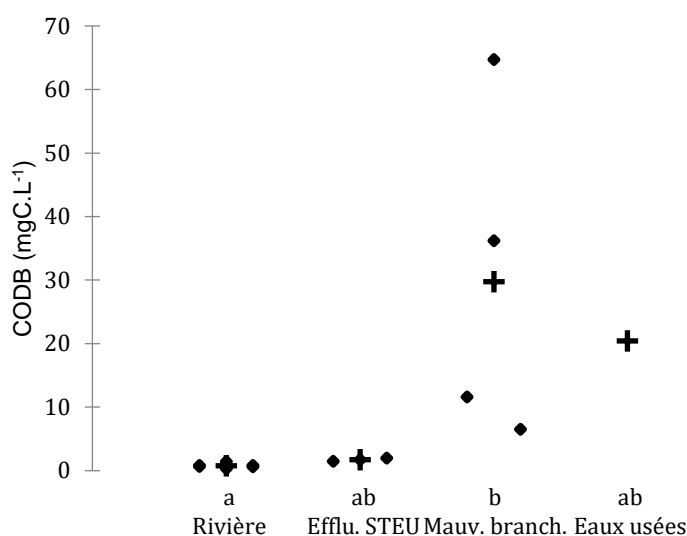


Figure 3. Concentrations de CODB dans les différents types de source de MOD. + : moyennes des séries de données. Les différences statistiquement significatives ($p < 0,05$) des valeurs médianes sont indiquées par des lettres différentes.

La proportion de CODB par rapport au COD se situe à des niveaux similaires, entre 25 et 30 % pour les échantillons de rivière et d’effluents de STEU (Figure 4). La dispersion des valeurs est nettement supérieure pour les échantillons de rivière. En effet, la nature de la MOD varie selon la saison et les conditions hydrologiques et également d’une rivière à l’autre, modifiant ainsi sa biodégradabilité.

Les échantillons de mauvais branchements ainsi que l’échantillon d’entrée de STEU présentent logiquement une très forte biodégradabilité puisqu’environ 80 % du COD sont sous forme de CODB.

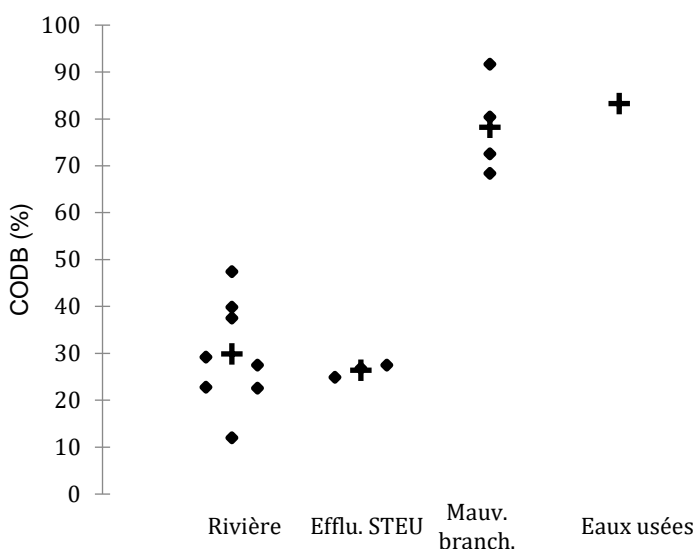


Figure 4. Proportion de CODB dans les différents types de source de MOD. + : moyennes des séries de données.

2.1.2 Carbone organique dissous rapidement biodégradable (CODRB)

Les échantillons de rivière présentent les concentrations les plus faibles de CODRB, avec une valeur moyenne de $0,26 \text{ mgC.L}^{-1}$ (Figure 5). Les effluents de STEU présentent également des valeurs très faibles avec une moyenne de $1,2 \text{ mgC.L}^{-1}$. Les échantillons de mauvais branchements et d'eaux usées non traitées présentent les valeurs les plus élevées, avec respectivement $17,2$ et $30,2 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Les valeurs élevées des échantillons de mauvais branchements par rapport à notre échantillon unique d'entrée de STEU pourraient être dues au fait que le temps de séjour de ces eaux usées est sans doute sensiblement plus court que celui des eaux usées en entrée de la STEU Seine centre (plusieurs heures), ce qui favorise le maintien de la MO fraîche (CODRB). En effet, avec des temps de séjour de plusieurs heures, les eaux usées en entrée de la STEU Seine centre ont déjà subi des processus de biodégradation dans le réseau, diminuant ainsi la concentration en CODRB.

Les fractions de CODRB par rapport aux valeurs de COD ont été calculées pour tous les échantillons incubés et sont présentées en Figure 6.

Les échantillons de rivière présentent la plus faible proportion relative de CODRB parmi les différentes sources de MOD étudiées avec une valeur moyenne de 11 %. Les effluents de STEU présentent des valeurs à peine plus élevées avec 16 %. Pour les rivières, la fraction de CODRB est environ trois fois inférieure à celle du CODB (10 % vs. 30 %). Il apparaît donc que le CODB de la rivière est environ aux deux-tiers sous forme de CODLB et à un tiers sous forme de CODRB. Pour les effluents de STEU, cette proportion est inversée, avec environ 60 % du CODB sous forme de CODRB.

Les échantillons de mauvais branchements et d'entrée de STEU présentent logiquement des fractions de CODRB nettement plus élevées avec respectivement 64 % et 70 % du COD. Pour ce type d'échantillons, plus de 80 % du CODB sont sous forme de CODRB.

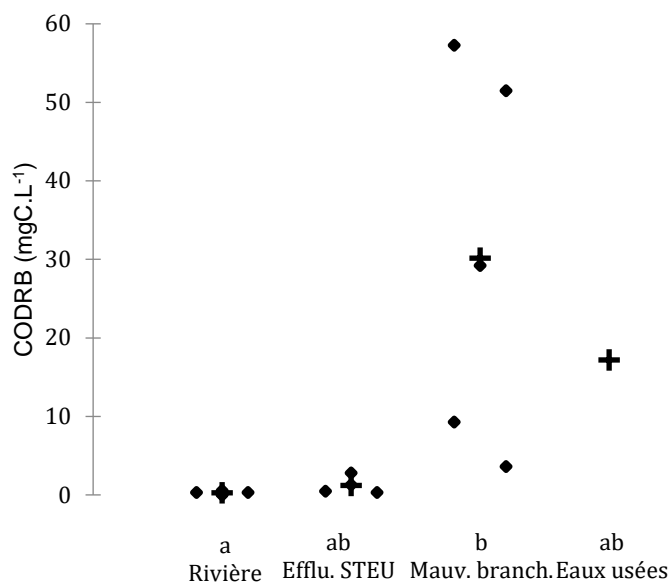


Figure 5. Concentrations de CODRB dans les différents types de source de MOD. + : moyennes des séries de données. Les différences statistiquement significatives ($p < 0,05$) des valeurs médianes sont indiquées par des lettres différentes.

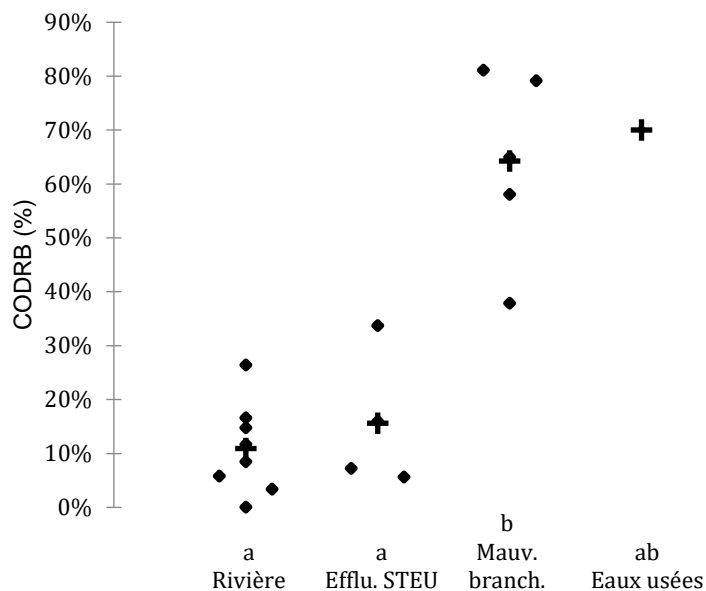


Figure 6. Proportion de CODRB dans les différents types de source de MOD. + : moyennes des séries de données. Les différences statistiquement significatives ($p < 0,05$) des valeurs médianes sont indiquées par des lettres différentes.

2.2 Les modèles prédictifs de la concentration en CODRB

Les modèles prédictifs ont été établis en prenant comme variables explicatives les variables issues de l'analyse en spectrométrie de fluorescence (cf. 1.5.1). Le type de source de matière organique (mauvais branchements, eaux usées en entrée de STEU, eaux usées traitées, rivières) a été utilisé comme variable qualitative, car cela permet d'obtenir de meilleurs modèles prédictifs. Seuls les modèles prédictifs du CODRB sont présentés ici.

Les deux modèles prédictifs du CODRB, basés sur les jeux de variables explicatives *Variation* et t_0 , présentent des niveaux de qualité élevés (Tableau 4). Il ne semble pas y avoir de différence significative entre ces deux modèles.

Tableau 4. Indices de qualité pour les deux modèles prédictifs du CODRB.

Modèle	Jeu de variables explicatives	Composants PLS	Nombre individus	R ²	Q ²
(1)	<i>Variation</i>	3	20	0,944	0,854
(2)	t_0	3	20	0,930	0,857

Les résidus absolus, c'est-à-dire l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites exprimées en mgC.L⁻¹, sont présentés dans le tableau 5. Les concentrations de CODRB mesurées en fonction des concentrations de CODRB prédites dans les modèles (1) et (2) sont présentées en Figure 7.

Tableau 5. Valeurs des résidus absolus (mgC.L⁻¹) pour les modèles prédictifs du CODRB. Q1 : 1er quartile ; Q3 : 3e quartile.

Modèle	Jeu de variables explicatives	Q1	Médiane	Q3
(1)	<i>Variation</i>	0,51	0,91	1,49
(2)	t_0	0,43	0,90	1,48

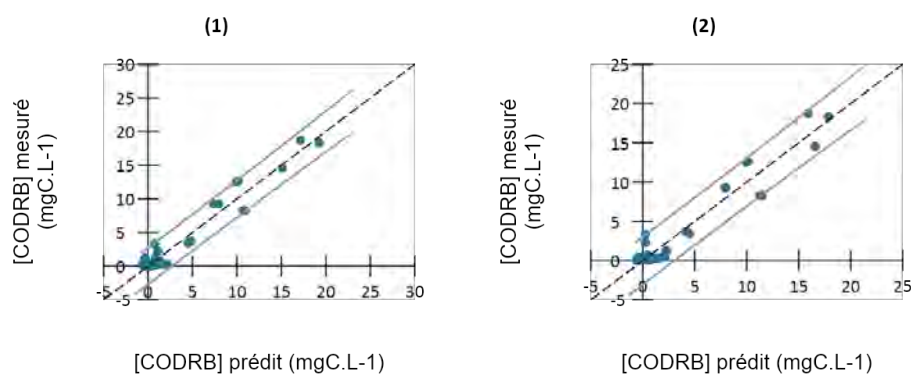


Figure 7. Concentrations de CODRB mesurées en fonction des concentrations de CODRB prédites dans les modèles (1) et (2). Les lignes pointillées représentent une corrélation théorique de R²=1. Les lignes pleines représentent l'intervalle de confiance à 95 % de la prédiction.

Les résultats obtenus sont bons pour les deux modèles prédictifs du CODRB, y compris le modèle n'utilisant comme variables explicatives que les mesures de fluorescence réalisées dans l'échantillon avant incubation (t_0). En outre, les 32 fluorophores utilisés sont ceux mesurés par la sonde Fluocopée®. Il apparaît donc que les résultats obtenus ici devraient permettre à court terme l'évaluation des concentrations de CODRB *in situ* et à haute fréquence grâce au déploiement des sondes Fluocopée en Seine, de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne.

Ces résultats seront rendus plus robustes en 2024 avec d'autres échantillons incubés (fin 2023/2024) permettant de disposer d'un jeu de données plus important encore. Par ailleurs, nous disposons d'un très grand nombre de variables explicatives possibles (de l'ordre de 500), mais afin de pouvoir calibrer les modèles prédictifs en PLS, nous avons dû en éliminer un très grand nombre pour n'en garder qu'une dizaine. Même si la procédure de sélection est pertinente, il est probable que l'utilisation de toutes les variables explicatives permettrait d'obtenir de meilleurs résultats encore. Cela sera testé en 2024 avec l'utilisation de méthodes de *Machine Learning* qui utilisent des arbres de décision.

Conclusion et perspectives

Le premier objectif de ces travaux était de mettre à jour, surtout pour les effluents de STEU, le fractionnement du carbone selon sa biodégradabilité dans les différentes sources de MO dans la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne. Les résultats obtenus montrent logiquement les valeurs les plus faibles de COD, CODB et CODRB pour les échantillons de Seine et de Marne prélevés à l'amont des principaux rejets de l'agglomération parisienne. Les fractions de CODB et CODRB par rapport au COD sont assez faibles, se situant respectivement à 30 % et 11 %. Pour les échantillons prélevés en sortie de STEU, les concentrations en COD sont nettement supérieures aux concentrations de COD en rivière avec des valeurs de l'ordre de 7 mgC.L⁻¹ contre 2,4 mgC.L⁻¹ en rivière. La biodégradabilité du COD en sortie de STEU est assez faible, avec des proportions de CODB de 26 % et de 16 % pour le CODRB. Pour les échantillons de mauvais branchements, les valeurs de COD (41 mgC.L⁻¹) sont très nettement plus élevées ainsi que les fractions de CODRB (64 %) et CODB (78 %). Ces résultats sont logiques dans la mesure où ces échantillons de mauvais branchements sont constitués d'eaux usées domestiques non diluées par des eaux pluviales (conditions de temps sec ici) et avec des temps de transit courts.

Le second objectif de ces travaux était de mettre en évidence des indicateurs issus de l'analyse en spectrométrie de fluorescence permettant d'estimer les concentrations en CODRB, CODB et CODR sur la base d'une simple mesure en spectrométrie de fluorescence. Seuls les résultats obtenus pour la prédiction du CODRB sont présentés ici. Des modèles prédictifs du CODRB ont été établis en utilisant comme variables explicatives les mesures de fluorescence réalisées pour les fluorophores mesurés par la sonde Fluocopée. Il s'avère que les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants, ouvrant la voie à la caractérisation *in situ* et à haute fréquence des concentrations en COD, CODRB et CODB en rivière par des sondes Fluocopée. L'interprétation qualitative des mesures de fluorescence réalisées pendant les incubations sera présentée dans le manuscrit de thèse de Nadège Musabimana. Cela permettra une interprétation mécanistique des processus de biodégradation.

Dans le cadre du programme MeSeine, en collaboration avec le SIAAP et le SEDIF, des sondes Fluocopée sont en cours de déploiement de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. Cela permettra de suivre en temps réel et à haute fréquence les concentrations en COD, CODRB, CODB et CODR de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne et de mettre ainsi en évidence les impacts de celle-ci sur ces paramètres, et également de mieux comprendre les processus biogéochimiques qui affectent la MO dans le bassin de la Seine.

Bibliographie

- Artifon, V., Zanardi-Lamardo, E., Fillmann, G., 2019. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of The Total Environment* 649, 1620–1635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.385>
- Bauer, J.E., Bianchi, T., 2011. Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation, in: *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. pp. 7–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00502-7>
- Besemer, K., Luef, B., Preiner, S., Eichberger, B., Agis, M., Peduzzi, P., 2009. Sources and composition of organic matter for bacterial growth in a large European river floodplain system (Danube, Austria). *Organic Geochemistry* 40, 321–331. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.12.005>
- Buffle J. (1988) *Complexation reactions in aquatic system: an analytical approach*. Ellis Horwood, New York, p 692
- Campbell PGC. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier A, Turner DR (eds) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Wiley, Chichester, Grande-Bretagne, pp 45–102
- Cawley K. M., Butler K. D., Aiken G. R., Larsen L. G., Huntington T. G., and M. McKnight D. (2012) Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed. *Mar. Pollut. Bull.*, 64(8), pp. 1678–1687.
- Coble, P.G. (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51 (4), 325-346. doi: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Derrien, M., Shin, K.-H., Hur, J., 2019. Biodegradation-induced signatures in sediment pore water dissolved organic matter: Implications from artificial sediments composed of two contrasting sources. *Science of The Total Environment* 694, 133714. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133714>
- Even, S., Poulin, M., Garnier, J., Billen, G., Servais, P., Chesterikoff, A., Coste, M., 1998. River ecosystem modelling: Application of the PROSE model to the Seine river (France), in: Amiard, J.-C., Le Rouzic, B., Berthet, B., Bertru, G. (Eds.), *Oceans, Rivers and Lakes: Energy and Substance Transfers at Interfaces, Developments in Hydrobiology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 27–45. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5266-2_3
- Goldman, J.H., Rounds, S.A., Needoba, J.A. (2012) Applications of Fluorescence Spectroscopy for Predicting Percent Wastewater in an Urban Stream. *Environmental Science & Technology* 46, 4374–4381. doi: 10.1021/es2041114
- Jiang, T., Skjellberg, U., Björn, E., Green, N.W., Tang, J., Wang, D., Gao, J., Li, C., 2017. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) and relationship with dissolved mercury in Xiaoqing River-Laizhou Bay estuary, Bohai Sea, China. *Environmental Pollution* 223, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.006>
- Jiao, N., Herndl, G., Hansell, D., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S., Kirchman, D., Weinbauer, M., Luo, T., Chen, F., Azam, F., 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean. *Nature reviews. Microbiology* 8, 593–9. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2386>
- Lambert T., Bouillon S., Darchambeau F., Morana C., Roland F.A.E., Descy J-P., Borges A.V. (2017) Effects of human land use on the terrestrial and aquatic sources of fluvial organic matter in a temperate river basin (The Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry* 136, <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0387-9>
- Li, D., Zhang, J., Huang, D., Wu, Y., Liang, J., 2002. Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) Estuary. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.* 45, 1137–1146. <https://doi.org/10.1360/02yd9110>
- Matar, Z., 2012. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés.

- 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. *Limnology and Oceanography* 46, 38–48.
- Mostofa, K.M.G., Yoshioka, T., Mottaleb, A., Vione, D., 2012. Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments. Springer Science & Business Media.
- Muresan, B., Pernet-Coudrier, B., Cossa, D., Varrault, G., 2011. Measurement and modeling of mercury complexation by dissolved organic matter isolates from freshwater and effluents of a major wastewater treatment plant. *Applied Geochemistry* 26, 2057–2063. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.003>
- Musabimana, N., Goffin, A., Guérin, S., Rocher, V., 2021. Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique contenue dans les rejets urbains par spectrofluorescence 3D.
- Ni, M., Li, S., Santos, I., Zhang, J., Luo, J., 2020. Linking riverine partial pressure of carbon dioxide to dissolved organic matter optical properties in a Dry-hot Valley Region. *Science of The Total Environment* 704, 135353. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135353>
- Pernet-coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-vuillemin, M.-H., Verger, A., Mouchel, J.-M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73, 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.064>
- Servais, P., Billen, G., Hascoët, M.-C., 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research* 21, 445–450. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90192-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90192-8)
- Stedmon, C.A., Bro, R. (2008) Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* 6, 572–579.
- Stedmon, C.A., Cory, R.M. (2014) Biological origins and fate of fluorescent dissolved organic matter. in P Coble, J Lead, A Baker, D Reynolds & RGM Spencer (eds), *Aquatic organic matter fluorescence*. Cambridge University Press, pp. 278-300. Cambridge Environmental Chemistry Series
- Steinsberger, T., Schwefel, R., Wüest, A., Müller, B., 2020. Hypolimnetic oxygen depletion rates in deep lakes: Effects of trophic state and organic matter accumulation. *Limnology and Oceanography* 65, 3128–3138. <https://doi.org/10.1002/lno.11578>
- Taft, J.L., Taylor, W.R., Hartwig, E.O., Loftus, R., 1980. Seasonal oxygen depletion in Chesapeake Bay. *Estuaries* 3, 242–247. <https://doi.org/10.2307/1352079>
- Vodacek, A., Blough, N.V., DeGrandpre, M.D., Peltzer, E.T., Nelson, R.K. (1997) Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.* 42, 674–686.
- Weber, J.H. (1988) Binding and Transport of Metals by Humic Materials. Frimmel F.H., Christman R.F. Eds, *Humic Substances and their Role in the Environment*, Dahlem Workshop Reports, John Wiley & Sons, New York, 165-178.

Inférence des propriétés physiologiques des bactéries et de la biodégradabilité de la matière organique à partir d'incubations d'eau à l'obscurité – cadre bayésien ¹

Shuaitao Wang^{1,*}, Nicolas Flipo², Josette Garnier¹

¹ UMR 7619 METIS, Sorbonne Université, CNRS, EPHE, 75005 Paris, France

² Centre de Géosciences, Mines Paris - PSL, 77300 Fontainebleau, France

* shuaitao.wang@upmc.fr

Résumé

Les propriétés physiologiques des bactéries (taux de croissance maximal, taux de mortalité et rendement de croissance) et la biodégradabilité de la matière organique jouent un rôle essentiel pour modéliser le métabolisme d'un écosystème aquatique. Dans ce chapitre, une méthode de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples a été utilisée pour inférer les propriétés des bactéries et la biodégradabilité du carbone organique à partir d'expériences d'incubation d'eau au noir (mesures des concentrations en carbone organique dissous et biomasse bactérienne). Les sept échantillons d'eau ont été prélevés dans des milieux aquatiques variés (eaux de surface, eaux souterraines, rejets traités par station d'épuration).

Les résultats montrent que le taux de mortalité des bactéries dans les sept échantillons est stable. La moyenne des valeurs les plus probables des taux de mortalité est estimée à 0.0118 h^{-1} , ce qui est cohérent avec celle des petites bactéries trouvée pour la Seine (0.0125 h^{-1}). Le taux de croissance maximal caractérisé est plus variable que le taux de mortalité, avec une moyenne de 0.056 h^{-1} . De plus, le rendement de croissance des bactéries dans les eaux traitées semble plus élevé que celui des eaux naturelles (0.368 vs. 0.235). Quant à la biodégradabilité du carbone organique dissous, le pourcentage de carbone organique dissous biodégradable est généralement plus élevé dans les eaux naturelles (environ 50% vs. 20%). La fraction du carbone organique dissous rapidement biodégradable en 5 jours est très variable tant pour les eaux naturelles que pour les eaux traitées. Les distributions statistiques a posteriori montrent que les incertitudes autour de la quantification de la fraction du carbone organique dissous rapidement biodégradable sont élevées.

Enfin, les gammes de variation des propriétés physiologiques des bactéries et de la biodégradabilité du carbone organique dissous sont déterminées à l'aide des intervalles de confiance à 80%. Pour compléter cette étude, il est nécessaire d'appliquer la méthode de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples à d'autres types d'échantillon d'eau (par exemple eaux traitées aux stations du SIAAP, rejets de temps de pluie).

1. Pour citer cet article : Wang, S., Flipo, N., Garnier, J. Inférence des propriétés physiologiques des bactéries et de la biodégradabilité de la matière organique à partir d'incubations d'eau à l'obscurité – cadre bayésien. Dans Flipo, N. (ed), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 5, 2023, pp. 73-90

Points clés

- *Une méthode de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples est utilisée pour inférer les propriétés physiologiques des bactéries et la biodégradabilité du carbone organique dissous ;*
- *Le taux de mortalité estimé est stable tandis que la fraction du COD rapidement biodégradable est très variable ;*
- *Les gammes de variation des paramètres sont déterminées en fonction du type d'échantillon d'eau.*

Abstract

The physiological properties of bacteria (maximum growth rate, mortality rate, and growth yield) and the biodegradability of organic matter play an essential role in modeling the metabolism of an aquatic ecosystem. In this chapter, a Markov Chain Monte Carlo method was used to infer the properties of bacteria and the biodegradability of organic carbon from batch incubation experiments (measuring concentrations of dissolved organic carbon and bacterial biomass). Seven water samples were taken from various aquatic environments (surface waters, groundwater, and treated wastewater).

The results show that the bacterial mortality rate in the seven samples is stable. The average of the most probable values of the mortality rates is estimated at 0.0118 h^{-1} , which is consistent with that found for small bacteria in the Seine River (0.0125 h^{-1}). The characterized maximum growth rate of bacteria is more variable than mortality rate, with an average of 0.056 h^{-1} . Furthermore, the growth yield of bacteria in treated waters appears to be higher than that in natural waters (0.368 vs. 0.235). As for the biodegradability of dissolved organic carbon, the percentage of biodegradable dissolved organic carbon is generally higher in natural waters (approximately 50% vs. 20%). The fraction of dissolved organic carbon rapidly biodegradable in 5 days is highly variable for both natural and treated waters. The posterior distributions show that the uncertainties in the fraction of rapidly biodegradable dissolved organic carbon are high.

Finally, the ranges of variation in the physiological properties of bacteria and the biodegradability of dissolved organic carbon are determined using 80% confidence intervals. To complete this study, it is necessary to apply the MCMC method to other types of water samples, such as wastewater treated by SIAAP stations and combined sewer overflow during rainy periods.

Key points

- A Markov Chain Monte Carlo method is used to infer the physiological properties and biodegradability ;
- The estimated mortality rate is stable, while the fraction of rapidly biodegradable COD is highly variable ;
- The ranges of variation of the parameters of interest are determined based on the type of water sample.

Table des matières

1	Matériel et méthodes	76
1.1	Échantillons d'eau	76
1.2	Incubation au noir	78
1.3	Modèle HSB	78
1.4	Propriétés des bactéries hétérotrophes et biodégradabilité du COD	80
1.5	Méthodes de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples (MCMC)	81
2	Résultats	83
2.1	Paramétrisation et convergence du MCMC	83
2.2	Simulation du COD et de la biomasse bactérienne hétérotrophe	84
2.3	Biodégradabilité de la matière organique	85
2.4	Propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes	87
2.5	Gammes de variation des paramètres en intérêt	87

Introduction

Le métabolisme d'un écosystème aquatique est caractérisé par la production primaire et la respiration : la production primaire produit du carbone organique alors que la respiration le consomme. Une étude récente montre que 37% du carbone terrestre sont respirés par les rivières et fleuves (Battin et al., 2023). Le carbone organique joue ainsi un rôle essentiel dans les écosystèmes aquatiques de surface. Il peut être d'origine allochtone (détritus végétaux, sols terrestres et activités humaines) ou autochtone (production photosynthétique). La source du carbone organique influence sa composition et ses propriétés (forme, biodégradabilité). La spectroscopie de fluorescence 3D (Goffin et al., 2017) et des méthodes isotopiques (^{13}C) permettent de caractériser ses propriétés optiques et d'identifier les origines de la matière organique (Huguet et al., 2022).

Servais et al. (1987) ont développé une méthode d'incubation d'eau au noir pour déterminer la fraction biodégradable du carbone organique dissous. Les concentrations en carbone organique dissous sont mesurées par spectroscopie infrarouge, et la microscopie à fluorescence a conduit à des comptages directs de bactéries pour en déterminer les abondances et les biomasses (Garnier et al., 2021). D'autre part, le modèle mécaniste HSB (Billen and Servais, 1989; Billen, 1991) permet de modéliser la dynamique de la dégradation du carbone organique. Dans ce modèle, la croissance des bactéries hétérotrophes et l'hydrolyse du carbone organique dissous et particulaire sont représentées par des équations cinétiques de type Monod-Michaelis-Menten (Monod, 1949; Michaelis and Menten, 1913). Les valeurs des paramètres représentent ainsi les propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes (taux maximal de croissance, taux de mortalité et rendement de croissance) et les propriétés du carbone organique dissous (fraction biodégradable, taux d'hydrolyse).

Depuis le début du PIREN-Seine en 1989, les valeurs des paramètres du modèle HSB, implémenté dans le modèle RIVE (Billen et al., 1994), ont été déterminées pour la Seine (Garnier et al., 1992). À l'aide des valeurs et des plateformes de modélisation du PIREN-Seine (Seneque-Pynuts-Riverstrahler, PROSE/PROSE-PA, Barman), de nombreuses applications ont été réalisées afin d'étudier le fonctionnement biogéochimique de la Seine (Billen et al., 1994; Flipo et al., 2004; Billen et al., 2007; Thieu et al., 2010; Vilmin et al., 2016, 2018; Wang et al., 2022) et des barrages-réservoirs dans le bassin de la Seine (Garnier and Billen, 1994; Garnier et al.,

2000; Yan et al., 2022).

De récentes études sur l'analyse de sensibilité du modèle C-RIVE (Wang et al., 2018; Hasanyar et al., 2023) ont permis de coupler le modèle déterministe PROSE avec des méthodes d'assimilation de données (Wang, 2019; Wang et al., 2019, 2023; Hasanyar et al., 2023). L'assimilation de données permet d'inférer les propriétés physiologiques des communautés vivantes à partir de données d'oxygène dissous haute fréquence et d'améliorer la simulation du métabolisme de la Seine (Wang, 2019). La thèse de Hasanyar (2023) cherche ainsi à caractériser la biodégradabilité du carbone organique dissous présent dans différentes sources (rivières, déversoirs d'orage, rejets des stations d'épuration) par assimilation de données d'oxygène dissous (cf. chapitre 3, p. 31). Actuellement, le modèle permet de ne caractériser que deux types de carbone, l'un ayant une biodégradabilité supposée variable au cours du temps, et l'autre ayant une biodégradabilité fixe au cours du temps. L'une des recommandations de Hasanyar et al. (2023) est alors de mettre en place un système permettant d'identifier une pluralité de biodégradabilités du carbone en fonction de son origine. Les résultats montrent qu'il est ainsi pertinent de représenter une biodégradabilité distincte dans le schéma d'assimilation de données pour les rivières, les déversoirs d'orage et les rejets des stations d'épuration. Par conséquent, il faudrait déterminer les gammes de variation des valeurs des paramètres pour ces différentes origines afin de mieux contraindre l'assimilation de données avec des distributions de probabilités *a priori* plus restreintes.

L'objectif de ce chapitre est donc d'inférer les propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes et de la biodégradabilité de la matière organique à partir des données d'incubation d'eau au noir. Les échantillons d'eau sont prélevés dans des eaux de surfaces (rivière, milieux stagnants), des eaux souterraines (alluvions) et des rejets traités des petites stations d'épuration. Pour cela, une méthode de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples (MCMC, Vrugt and Ter Braak (2011)) est appliquée sur chaque échantillon d'eau (incubation) de manière conjointe avec le modèle HSB. Cette approche bayésienne permet de caractériser la distribution statistique *a posteriori* de chaque paramètre d'intérêt. Enfin, on peut proposer des gammes de variation des paramètres en fonction du type d'échantillon d'eau (eaux naturelles et eaux traitées) à partir des distributions *a posteriori*.

1 Matériel et méthodes

1.1 Échantillons d'eau

Sept échantillons d'eau (Tab. 1, Garnier et al. (2021)), prélevés dans le bassin de la Seine, ont été analysés afin de démontrer la faisabilité de la caractérisation du carbone de différentes origines. Trois échantillons d'eau ont été prélevés dans les rejets traités de trois petites stations d'épuration des eaux usées (STEP, Rosny, Boissette, St-Thibault, Fig. 2) en février 2021 ; deux échantillons ont été prélevés dans une mare sur le bassin de l'Orgeval (eau stagnante, Grande Mare, Fig. 1) en février et en mai 2021 ; les deux derniers échantillons proviennent de l'eau de la Seine et d'eau souterraine dans les dépôts alluviaux de la Bassée prélevées en octobre 2021 (Fig. 1).

Tableau 1. Échantillons d'eau prélevés sur différents sites dans le bassin de la Seine

Nom de l'échantillon	Type d'échantillon	Temps d'échantillonnage	COD (mgC L ⁻¹)
Boissette	STEP (eau traitée)	Fév - 2021	7.0
Rosny	STEP (eau traitée)	Fév - 2021	6.9
St-Thibault	STEP (eau traitée)	Fév - 2021	8.1
Alluvion	Hydrosystème (eau souterraine)	Oct - 2021	4.7
Mare-Fév.	Hydrosystème (eau de surface)	Fév - 2021	4.1
Mare-Mai	Hydrosystème (eau de surface)	Mai - 2021	12.0
Rivière	Hydrosystème (eau de surface)	Fév - 2021	4.7

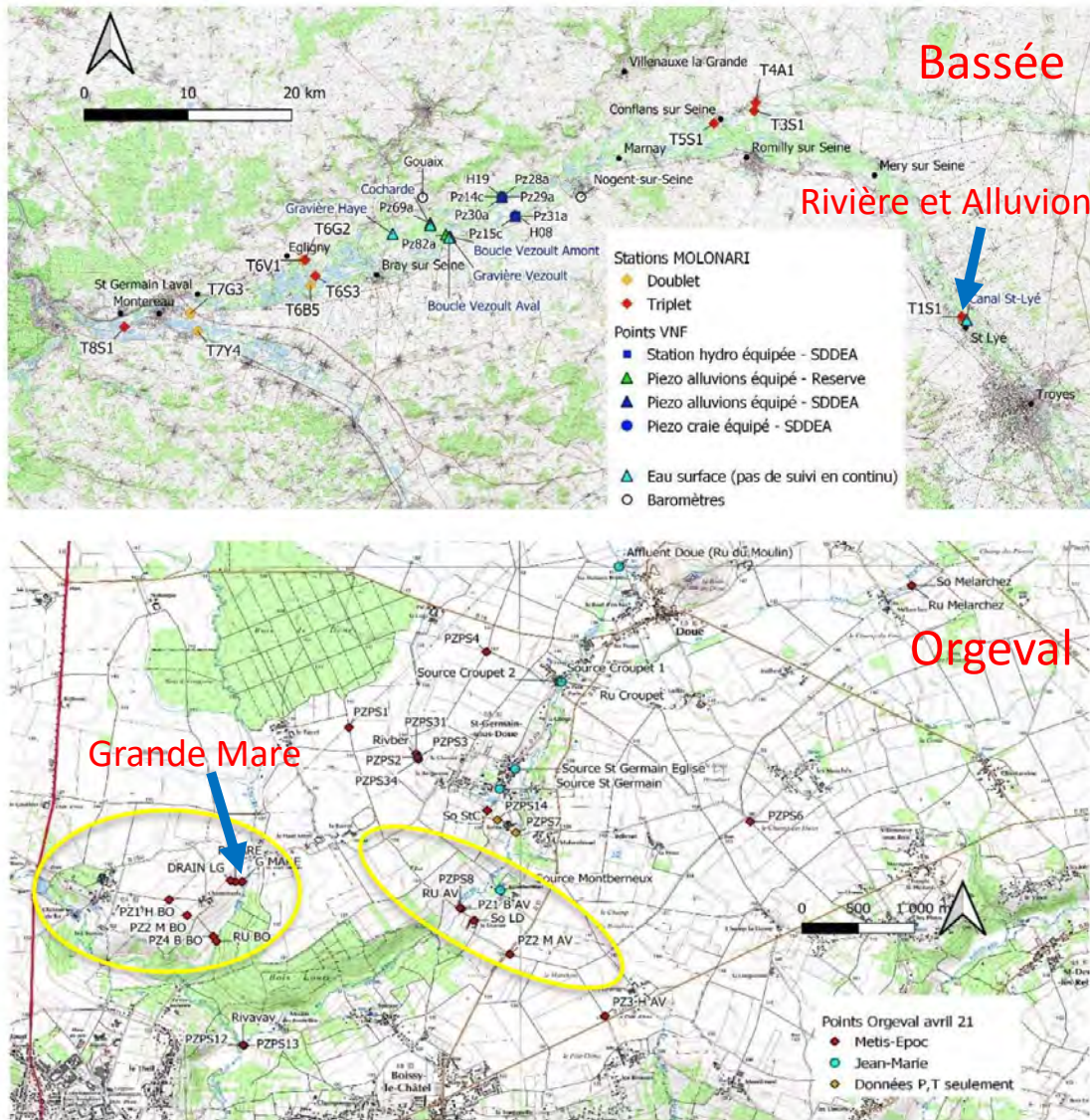


Figure 1. Points échantillonnés sur le site de la Bassée (Rivière et Alluvion) et sur le bassin de l’Orgeval (Mare-fév. et Mare-mai), extrait à partir de Garnier et al. (2021)



Figure 2. Localisation des trois petites stations d'épuration échantillonnées (Boissette, Rosny, St-Thibault), extrait à partir de Garnier et al. (2021)

1.2 Incubation au noir

Les échantillons d'eau ont d'abord été filtrés à l'aide d'un filtre Whatman GF/F (diamètre de 25 mm, porosité de $0.75 \mu\text{m}$). Ensuite, les échantillons d'eau filtrée (2 litres) ont été inoculés dans l'obscurité à une température ambiante de 20°C sous agitation pendant 45 jours. Cette méthode a été développée par Servais et al. (1987) pour la détermination de la fraction biodégradable des carbones organiques dissous et particulaires. La fraction de carbone organique dissous biodégradable est supposée être entièrement dégradée par les activités bactériennes après 45 jours. Au cours de la période d'incubation, l'évolution de la concentration de carbone organique dissous a été suivie par spectroscopie infrarouge Aurora 1030W TOC Analyzer (Garnier et al., 2021). Parallèlement, la biomasse bactérienne hétérotrophe a également été mesurée par microscopie à fluorescence.

1.3 Modèle HSB

Pour modéliser les expériences d'incubation au noir, le modèle HSB développé par Billen et al. (1994), implémenté dans le modèle RIVE unifié (Wang et al., 2023), est utilisé. Le modèle HSB simule les mécanismes de la dégradation du carbone organique et l'activité des bactéries hétérotrophes, comme la croissance, la mortalité et la respiration de manière explicite. Trois variables sont décrites dans le modèle HSB : **H**, polymère de poids élevé qui représente des substances organiques dissoutes et particulaires (COD et COP) ; **S**, petit substrat monomère (SMS) qui est le produit de l'hydrolyse de polymère de poids élevé et directement accessible aux bactéries hétérotrophes (**B**) pour leur croissance et leur respiration.

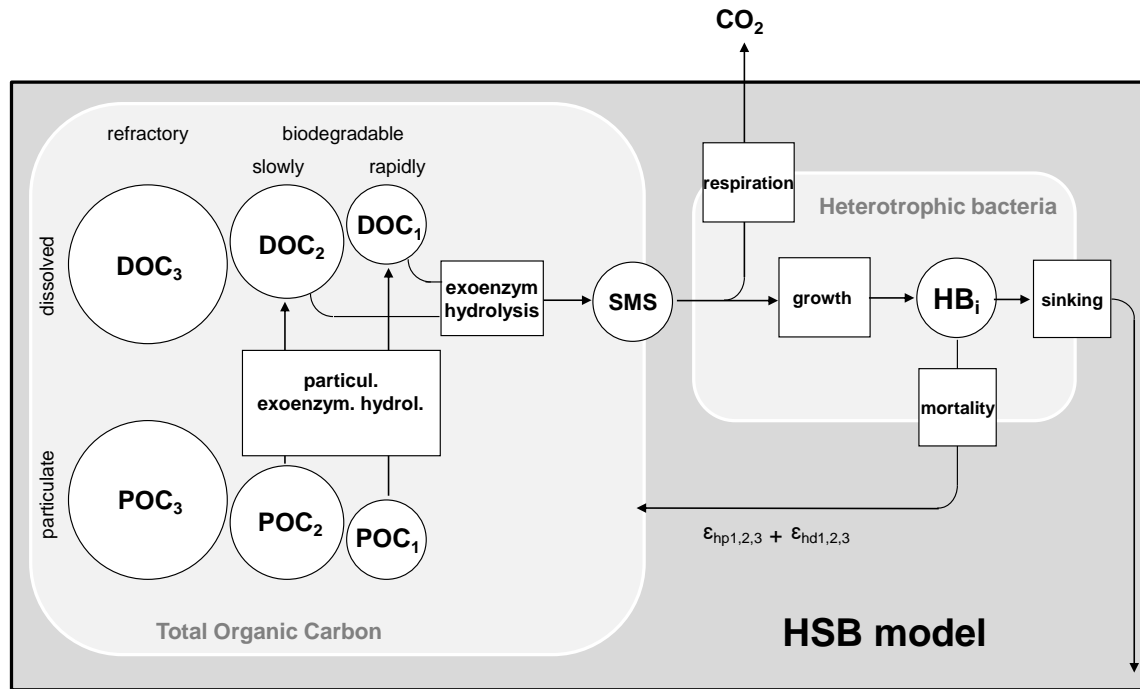


Figure 3. Organigramme du modèle HSB. DOC_1 : carbone organique dissous rapidement biodégradable ; DOC_2 : carbone organique dissous lentement biodégradable ; DOC_3 : carbone organique dissous réfractaire ; POC_1 : carbone organique particulaire rapidement biodégradable ; POC_2 : carbone organique particulaire lentement biodégradable ; POC_3 : carbone organique particulaire réfractaire ; SMS : petit substrat monomère ; HB : bactéries hétérotrophes

1.3.1 Carbone organique dans le modèle HSB

Le carbone organique total est conceptuellement divisé en carbone organique dissous (COD) et carbone organique particulaire (COP). Chaque phase est à nouveau divisée en trois groupes, chacun associé à une biodégradabilité spécifique : (1) rapidement biodégradable en 5 jours (COD_1 et COP_1) ; (2) lentement biodégradable en 45 jours (COD_2 et COP_2) ; (3) réfractaire (COD_3 et COP_3). *In fine*, les bactéries ne consomment pas directement ces phases mais de petits substrats monomériques, SMS. Par conséquent, sept *pools* de carbones organiques (COP_1 , COP_2 , COP_3 , COP_1 , COP_2 , COP_3 et SMS) sont pris en compte dans le modèle HSB.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur la biodégradabilité du carbone organique dissous. Deux paramètres (b_1 et s_1) sont introduits pour représenter le lien entre le COD et ses trois *pools* (Eq. (1), (2) et (3)). b_1 représente la biodégradabilité du COD alors que $s_1 \times b_1$ indique le pourcentage de COD rapidement biodégradable en 5 jours (COD_1). Ce modèle de représentation de la matière organique est détaillé dans le chapitre 3, p. 36.

$$COD_1 = s_1 \times b_1 \times COD \quad (1)$$

$$COD_2 = (1 - s_1) \times b_1 \times COD \quad (2)$$

$$COD_3 = (1 - b_1) \times COD \quad (3)$$

1.3.2 Dynamique des bactéries hétérotrophes

La dynamique des bactéries hétérotrophes se compose de la croissance, de la mortalité et du processus de respiration. Dans le modèle HSB, la croissance est modélisée par une fonction de type Monod (Monod, 1949) avec un taux de croissance maximal ($\mu_{max, hb}$, [h^{-1}], Eq. (4)) tandis que la mortalité est formulée à l'aide d'une

cinétique du premier ordre avec un taux de mortalité ($k_{d,hb}$, [h⁻¹], Eq. (5)).

$$\mu_{hb_i} = \mu_{max,hb_i} \frac{[SMS]}{[SMS] + K_{sms,hb_i}} \quad (4)$$

$$\frac{d[HB_i]}{dt} = (\mu_{hb_i} - k_{d,hb_i})[HB_i] \quad (5)$$

Avec μ_{max,hb_i} : taux de croissance maximal de la i^{eme} bactérie hétérotrophe, [h⁻¹]

[SMS] : concentration de petit substrat monomère [mgC L⁻¹]

K_{sms,hb_i} : constante de demi-saturation de la i^{eme} bactérie hétérotrophe pour petit substrat monomère, [mgC L⁻¹]

k_{d,hb_i} : taux de mortalité de la i^{eme} bactérie hétérotrophe, [h⁻¹]

[HB_{*i*}] : concentration de la i^{eme} bactérie hétérotrophe, [mgC L⁻¹]

La croissance des bactéries dépend de la disponibilité de petits substrats monomériques ([SMS]). Le prélèvement de petit substrat monomérique ($uptS$) par les bactéries hétérotrophes est calculé à l'aide d'un rendement de croissance (Y_{hb}).

$$uptS = \sum_i \frac{\mu_{hb_i}}{Y_{hb_i}} [HB_i] \quad (6)$$

Avec Y_{hb_i} : rendement de croissance de la i^{eme} bactérie hétérotrophe, [-]

$uptS$: prélèvement de petits substrats monomères par l'activité bactérienne, [mgC L⁻¹ h⁻¹]

1.3.3 Hydrolyse du carbone organique

Comme indiqué ci-dessus, le petit substrat monomérique est directement accessible aux bactéries hétérotrophes. Par conséquent, les polymères de poids élevé représentés par le COD et le COP sont hydrolysés pour alimenter le stock de petits substrats monomériques. Concrètement, le carbone organique particulaire biodégradable (COP₁ et COP₂) est hydrolysé et produit du carbone organique dissous (COD₁ et COD₂). L'hydrolyse du COP est modélisée par une cinétique du premier ordre avec un taux d'hydrolyse (k_{poc_i} , [h⁻¹]). L'hydrolyse du COD est exoenzymatique et produit le petit substrat monomérique. Ce processus exoenzymatique est représenté par la fonction de Michaelis-Menten (Michaelis and Menten, 1913).

$$hyd_{cod_i} = \sum_j e_{max,cod_i,hb_j} \frac{[COD_i]}{[COD_i] + K_{cod_i,hb_j}} [HB]_j \quad (7)$$

Avec e_{max,cod_i,hb_j} : taux maximal d'hydrolyse du COD_{*i*} pour la j^{eme} bactérie hétérotrophe, $i = 1, 2$, [h⁻¹]

K_{cod_i,hb_j} : constante de demi-saturation de la j^{eme} bactérie hétérotrophe pour COD_{*i*}, $i = 1, 2$, [mgC L⁻¹]

[HB]_{*j*} : biomasse de la j^{eme} bactérie hétérotrophe, [mgC L⁻¹]

1.4 Propriétés des bactéries hétérotrophes et biodégradabilité du COD

Comme formulé ci-dessus, les propriétés des bactéries hétérotrophes peuvent être représentées par les paramètres du modèle HSB tels que le taux de croissance maximal ($\mu_{max,hb}$), le rendement de croissance (Y_{hb}) et le taux de mortalité ($k_{d,hb}$). Ces trois paramètres sont les plus influents sur le métabolisme des rivières (Wang et al., 2018; Hasanyar et al., 2023). De même, la biodégradabilité du COD, caractérisée par le paramètre b_1 (ratio CODB : COD), est le facteur le plus influent dans le cas d'une forte croissance nette des bactéries hétérotrophes (Hasanyar et al., 2023). Ces valeurs de paramètres sont indispensables pour la modélisation de

la qualité de l'eau et la connaissance des incertitudes associées est d'un grand intérêt pour les modélisateurs de la qualité de l'eau.

Dans cette étude, trois paramètres représentant les propriétés des bactéries hétérotrophes ($\mu_{max, hb}$, Y_{hb} , $k_{d, hb}$), deux paramètres caractérisant la biodégradabilité du COD (b_1 , s_1) et la biomasse initiale de bactéries hétérotrophes (hb_{init}) sont inférés en utilisant les données d'incubation d'eau au noir (concentrations mesurées en carbone organique dissous et en bactéries hétérotrophes).

1.5 Méthodes de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples (MCMC)

Les méthodes de Monte Carlo par chaîne de Markov (MCMC) consistent en un ensemble de méthodes qui visent à approximer une distribution statistique cible en combinant des chaînes de Markov (Markov, 1906) et des tirages de Monte Carlo. Commençons par le modèle espace-état et l'inférence bayésienne (Bayes, 1763) afin de dériver la distribution *a posteriori* des paramètres du modèle.

1.5.1 Modèle espace-état

Le modèle espace-état décrit le comportement spatio-temporel d'un modèle direct et d'un système d'observation par trois équations. Dans cette étude, les paramètres du modèle (\mathbf{x}) sont considérés comme stationnaires pendant l'incubation.

$$\mathbf{x}_t = \mathbf{x}_{t-1} \quad (8)$$

$$\mathbf{y}_t = M(\mathbf{y}_{t-1}, \mathbf{x}_t) + \nu_t \quad (9)$$

$$\mathbf{y}_t^* = \mathbf{H}\mathbf{y}_t + \eta_t \quad (10)$$

Avec \mathbf{x}_t les réalisations de la variable aléatoire \mathbf{X} (état caché, ici les paramètres) et \mathbf{y}_t les vraies concentrations de COD et les biomasses bactériennes, qui sont mesurées pendant l'incubation (\mathbf{y}_t^*). \mathbf{y}_0 représente les concentrations initiales en COD et en bactéries hétérotrophes. Le modèle HSB est non linéaire et est représenté par $M(\cdot)$. L'opérateur d'observation \mathbf{H} relie les simulations aux observations. Les erreurs du modèle et d'observation sont respectivement notées ν_t et η_t pour chaque pas de temps, t , du modèle espace-état.

1.5.2 Inférence bayésienne

En appliquant le théorème de Bayes et la propriété de Markov, la distribution marginale *a posteriori* des paramètres (\mathbf{x}_t) et des états du modèle ($f(\mathbf{x}, \mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{1:t}^*)$) est estimée par l'équation (11).

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{1:t}^*) \propto f(\mathbf{x})f(\mathbf{y}_0) \prod_{t=1}^T f(\mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{t-1}, \mathbf{x}) \prod_{t=1}^T f(\mathbf{y}_t^* | \mathbf{y}_t, \mathbf{x}) \quad (11)$$

Avec $f(\mathbf{x})$ et $f(\mathbf{y}_0)$ les distributions *a priori* des paramètres du modèle \mathbf{x} et des états initiaux \mathbf{y}_0 (ici, la biomasse des bactéries hétérotrophes). La transition des états du modèle de \mathbf{y}_{t-1} à \mathbf{y}_t ($f(\mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{t-1}, \mathbf{x})$) est simulée par le modèle HSB (Eq. (9)). $f(\mathbf{y}_t^* | \mathbf{y}_t, \mathbf{x})$ est la vraisemblance (*likelihood*), qui donne la probabilité d'observer \mathbf{y}_t^* compte tenu du paramètre \mathbf{x} et des états du modèle \mathbf{y}_t au pas de temps t .

1.5.3 Algorithme de Metropolis-Hastings et DREAM

La distribution marginale *a posteriori* (cible) ($f(\mathbf{x}, \mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{1:t}^*)$) peut être approximée à l'aide d'une simulation de Monte Carlo par chaîne de Markov. La méthode génère une chaîne de Markov qui balaye l'espace des

paramètres et vérifie la condition de balance détaillée (Eq. (12)). Sous la condition de balance détaillée, la distribution stationnaire est unique et équivalente à la distribution *a posteriori*.

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{1:t}^*) q(\mathbf{x}^P | \mathbf{x}) \alpha_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}^P} = f(\mathbf{x}^P, \mathbf{y}_t^P | \mathbf{y}_{1:t}^*) q(\mathbf{x} | \mathbf{x}^P) \alpha_{\mathbf{x}^P \rightarrow \mathbf{x}} \quad (12)$$

Avec $f(\mathbf{x}, \mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{1:t}^*)$: distribution (probabilité) *a posteriori* pour \mathbf{x} et \mathbf{y}_t
 $q(\cdot)$: distribution de proposition de la marche aléatoire, $\mathbf{x}^P \sim q(\cdot | \mathbf{x})$
 $\alpha_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}^P}$: probabilité d'accepter la marche aléatoire de \mathbf{x} à \mathbf{x}^P
 $f(\mathbf{x}^P, \mathbf{y}_t^P | \mathbf{y}_{1:t}^*)$: distribution (probabilité) *a posteriori* pour \mathbf{x}^P et \mathbf{y}_t^P
 $\alpha_{\mathbf{x}^P \rightarrow \mathbf{x}}$: probabilité d'accepter la marche aléatoire de \mathbf{x}^P à \mathbf{x}

La probabilité d'acceptation $\alpha_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}^P}$ peut alors être définie comme suit afin de maintenir la condition de balance détaillée (Eq. (12)).

$$\alpha_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}^P} = \min \left[1, \frac{f(\mathbf{x}^P, \mathbf{y}_t^P | \mathbf{y}_{1:t}^*) q(\mathbf{x} | \mathbf{x}^P)}{f(\mathbf{x}, \mathbf{y}_t | \mathbf{y}_{1:t}^*) q(\mathbf{x}^P | \mathbf{x})} \right] \quad (13)$$

Dans cette étude, l'algorithme DREAM a été appliqué (Vrugt, 2016). Il s'agit d'une méthode mobilisant plusieurs chaînes de Markov à évolution différentielle. L'algorithme utilise l'évolution différentielle (Storn and Price, 1997; Price et al., 2005) et l'échantillonnage du sous-espace (Vrugt et al., 2009) en adaptant la covariance de la distribution de proposition pour accélérer la convergence vers la distribution *a posteriori* (cible). Cette méthode permet de bien mieux balayer l'espace des paramètres qu'une chaîne de Markov simple.

1.5.4 Distributions *a priori* et fonction de vraisemblance

Les gammes de variations des paramètres sont définies selon les précédentes études d'analyse de sensibilité (Wang et al., 2018; Hasanyar et al., 2023). La gamme de variation de la concentration initiale de bactéries est déterminée par le maximum et le minimum des sept concentrations de bactéries mesurées au début des incubations. Une distribution uniforme ($U(\min, \max)$) est considérée comme la distribution *a priori* (Tab. 2). Une seule communauté de bactéries hétérotrophes est considérée dans cette étude.

Tableau 2. Gammes de variations des paramètres et distributions *a priori*

Paramètres	Unité	Description	Gamme	<i>a priori</i>
$\mu_{max20, hb}$	[h ⁻¹]	Taux de croissance maximal à 20 °C	[0.01, 0.15]	$U(0.01, 0.15)$
Y_{hb}	[-]	Rendement de croissance	[0.03, 0.50]	$U(0.03, 0.5)$
$k_{d20, hb}$	[h ⁻¹]	Taux de mortalité à 20 °C	[0.01, 0.08]	$U(0.01, 0.08)$
b_1	[-]	ratio CODB : COD	[0.05, 0.54]	$U(0.05, 0.54)$
s_1	[-]	ratio COD ₁ : CODB	[0.05, 0.95]	$U(0.05, 0.95)$
hb_{init}	[mgC L ⁻¹]	Concentration initiale de bactéries	[0.01, 0.40]	$U(0.01, 0.40)$

CODB : carbone organique dissous biodégradable

COD₁ : carbone organique dissous rapidement biodégradable en 5 jours

Dans cette étude, les données d'observation (\mathbf{y}^*) sont constituées des concentrations en COD et des biomasses bactériennes. Si nous supposons que les erreurs d'observation ($\mathbf{y}_t^* - \mathbf{y}_t$, Eq. (10)) sont indépendantes et normalement distribuées ($\eta_t \sim N(0, \sigma_t^2)$, $\sigma_t = 0.15 \times y_t^*$), la vraisemblance $\prod_{t=1}^T f(\mathbf{y}_t^* | \mathbf{y}_t, \mathbf{x})$ peut être calculée en utilisant la densité de probabilité de la distribution normale multivariée. Dans la pratique, nous travaillons avec la log-vraisemblance $L(\mathbf{y}^* | \mathbf{y}, \mathbf{x}) = \sum_{t=1}^T \ln(f(\mathbf{y}_t^* | \mathbf{y}_t, \mathbf{x}))$.

$$L(\mathbf{y}^* | \mathbf{y}, \mathbf{x}) = -\frac{m}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \ln(|\Sigma|) - \frac{1}{2} (\mathbf{y}^* - \mathbf{H}\mathbf{y})^T \Sigma^{-1} (\mathbf{y}^* - \mathbf{H}\mathbf{y}) \quad (14)$$

Avec m : nombre de mesures de COD et de biomasse bactérienne, $m \leq 2T$

Σ : matrice de covariance des erreurs d'observation, matrice diagonale avec les termes diagonaux comme variance de l'erreur d'observation ($\sigma_i^2, i = 1, 2, \dots, m$)

$|\Sigma|$: déterminant de la matrice de covariance des erreurs d'observation, produit des termes de la diagonale principale ($\prod_{i=1}^m \sigma_i^2$)

1.5.5 Diagnostic de convergence

Afin de déterminer si les chaînes multiples convergent vers la distribution *a posteriori*, le critère de convergence \hat{R} proposé par Gelman and Rubin (1992) est calculé pour chaque paramètre. Ce diagnostic de convergence consiste à calculer et comparer la moyenne des variances des chaînes multiples et la variance des moyennes des chaînes multiples.

$$W = \frac{1}{N(n-1)} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n (\mathbf{x}_j^i - \bar{\mathbf{x}}_j)^2 \quad (15)$$

$$\frac{B}{n} = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (\bar{\mathbf{x}}_j - \bar{\mathbf{x}})^2 \quad (16)$$

$$\hat{V} = \frac{n-1}{n} W + \frac{N+1}{Nn} B \quad (17)$$

$$\hat{R} = \sqrt{\frac{\hat{V}}{W}} \quad (18)$$

Avec N : nombre de chaînes de Markov

n : longueur de chaque chaîne de Markov

W : moyenne des variances des chaînes de Markov

$\frac{B}{n}$: Variance des moyennes des chaînes de Markov

Sous convergence, \hat{V} et W sont tous deux des estimations non biaisées de la variance réelle de la distribution *a posteriori*. Si \hat{R} est inférieur à 1.2 pour tous les paramètres, nous pouvons conclure que chacune des N chaînes converge vers la distribution cible.

2 Résultats

2.1 Paramétrisation et convergence du MCMC

Au total, six paramètres (Tab. 2) doivent être caractérisés à l'aide de l'algorithme DREAM, qui implémente une MCMC à chaînes de Markov multiples selon Vrugt (2016). Une étude récente a montré que le nombre de chaînes (N) devrait être égal à au moins deux fois la dimension des paramètres ($d = 6$), $N \geq 2d$, pour les méthodes basées sur l'évolution différentielle (Brunetti et al., 2023). Dans cette étude, 15 chaînes de Markov et 10 000 itérations (longueur de la chaîne de Markov) ont été utilisées pour garantir la convergence des chaînes de Markov vers les distributions *a posteriori* (Fig. 4). Seul l'échantillon d'eau prélevé dans la Seine (Rivière) nécessite 20 000 itérations.

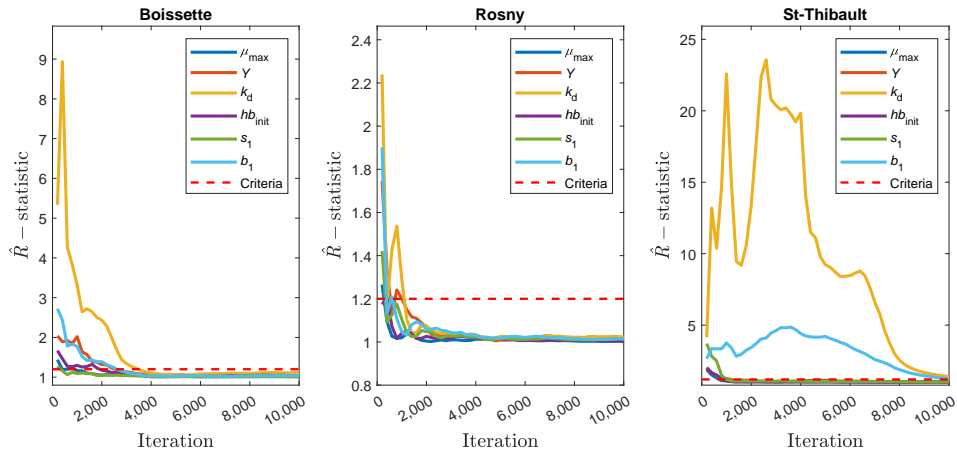


Figure 4. Évolution des critères de convergence pour les échantillons d'eau prélevés dans les rejets des stations d'épuration. Le critère de convergence au-dessous duquel les chaînes de Markov sont considérées comme convergentes est fixé à 1.2 (ligne pointillée rouge)

2.2 Simulation du COD et de la biomasse bactérienne hétérotrophe

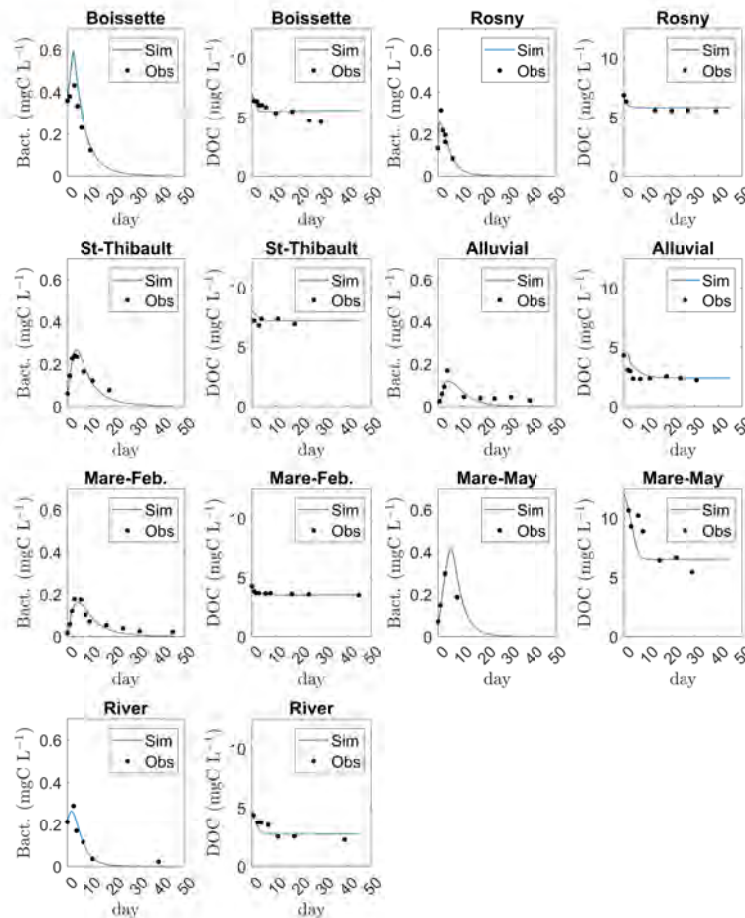


Figure 5. Concentrations simulées de COD et de biomasse bactérienne hétérotrophe en utilisant les valeurs de paramètres les plus probables

Tableau 3. Valeurs des paramètres les plus probables estimées en utilisant les 1 000 dernières itérations de chaque chaîne de Markov

Échantillons	Paramètres					
	$\mu_{max20,hb}$ [h ⁻¹]	Y_{hb} [-]	$k_{d20,hb}$ [h ⁻¹]	b_1 [-]	s_1 [-]	hb_{init} [mgC L ⁻¹]
Boissette	0.0201	0.3324	0.0105	0.2287	0.1011	0.3780
Rosny	0.1117	0.2826	0.0160	0.1717	0.3658	0.1310
St-Thibault	0.0648	0.4902	0.0101	0.1102	0.0961	0.0601
Alluvion	0.0453	0.1216	0.0101	0.5348	0.3085	0.0161
Mare-Fév.	0.0844	0.4951	0.0101	0.1608	0.2158	0.0166
Mare-Mai	0.0433	0.1608	0.0126	0.4694	0.0684	0.0687
Rivière	0.0224	0.1607	0.0134	0.4521	0.0760	0.2220

Les 1 000 dernières itérations de chaque chaîne de Markov sont utilisées pour estimer les distributions *a posteriori* par estimation par noyau. Les valeurs des paramètres les plus probables (Tab. 3) sont utilisées pour simuler les concentrations en COD et bactérie hétérotrophe. Les résultats montrent que la dynamique de la dégradation du COD est bien reproduite (Fig. 5).

2.3 Biodégradabilité de la matière organique

2.3.1 Carbone organique dissous biodégradable (CODB)

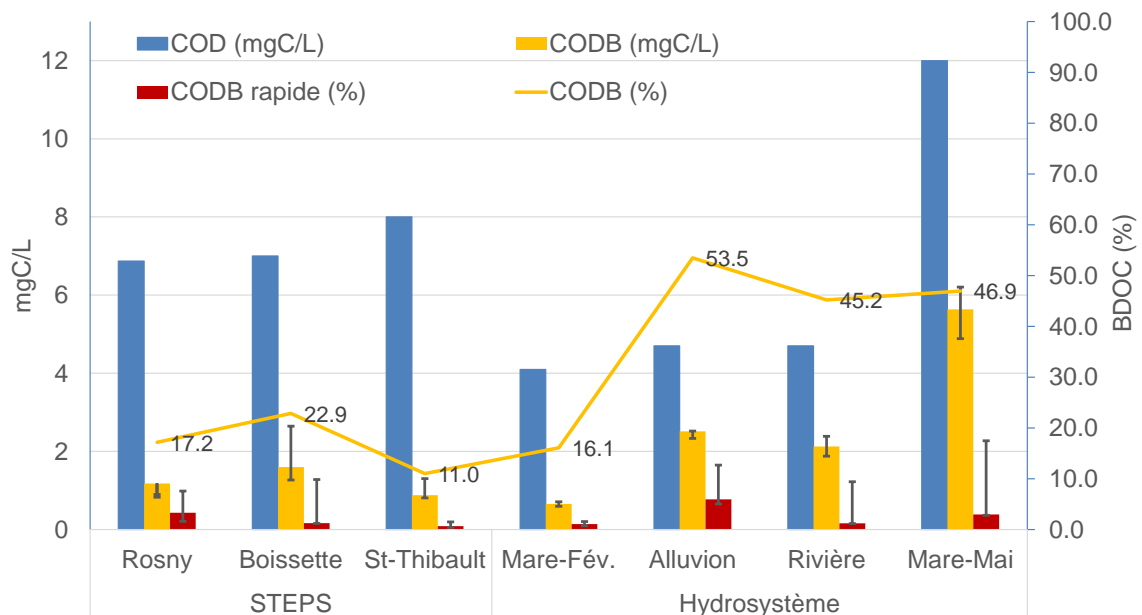


Figure 6. Synthèse de la biodisponibilité du COD pour les sept échantillons d'eau. Les barres noires représentent l'intervalle de confiance à 80 % du COD biodégradable (CODB) et du COD biodégradable rapide (CODB rapide) en 5 jours.

Les résultats montrent que l'eau prélevée dans l'hydrosystème contient généralement plus de CODB que l'eau prélevée dans les rejets des petites stations d'épuration, soit en concentrations, soit en pourcentages (Fig. 6).

Les concentrations en CODB des eaux naturellement présentes dans l'hydrosystème varient de 0.66 mgC L^{-1} (Mare-Fév.) à 5.63 mgC L^{-1} (Mare-Mai) alors qu'elles varient de 0.88 mgC L^{-1} (St-Thibault) à 1.60 mgC L^{-1} pour les eaux traitées. Les concentrations en CODB dans les eaux traitées représentent environ 20% du COD, même avec des concentrations plus élevées en COD (Fig. 6). Les pourcentages de CODB des eaux provenant de l'hydrosystème sont d'environ 50%, à l'exception de l'eau prélevée à Mare en février 2021 (16.1 %, Fig. 7). Cependant, il est estimé à 46.9% en mai 2021 avec un intervalle de confiance à 80% de [40.7 %, 51.8 %] (Fig. 6). Par conséquent, la biodisponibilité du COD dans la Mare varie significativement saisonnièrement. Davantage de données sont nécessaires pour étudier cette variabilité saisonnière. Le pourcentage maximal de CODB (valeur la plus probable) est identifié dans l'eau prélevée dans les alluvions (53.5%). Les distributions *a posteriori* montrent que la fraction de CODB est bien identifiée, par exemple pour l'échantillon Mare-Fév. (Fig. 7).

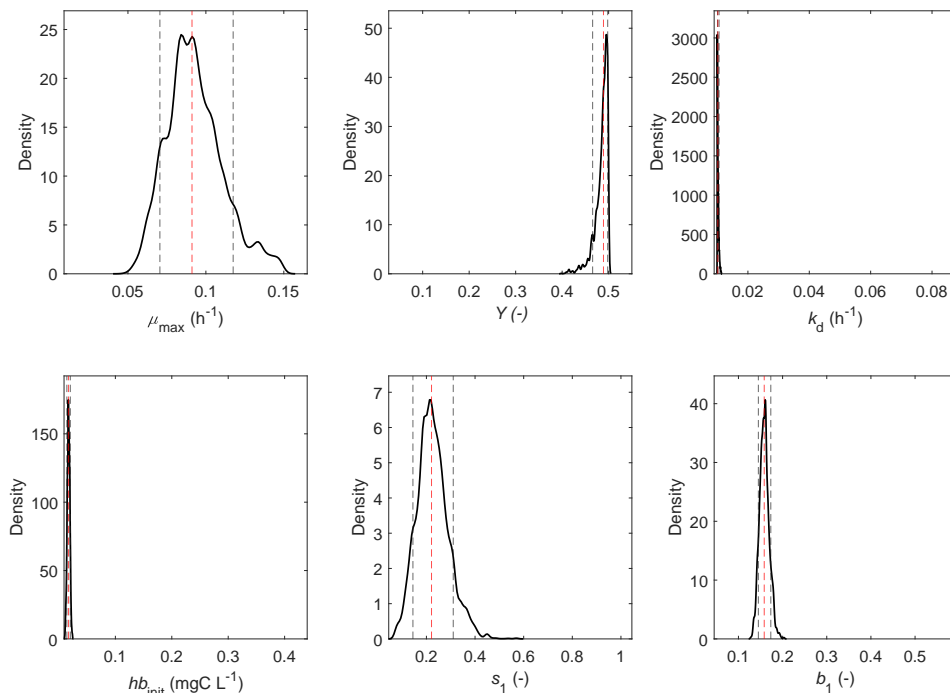


Figure 7. Distributions *a posteriori* des paramètres pour l'échantillon Mare-Fév. Les lignes pointillées noires indiquent les intervalles de confiance à 80%. Les lignes rouges donnent les valeurs médianes. μ_{max} : taux de croissance maximal; Y : rendement de croissance; k_d : taux de mortalité; hb_{init} : biomasse bactérienne en début de l'incubation; s_1 : ratio CODB rapide : CODB; b_1 : ratio CODB : COD

2.3.2 Carbone organique dissous rapidement biodégradable en 5 jours

Quant à la fraction du COD rapidement biodégradable en 5 jours, les pourcentages de COD rapidement biodégradable sont très variables (Tab. 3). Aucune différence significative entre l'eau traitée et l'eau naturelle n'est observée. Le pourcentage de COD rapidement biodégradable varie de 10% à 37% pour les échantillons d'eau prélevés aux stations d'épuration, alors qu'il se situe entre 7% et 31% pour les échantillons d'eau de l'hydrosystème (Tab. 3). Les intervalles de confiance à 80% indiquent des incertitudes élevées associées au pourcentage de COD rapidement biodégradable (Fig. 6). Par exemple, l'intervalle de confiance à 80% de COD rapidement biodégradable pour l'échantillon d'eau de Boissette indique un niveau faible de 10% et un niveau élevé de 80%, ce qui est similaire au cas de Rosny ([18%, 84%], Tab. 3). Le pourcentage de CODB rapidement biodégradable pour l'eau naturelle présente moins d'incertitudes que celui des eaux traitées (Fig. 6).

2.4 Propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes

La méthode d'inversion par chaînes de Markov multiples permet d'inférer les propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes (taux de croissance maximal, rendement de croissance et taux de mortalité) et les concentrations initiales de bactéries hétérotrophes (Tab. 3). Tout d'abord, la biomasse hétérotrophe initiale est très bien identifiée (Fig. 7) même si une large gamme de variation est utilisée ([0.01, 0.40]). Deuxièmement, les distributions *a posteriori* du taux de mortalité présentent un pic marqué avec de faibles valeurs les plus probables (Fig. 7 et Tab. 3). La moyenne des valeurs les plus probables des taux de mortalité est estimée à 0.0118 h^{-1} . Cette valeur est très proche de la valeur trouvée dans la Seine (0.0125 h^{-1}) par Garnier et al. (1992) pour les petites bactéries hétérotrophes. De manière similaire, la moyenne des valeurs les plus probables des taux de croissance est 0.056 h^{-1} proche de la valeur 0.065 h^{-1} identifiée par Garnier et al. (1992). Les bactéries dans l'eau traitée à Rosny présentent le taux de croissance le plus élevé (0.1117 h^{-1}).

Le rendement de croissance (Y_{hb}) des bactéries hétérotrophes est variable tant pour l'eau traitée que pour l'eau naturelle. Il varie de 0.12 à 0.5 pour l'eau naturelle et de 0.28 à 0.49 pour l'eau traitée (Tab. 3). Il semble que le rendement de croissance des bactéries dans les eaux traitées est plus élevé que celui des eaux naturelles (0.37 vs. 0.23 en valeur moyenne).

2.5 Gammes de variation des paramètres en intérêt

Les gammes de variation sont raffinées à partir des distributions *a posteriori* (Fig. 7) pour les eaux naturelles (Tab. 4) et les eaux traitées (Tab. 5). Pour cela, les intervalles de confiance à 80% sont considérés comme les gammes de variation. En revanche, il faut noter que les gammes de variation présentées ici sont préliminaires et déterminées à partir d'un nombre d'échantillons d'eau limité (quatre pour les eaux naturelles et trois pour les eaux traitées par de petites stations d'épuration). Pour compléter cette étude, il est également nécessaire d'exploiter d'autres types d'échantillon d'eau récents caractérisant les eaux actuellement rejetées par les stations du SIAAP, et déversées dans la rivière par temps de pluie.

Tableau 4. Gammes de variation des paramètres pour les eaux naturelles

Paramètres	$\mu_{max20,hb}$ [h ⁻¹]	Y_{hb} [-]	$k_{d20,hb}$ [h ⁻¹]	s_1 [-]	b_1 [-]
Gammes	[0.020, 0.131]	[0.108, 0.465]	[0.010, 0.025]	[0.065, 0.657]	[0.145, 0.536]

Tableau 5. Gammes de variation des paramètres pour les eaux traitées

Paramètres	$\mu_{max20,hb}$ [h ⁻¹]	Y_{hb} [-]	$k_{d20,hb}$ [h ⁻¹]	s_1 [-]	b_1 [-]
Gammes	[0.014, 0.138]	[0.164, 0.491]	[0.010, 0.026]	[0.064, 0.835]	[0.101, 0.335]

Conclusions

Ce chapitre a présenté l'utilisation d'une méthode de Monte Carlo par chaînes de Markov multiples pour inférer les propriétés physiologiques des bactéries hétérotrophes et la biodégradabilité de la matière organique à partir d'incubations d'eau au noir. Pour cela, le modèle HSB a été utilisé pour reproduire la dynamique de la dégradation du carbone organique dissous pendant l'incubation d'eau. Au total, sept échantillons d'eau ont été analysés. Parmi les sept échantillons, trois échantillons d'eau ont été prélevés dans les rejets traités de petites stations d'épuration et quatre ont été prélevés dans les eaux du bassin de la Seine.

Les taux de croissance, de mortalité et les rendements de croissance des bactéries hétérotrophes ont ainsi pu être quantifiés, de même que la biodégradabilité du carbone organique dissous (rapidement biodégradable et lentement biodégradable). Les distributions *a posteriori* des paramètres d'intérêt sont également estimées.

Les résultats obtenus montrent que les eaux naturelles contiennent généralement plus de COD biodégradable (CODB) que les eaux traitées. La fraction de CODB est ainsi d'environ 50% pour les eaux naturelles alors qu'elle est d'environ 20% pour les eaux traitées. Quant à la fraction du COD rapidement biodégradable en 5 jours, les pourcentages sont très variables tant pour les eaux naturelles que pour les eaux traitées. Les distributions *a posteriori* de la fraction du COD rapidement biodégradable font apparaître de plus fortes incertitudes que celles de la fraction du COD biodégradable.

Les taux de mortalité des bactéries hétérotrophes sont assez stables pour les eaux naturelles et les eaux traitées. La moyenne des taux de mortalité est estimée à 0.012 h^{-1} , ce qui est très proche de la valeur trouvée dans la Seine pour les petites bactéries hétérotrophes (0.0125 h^{-1} , (Garnier et al., 1992)). De manière similaire, la moyenne des taux de croissance est de 0.056 h^{-1} , proche de la valeur de 0.065 h^{-1} identifiée par Garnier et al. (1992) pour la Seine. Les résultats montrent que le rendement de croissance des bactéries dans les eaux traitées est plus élevé que celui des eaux naturelles (0.37 vs. 0.23).

Enfin, les gammes de variation des taux de croissance, taux de mortalité, rendement de croissance des bactéries, biodégradabilités du carbone organique dissous sont estimées par les intervalles de confiance à 80%. Le principal enjeu aujourd'hui est d'enrichir la présente étude avec des échantillons caractérisant une plus large palette de milieux et rejets, comme par exemple les rejets de temps de pluie urbain, ou ceux des grosses stations d'épuration de l'agglomération parisienne.

Remerciements Les auteurs remercient le SEDIF et le SIAAP pour les données de forçage du modèle. Plus particulièrement, les données de suivi de l'oxygène à haute fréquence en Seine par le SIAAP ont été essentielles pour développer le schéma d'assimilation de données, et les données de suivi de COD pour valider l'implémentation du schéma de matière organique dans ProSE-PA.

Références

- Battin, T. J., R. Lauerwald, E. S. Bernhardt, E. Bertuzzo, L. G. Gener, R. O. Hall, E. R. Hotchkiss, T. Maavara, T. M. Pavelsky, L. Ran, P. Raymond, J. A. Rosentreter, and P. Regnier (2023). River ecosystem metabolism and carbon biogeochemistry in a changing world. *Nature* 613(7944), 449–459.
- Bayes, T. (1763). An essay towards solving a problem in the doctrine of chances. *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London* 53, 370–418.
- Billen, G. (1991). Protein degradation in aquatic environments. In R. Chrost (Ed.), *Microbial Enzyme in Aquatic Environments*. Springer Verlag, Berlin.
- Billen, G., J. Garnier, and P. Hanset (1994). Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289, 119–137.
- Billen, G., J. Garnier, J.-M. Mouchel, and M. Silvestre (2007). The Seine system : Introduction to a multi-disciplinary approach of the functioning of a regional river system. *Sciences of Total Environment* 375, 1–12.
- Billen, G. and P. Servais (1989). Modélisation des processus de dégradation bactérienne de la matière organique en milieu aquatique. In B. et al. (Ed.), *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*, pp. 219–245. Masson Paris.

- Brunetti, G., J. Šimunek, T. Wöhling, and C. Stumpp (2023). An in-depth analysis of markov-chain monte carlo ensemble samplers for inverse vadose zone modeling. *Journal of Hydrology* 624, 129822.
- Flipo, N., S. Even, M. Poulin, M. H. Tusseau-Vuillemin, T. Améziane, and A. Dauta (2004). Biogeochemical modelling at the river scale : Plankton and periphyton dynamics - Grand Morin case study, France. *Ecol. Model.* 176, 333–347.
- Garnier, J. and G. Billen (1994). Ecological interactions in a shallow sand-pit lake (lake créteil, parisian basin, France) : a modelling approach. *Hydrobiologia* 275/276, 97–114.
- Garnier, J., G. Billen, N. Sanchez, and B. Leporcq (2000). Ecological functioning of the Marne reservoir (upper Seine basin, France). *Regul. Rivers : Res. Mgmt.* 16, 51–71.
- Garnier, J., P. Servais, and G. Billen (1992). Bacterioplankton in the Seine river (France) : impact of the Parisian urban effluent. *Can. J. Microbiol.* 38, 56–64.
- Garnier, J., L. Weidenfeld, G. Billen, A. Martinez, B. Mercier, V. Rocher, J.-P. Tabuchi, and S. Azimi (2021). La matière organique dans le continuum terrestre-aquatique du bassin de la seine. Rapport annuel PIREN-Seine, PIREN-Seine.
- Gelman, A. and D. B. Rubin (1992). Inference from iterative simulation using multiple sequences. *Statistical Science* 7(4), 457–472.
- Goffin, A., S. Guérin, V. Rocher, and G. Varrault (2017). Caractérisation de l'évolution de la matière organique dissoute de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne pendant une année hydrologique par spectrométrie de fluorescence 3d. Technical report, PIREN Seine.
- Hasanyar, M. (2023). *Assimilation de données haute fréquence dans le modèle de qualité de l'eau ProSe-PA - Les facteurs du métabolisme fluvial dans des conditions de faible débit*. Theses, Mines Paris – PSL.
- Hasanyar, M., N. Flipo, T. Romary, and S. WANG (2023, jul). Quantifying heterotrophic bacteria parameters and dissolved organic carbon biodegradability through oxygen data assimilation in a river water quality model.
- Hasanyar, M., T. Romary, S. Wang, and N. Flipo (2023). How much do bacterial growth properties and biodegradable dissolved organic matter control water quality at low flow ? *Biogeosciences* 20(8), 1621–1633.
- Huguet, A., Z.-X. Zhang, M. Sourzac, Z. Hayet, F. Baratelli, , and E. Parlanti (2022). Dynamique saisonnière de la matière organique le long de l'axe seine : apport des outils spectroscopiques et moléculaires. Rapport annuel PIREN-Seine, PIREN-Seine.
- Markov, A. A. (1906). Extension of the law of large numbers to dependent quantities (in russian). *Izvestiia Fiz.-Matem. Obsch. Kazan Univ.,(2nd Ser.)* 15, 135–156.
- Michaelis, L. and M. L. Menten (1913). Die kinetik der invertinwirkung - the kinetics of invertin action. *Biochemische Zeitschrift* 49, 333–369.
- Monod, J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology* 3(1), 371–394.
- Price, K., R. M. Storn, and J. A. Lampinen (2005). *Differential Evolution : A Practical Approach to Global Optimization (Natural Computing Series)*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag.
- Servais, P., G. Billen, and M.-C. Hascoët (1987). Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research* 21(4), 445–450.
- Storn, R. and K. Price (1997, Dec). Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization* 11(4), 341–359.

- Thieu, V., J. Garnier, and G. Billen (2010). Assessing the effect of nutrient mitigation measures in the watersheds of the Southern Bight of the North Sea. *Sciences of Total Environment* 408, 1245–1255.
- Vilmin, L., N. Flipo, N. Escoffier, and A. Groleau (2018). Estimation of the water quality of a large urbanized river as defined by the european WFD : what is the optimal sampling frequency? *Environmental Science and Pollution Research* 25(24), 23485–23501.
- Vilmin, L., N. Flipo, N. Escoffier, V. Rocher, and A. Groleau (2016). Carbon fate in a large temperate human-impacted river system : Focus on benthic dynamics. *Global Biogeochem. Cycles* 30(7), 1086–1104.
- Vrugt, J. A. (2016). Markov chain Monte Carlo simulation using the DREAM software package : Theory, concepts, and MATLAB implementation. *Environmental Modelling and Software* 75, 273–316.
- Vrugt, J. A. and C. J. F. Ter Braak (2011). DREAM(D) : An adaptive Markov Chain Monte Carlo simulation algorithm to solve discrete, noncontinuous, and combinatorial posterior parameter estimation problems. *Hydrology and Earth System Sciences* 15(12), 3701–3713.
- Vrugt, J. A., C. J. F. ter Braak, H. V. Gupta, and B. A. Robinson (2009). Equifinality of formal (DREAM) and informal (GLUE) Bayesian approaches in hydrologic modeling? *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment* 23(7), 1011–1026.
- Wang, S. (2019, Septembre). *Simulation du métabolisme de la Seine par assimilation de données en continu*. Theses, Mines Paris – PSL.
- Wang, S., N. Flipo, and T. Romary (2018). Time-dependent global sensitivity analysis of the C-RIVE biogeochemical model in contrasted hydrological and trophic contexts. *Water Research* 144, 341–355.
- Wang, S., N. Flipo, and T. Romary (2019). Oxygen data assimilation for estimating micro-organism communities' parameters in river systems. *Water Research* 165, 115021.
- Wang, S., N. Flipo, and T. Romary (2023). Which filter for data assimilation in water quality models? focus on oxygen reaeration and heterotrophic bacteria activity. *Journal of Hydrology* 620, 129423.
- Wang, S., N. Flipo, T. Romary, and M. Hasanyar (2022). Particle filter for high frequency oxygen data assimilation in river systems. *Environmental Modelling & Software*, 105382.
- Wang, S., V. Thieu, G. Billen, J. Garnier, M. Silvestre, A. Marescaux, X. Yan, and N. Flipo (2023). The community-centered aquatic biogeochemistry model unified rive v1.0 : a unified version for water column. *Geoscientific Model Development*, 1–44.
- Yan, X., J. Garnier, G. Billen, S. Wang, and V. Thieu (2022). Unravelling nutrient fate and co2 concentrations in the reservoirs of the seine basin using a modelling approach. *Water Research* 225, 119135.

Comprendre et quantifier les flux de carbone dans le bassin versant des Avenelles : un bilan des suivis biogéochimiques ¹

Sophie Guillon^{1,*}, Jean-Marie Mouchel², Josette Garnier², Julien Bouchez³, Madeleine Matthews³, Lou Derry³, Agnès Rivière¹, Alban De Lavenne⁴, Arnaud Blanchouin⁴, Jérôme Gaillardet³, Hocine Hénine⁴

¹ Centre de Géosciences, Mines Paris – PSL, Fontainebleau

² Sorbonne Université, UMR METIS, Paris

³ Université Paris Cité, IPGP, Paris

⁴ INRAe, HYCAR, Antony

* sophie.guillon@minesparis.psl.eu

Résumé

Les flux de carbone du bassin versant des Avenelles, un petit bassin versant agricole drainé, en contexte carbonaté, ont fait l'objet d'un certain nombre d'études qui sont présentées dans ce rapport. Les flux de carbone inorganique et organique exportés par le ru des Avenelles peuvent être quantifiés à partir du suivi à long terme. Au-delà de ce flux à l'exutoire, il importe d'identifier les facteurs de mobilisation du carbone dissous. En particulier, le bilan et les flux d'eau à l'échelle du bassin, obtenus par la modélisation hydrogéologique, constituent la base nécessaire à la quantification des flux de matière. Le temps de résidence de l'eau dans le bassin est relativement court, en particulier en période de crue, même si une fraction de l'eau réside plusieurs mois dans les aquifères. Le suivi haute fréquence des concentrations en ions dans le ru des Avenelles, réalisé par le River Lab entre 2015 et 2017, permet d'identifier les processus et sources contrôlant leur dynamique, mettant en évidence le fait que les crues concentrent les flux de matière. En période d'étiage, des cycles journaliers des concentrations en ions majeurs ont pu être mis en évidence. Ces "hot moments" de réactivité biogéochimique permettent d'identifier des processus.

Les suivis biogéochimiques réalisés dans les différents compartiments du bassin (sol, aquifères, zones ripariennes, eaux de surface, sources et ruisseaux), permettent de construire le modèle conceptuel des processus contrôlant la dynamique du carbone inorganique. Dans les sols, le carbone organique soutient la respiration microbienne et la production de CO₂. L'eau du sol, chargée en CO₂, s'infiltré à travers les limons superficiels puis les calcaires de Brie, où elle dissout les roches carbonatées. Cette dissolution constitue 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.

1. Pour citer cet article : Guillon, S., Mouchel, J.-M., Garnier, J., Bouchez, J., Matthews, M., Derry, Lou, Rivière, A., De Lavenne, A., Blanchouin, A., Gaillardet, J., Hénine, H. Comprendre et quantifier les flux de carbone dans le bassin versant des Avenelles : un bilan des suivis biogéochimiques. Dans Flipo, N. (ed), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 5, 2023, pp. 91-122

Les sols et les zones ripariennes constituent quant à eux des "hot spots" pour les flux de carbone liés à la respiration microbienne, et font l'objet de projets et suivis initiés plus récemment. Le dégazage de C des eaux souterraines lors qu'elles alimentent les eaux de surface est également un terme clé du cycle du carbone, qui pourra faire l'objet de suivis particulier dans le cadre du projet Carbonium (FairCarbon).

Points clés

- Flux de carbone latéraux vers les rivières dans le bassin des Avenelles ;
- Suivis à long terme et haute fréquence de la composition chimique de l'eau ;
- Contrôle du cycle du carbone inorganique par la respiration du sol, la dissolution de la calcite et le dégazage dans les eaux de surface.

Abstract

Carbon fluxes in the Avenelles catchment, a small watershed with intensive agriculture, tile drainage and underlain by carbonaceous rock, were the focus of several studies that are presented in this report. Organic and inorganic carbon fluxes exported at the Avenelles stream outlet can be quantified from long term monitoring. In addition to this outgoing flux, the identification of the factors controlling dissolved carbon mobilization also matters. Water budget and fluxes at the watershed scale, obtained by hydrogeological modelling, are required to quantify the elemental fluxes. Water residence time in the watershed is relatively short, especially during floods, even if a pool of water remains for several months in the aquifers. An *in situ* high frequency monitoring of ionic concentrations in the Avenelles stream was performed thanks to the River Lab between 2015 and 2017, enabling the identification of processes and sources controlling their dynamics. Floods are hot moments, concentrating the majority of the element fluxes. During low flows, diurnal cycles in major ions concentrations could be identified. These biogeochemical "hot moments" allow identification of other processes. Biogeochemical monitoring, conducted in the various compartments (soil, groundwater, riparian zone, surface water, springs, stream), were used to build a conceptual model of the processes controlling inorganic carbon dynamics. In soils, organic carbon is used for microbial respiration and CO₂ production. Soil water, with a high dissolved CO₂ content, infiltrates through the surficial loam and Brie formation, where it dissolves carbonaceous rocks. This dissolution is a significant carbon sink. CO₂ degassing and C storage in the stream are also of significant intensity, streams being active pipes and not passive tubes transporting C from continents to oceans. Soils and riparian zones are also "hot spots" of C fluxes due to microbial respiration, and are the focus of the most recent projects and monitoring. CO₂ is degassing when groundwater feeds surface water, and this is also a key term in the C budget, that will be the focus of a further specific monitoring.

Key points

- Lateral and riverine carbon fluxes in the Avenelles catchment ;
- Long term monitoring and high frequency monitoring of water chemistry ;
- Inorganic carbon cycle dominated by soil respiration, calcite dissolution and degassing in the stream.

Table des matières

1	Présentation du bassin versant des Avenelles	94
2	Quantification des flux de carbone organique et inorganique à l'exutoire : suivi long terme . . .	95
3	Identification des facteurs de mobilisation du carbone dissous	97
4	Apports du suivi haute fréquence pour la quantification des flux et l'identification des processus	101
5	Origines et devenir du carbone à l'échelle du bassin	103

Introduction

À l'échelle globale, les flux de carbone des hydrosystèmes et les flux latéraux des écosystèmes terrestres vers les eaux de surface sont au cœur des projets de recherche actuels (cf. projet Carbonium au sein du PEPR FairCarbon). En effet, ils font encore l'objet d'incertitudes, alors que leurs intensités sont du même ordre de grandeur que le flux net atmosphérique des écosystèmes terrestres (Friedlingstein et al., 2020). Il importe ainsi de quantifier les flux des différentes formes de carbone (organique et inorganique, dissous et particulaire), mais également d'identifier les facteurs de contrôle de ces flux, les sources et processus en jeu.

Le concept “*active pipe*” (Abril and Borges, 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 toutefois sur ces processus et flux de C en rivière.

La dynamique du carbone doit être envisagée 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).

Le bassin des Avenelles, un sous-bassin versant du bassin de l'Orgeval, bénéficie d'un suivi hydrologique, hydrogéologique et géochimique depuis 1962 (observatoire ORACLE d'INRAE). L'Orgeval est un petit bassin versant en contexte carbonaté caractérisé par une agriculture relativement intensive et des phénomènes de drainage agricole, ce qui en fait un site typique du bassin de la Seine. C'est ainsi un site atelier du programme PIREN-Seine depuis 2007 (Phase 5 du PIREN-Seine), un observatoire de la zone critique (infrastructure IR-OZCAR, www.ozcar-ri.org), qui est candidat au réseau européen eLTER. Une synthèse des travaux réalisés sur le bassin de l'Orgeval a été produite en 2012 à l'occasion des 50 ans du bassin (Loumagne and Tallec, 2013).

Le bassin de l'Orgeval, au-delà des chroniques long terme de suivi environnemental, est un site caractérisé par la pluri-disciplinarité des approches et des suivis qui y sont menés. L'installation du River Lab, le premier

laboratoire de terrain permettant le suivi haute fréquence de la composition chimique d'une rivière, fait de l'Orgeval un incubateur de méthodes géochimiques.

En analysant des temporalités allant du journalier au pluriannuel, ce rapport propose une synthèse des différents travaux effectués depuis une dizaine d'années sur la géochimie des eaux, et plus spécifiquement la dynamique du carbone inorganique et la quantification des flux de carbone, à l'exutoire et à l'intérieur du bassin. Les flux de carbone associés aux écosystèmes terrestres en tant que tels, ainsi qu'aux activités anthropiques, sont exclus de ces études. Certains de ces travaux récents sont déjà publiés (Floury et al., 2019; Tunqui Neira et al., 2020, 2021; Garnier et al., 2022; Wang et al., 2024) ou en cours de publication, d'autres travaux ne sont pas encore aboutis, d'autres viennent d'être entrepris ou devraient l'être.

1 Présentation du bassin versant des Avenelles

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 étudié 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, gaz à effet de serre produits par les sols ou dissous dans l'eau, etc.

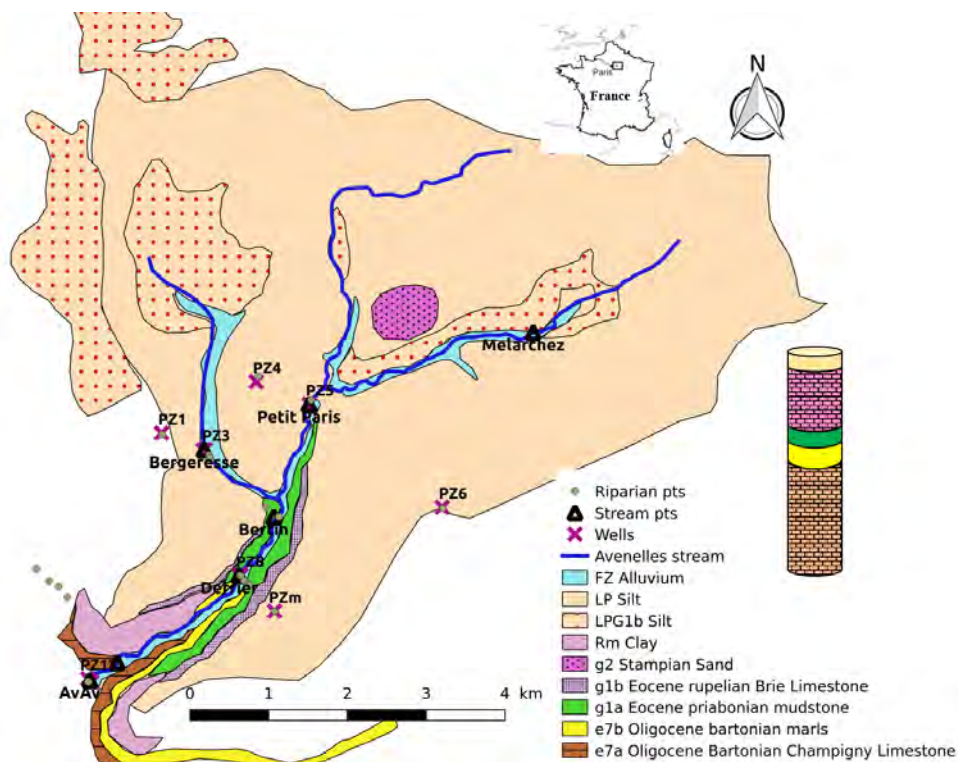


Figure 1. Carte géologique simplifiée du bassin versant des Avenelles. Le log stratigraphique représente l'empilement vertical des couches. Les principaux points de mesures de la géochimie des eaux sont représentés.

Les grandes caractéristiques du bassin des Avenelles sont présentées ci-après. Pour une présentation plus complète, voir par exemple Floury (2017); 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 (647 mm/an pour la période 2004-2018, cf. infra). Le ru des Avenelles prend sa source au lieu-dit Mélarchez, et a un ordre de Strahler de 2 à son exutoire. Il a deux affluents en rive droite (Figure 1), le ru du Moulin puis le ru de Bergeresse plus à l'aval. 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. Le débit à l'exutoire du ru des Avenelles varie entre des crues printanières allant jusqu'à $10.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, et des étiages estivaux à $0.001 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, pour un débit moyen annuel de $0.34 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

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 peu perméables et héberge une nappe superficielle transitoire. Les drains agricoles, situés à 80-100 cm de profondeur dans les limons, sont actifs entre octobre-novembre et mars-avril, suivant les années (Arlot, 1999). Sous ce plateau limoneux, l'aquifère le plus superficiel est celui de la formation de calcaire de Brie (Oligocène), qui interagit avec les eaux de surface. Cet aquifère, libre, alimente plusieurs sources situées à la base de l'aquifère (environ 120 m d'altitude), ainsi que le ru des 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 située à sa base sépare l'aquifère de Brie de celui du calcaire de Champigny (Eocène, cf. Figure 1) (Mouhri et al., 2013; Mouchel et al., 2016), qui semble échanger avec le ru des Avenelles dans sa partie aval.

2 Quantification des flux de carbone organique et inorganique à l'exutoire : suivi long terme

Les flux de matière, en suspension ou dissoute, exportés par une rivière se calculent selon des méthodes diverses, que nous n'avons pas testées ici (Meybeck and Moatar, 2012), à partir des mesures de débit et de concentration en un point donné, typiquement à l'exutoire du bassin. Pour l'Orgeval, les suivis réalisés par INRAE et disponibles dans la BDOH (<https://bdoh.irstea.fr/>), ont été utilisés ici pour faire ces calculs.

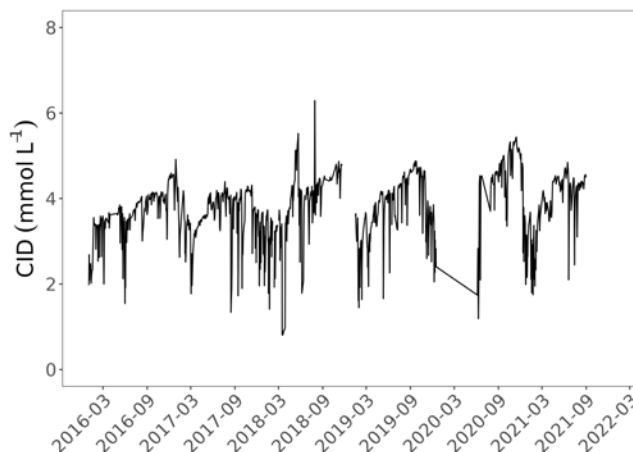


Figure 2. Concentrations en CID mesurées tous les 3 jours à l'exutoire du bassin des Avenelles (données BDOH).

Les mesures de concentration en carbone inorganique dissous (CID, Figure 2) et en carbone organique dissous (COD), mais aussi en ions majeurs et en nutriments (données non montrées ici) sont disponibles avec un pas de temps de trois jours, sur la période 2016 - 2020. La mesure du débit à l'exutoire des Avenelles est quant à elle

disponible au pas de temps journalier (Figure 3). À noter qu’il s’agit de mesures ponctuelles et non moyennées sur l’intervalle de mesure.

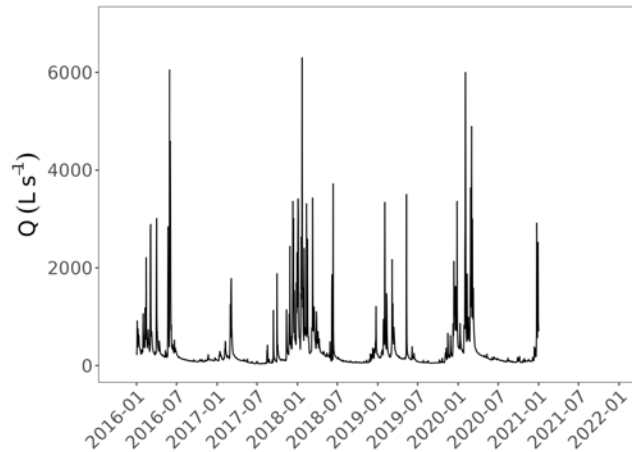


Figure 3. Débit journalier mesuré à l'exutoire des Avenelles (données BDOH).

Comme attendu, les débits à l'exutoire du ru des Avenelles montrent une variation saisonnière marquée, avec des valeurs maximales en hiver et minimales en été (Figure 3). Cette chronique révèle toutefois des variations interannuelles fortes, par exemple la crue printanière de 2016, un automne 2017 particulièrement pluvieux, et des étés secs en 2018 et 2020 (Figure 3).

Les flux mensuels (resp. annuels) Φ_i pour l'élément i (en g/mois ou g/an), sont calculés à partir des concentrations et des débits associés selon la méthode d'estimation de flux utilisée dans des travaux précédents (Yan et al., 2021; Walling and Webb, 1985; Okuku et al., 2018) :

$$\Phi_i = \frac{\sum(Q(t) \times C_i(t) \times dt)}{\sum Q(t)} \cdot Q_m \quad (1)$$

où la somme est réalisée sur chaque mois (resp. année), au pas de temps journalier, $Q(t)$ est le débit journalier (en L/s), Q_m le débit moyen (mensuel ou annuel) pour toute la période considérée, $C_i(t)$ est la concentration journalière (en g/L) interpolée à partir des mesures au pas de temps de 3 jours, $dt = 1$ jour (soit 86 400 s).

Tableau 1. Flux annuels de matière dissoute exportés par le bassin des Avenelles, en tonnes/km²/an, pour deux jeux de données différents en pas de temps et en durée. Voir le texte pour plus de détails.

	River Lab, 2015-2016 dt = 30 min	BDOH, 2016-2020 dt = 3 jours
Ca ²⁺	28.7	-
Mg ²⁺	2.03	-
K ⁺	0.97	-
Na ⁺	2.87	-
C-CID (HCO ₃ ⁻)	-	8.44
N-NO ₃ ⁻	3.07	2.70
Cl ⁻	6.35	-
C-COD	-	0.71

La résolution temporelle des concentrations utilisées ici, voire même celle du débit, introduisent des incertitudes dans les flux estimés. La taille du jeu de données, de plus de quatre ans, assure toutefois une certaine robustesse et permet d'étudier les dynamiques saisonnières voire les tendances interannuelles.

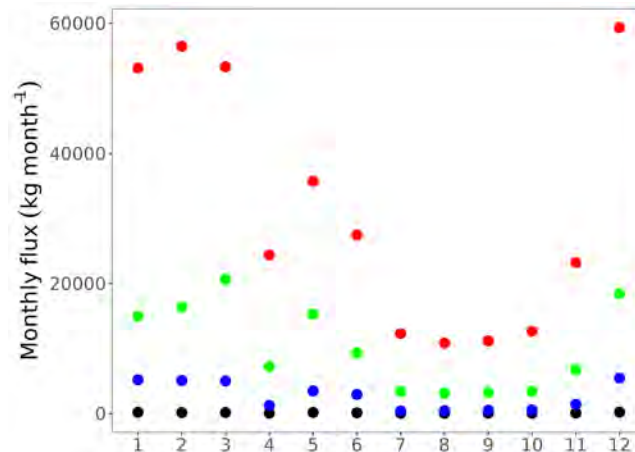


Figure 4. Flux mensuels moyens calculés à partir des données de débit et de concentration à l'exutoire du bassin des Avenelles, sur la période 2016-2021, pour le carbone inorganique dissous (en rouge), l'azote (nitrates, en vert), le COD (en bleu) et le phosphore (phosphate, en noir).

Malgré une certaine variabilité interannuelle des flux, les flux mensuels ont été moyennés sur les différentes années (Figure 4). Dans le Tableau 1, les flux annuels moyens, normalisés à la surface du bassin des Avenelles (45 km²) sont tout à fait comparables à ceux récemment publiés (Wang et al., 2024), calculés sur la période 2015-2016 à partir des données du River Lab (cf. ci dessous paragraphe 4.1).

En masse, les flux de calcium sont les plus importants, entre trois et quatre fois plus élevés que les flux de carbone inorganique (environ $3.8 \cdot 10^5$ kgC/an, ou $3.44 \cdot 10^3$ kgC/km²/an). Les flux de carbone (mais également ceux des autres ions) présentent une dynamique saisonnière. Les flux les plus élevés ont lieu entre décembre et mars, ce qui correspond aux périodes de crues sur le bassin. Comme attendu, les crues hivernales concentrent 40 à 80 % des flux de matière.

Ces calculs de flux doivent être poursuivis, non seulement pour les comparer à ceux d'autres bassins similaires en taille, mais aussi pour analyser plus en détail leur distribution statistique en fonction des débits, ou encore pour comparer les relations concentration-débit (C-Q) à celles obtenues à haute fréquence avec le River Lab.

3 Identification des facteurs de mobilisation du carbone dissous

3.1 Intensité des flux d'eau à l'échelle du bassin

La quantification des flux de carbone associés aux hydrosystèmes continentaux, à la fois les flux latéraux apportés par les eaux souterraines et les flux transportés par les rivières, demande de connaître les flux d'eau, le débit des rivières, le flux de recharge depuis la surface ou encore les flux d'eau souterraine alimentant les rivières. Ces flux d'eau peuvent être mesurés sur le terrain, en particulier le débit des rivières et les précipitations. Cependant, ces mesures restent ponctuelles dans l'espace et le temps, dans un système (unité du bassin versant) caractérisé par une variabilité spatiale et temporelle : de ce fait, il est nécessaire de recourir aux modèles hydrogéologiques.

Le modèle hydrologique couplé surface - souterrain CaWaQS (Flipo et al., 2023) a été appliqué sur le bassin versant des Avenelles (Gallois et al., 2019). Ce modèle prend en compte la variabilité spatiale des usages des sols (agriculture, forêt, urbain), la végétation, la géométrie de la rivière, les sous-bassins versant, le réseau de drainage, mais aussi la structure géologique souterraine avec la superposition des aquifères (cf. Figure 1).

Les conditions limites qui forcent le modèle sont essentiellement la pluie ainsi que la température atmosphérique, qui permettent de calculer l'évapotranspiration réelle et le bilan hydrique de surface et souterrain. Le champ de perméabilité des différents aquifères, les échanges nappe-rivière, le ruissellement et l'évapotranspiration réelle ont été calibrés, de manière à reproduire au mieux les données de hauteur piézométrique disponibles, ainsi que les débits à l'exutoire du bassin. Le modèle CaWaQS permet également de calculer la localisation et l'intensité des flux d'eau échangés entre les aquifères et la rivière.

Ces travaux sont en cours de finalisation et vont faire l'objet d'une publication. Les mesures géochimiques seront à terme introduites dans le modèle CaWaQS, mais des développements conceptuels et numériques sont nécessaires. Dans l'état actuel, le modèle CaWaQS permet d'estimer les différents termes du bilan hydrique, ainsi que la localisation des échanges nappe-rivière (Figure 5) : il contribue ainsi à une meilleure compréhension et à la quantification des flux de matière (et de C) dans le bassin des Avenelles.

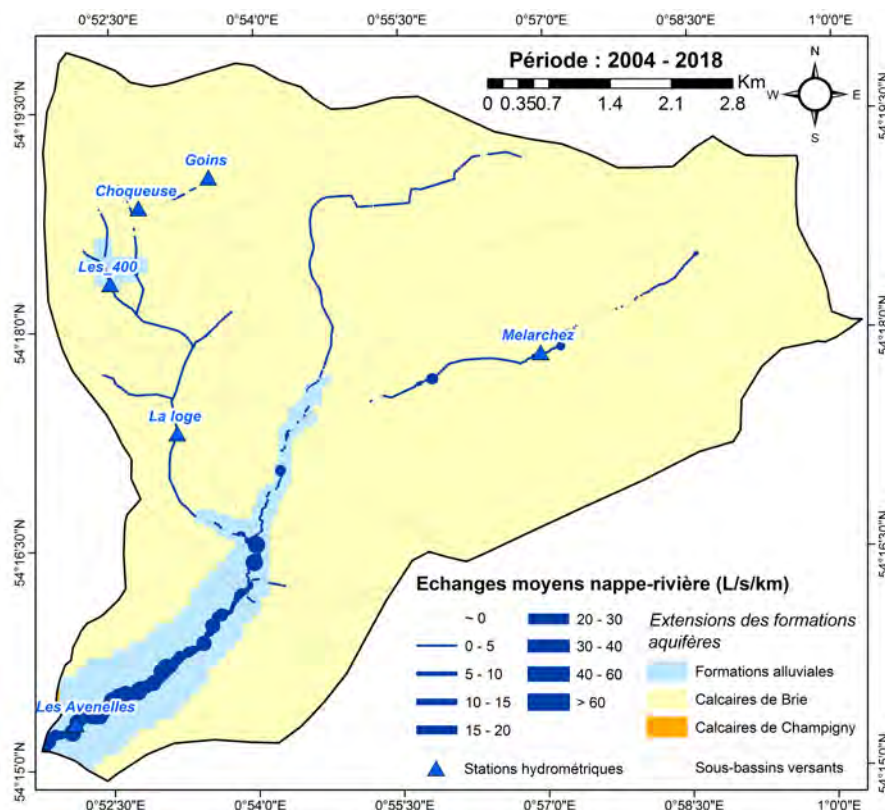


Figure 5. Localisation et intensité des apports d'eau depuis la nappe (Brie) vers la rivière, en moyenne sur la période 2004-2018, obtenus par le modèle couplé CaWaQS.

Pour la période 2004-2018, l'entrée d'eau dans le système se compose des précipitations, à hauteur de 647 mm a^{-1} en moyenne. Le flux d'évapo-transpiration réelle est de 513 mm a^{-1} . Une partie de la pluie efficace s'écoule en sub-surface ($10\text{-}15 \text{ mm a}^{-1}$). Un flux d'eau important est associé au drainage agricole (environ 59 mm a^{-1}), qui a lieu quand la nappe superficielle des limons de plateaux se met en charge. Un flux d'eau s'exfiltre alors à travers le sol et le haut des limons, pour alimenter rapidement les rus ou drains. Le reste de l'eau qui s'infiltre recharge l'aquifère des calcaires de Brie (environ 50 mm a^{-1}). Les flux d'eau impliquant l'aquifère du Champigny ne sont a priori pas significatifs ou pertinents pour les flux de carbone, et ne sont donc pas considérés ici.

L'aquifère de Brie alimente le ru, via les sources ou les berges. En négligeant les variations de stock dans les aquifères (hypothèse stationnaire), ce flux d'exfiltration s'ajoute au flux de drainage pour constituer le débit moyen dans le ru des Avenelles à l'exutoire du bassin (340 L s^{-1}).

3.2 Distribution des temps de transit de l'eau dans le bassin

Pour aller au-delà de ces informations sur les intensités des flux d'eau, la connaissance des temps de transit de l'eau dans le bassin permet de mieux contraindre la réactivité mais aussi la vulnérabilité du système. Le temps de transit de l'eau dans le bassin est défini comme la durée écoulée entre l'entrée dans le système (infiltration de la pluie) et sa sortie, au niveau du point de mesure (ici, le ru, à l'exutoire du bassin). La nappe phréatique et le réseau de drainage qui alimentent le ru, non seulement en eau mais aussi en carbone dissous (et en autres éléments) est plus ou moins jeune, et le temps de transit est intimement lié à la réactivité de l'eau avec les roches traversées, et donc l'acquisition de la signature biogéochimique.

Peu de données de datation des eaux au sens strict sont disponibles sur le bassin des Avenelles. Les outils adaptés seraient les traceurs modernes tels que le SF₆, les CFCs, ou encore les isotopes stables de l'eau (même si ces derniers présentent un signal de faible intensité dans le ru, difficilement interprétable). Au-delà d'un âge moyen de l'eau, il importe par ailleurs de contraindre la distribution des temps de transit.

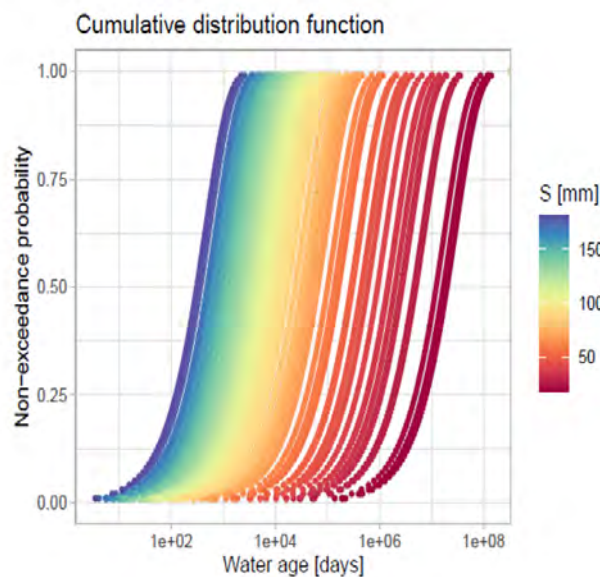


Figure 6. Distribution statistique de l'âge de l'eau dans le ru des Avenelles, pour différents états de saturation S (stock d'eau dynamique dans le sol, en mm).

Les méthodes les plus récentes pour cela sont les fonctions SAS (*StorAgeSelection functions*, (Botter et al., 2011; Rinaldo et al., 2015; Benettin et al., 2017)). Ce paragraphe résume des travaux en cours pour calibrer un modèle de fonction SAS et donc une distribution des temps de transit, en utilisant la dynamique de l'ion chlorure (Cl⁻), qui peut, *a priori*, être considéré comme un traceur passif issu des précipitations, sans autre contribution ni réactivité.

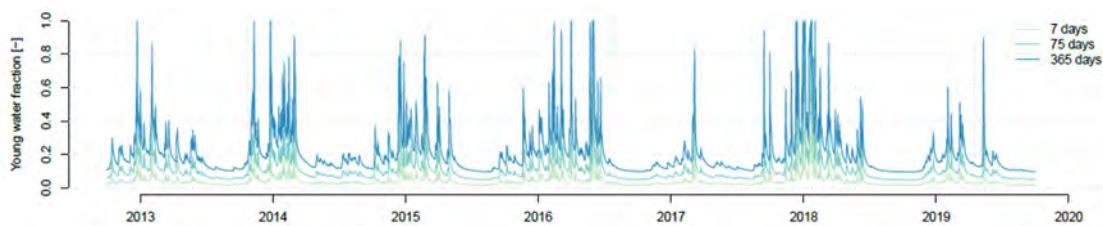


Figure 7. Fraction d'eau jeune (moins de 7 jours, de 75 jours et de 365 jours) dans le ru des Avenelles, calculé par le modèle SAS.

Les séries temporelles de concentration en ions Cl^- dans la pluie (terme d'entrée) sont disponibles sur la BDOH, avec une fréquence de mesure d'environ une à deux semaines. De même, les séries temporelles de concentration journalière en Cl^- dans le ru, à l'exutoire du bassin (mais aussi à la source Mèlarchez, résultats non montrés ici), sont également disponibles et sont utilisées pour calibrer le modèle au pas de temps journalier.

Le modèle est actuellement calibré sur la période 2013-2019. La fonction SAS choisie est une loi gamma à deux paramètres, un paramètre de forme (fixe) et un paramètre d'échelle, dont la valeur est directement reliée à celle de l'état de saturation du bassin par une loi puissance. La Figure 6 présente la distribution de probabilité cumulée de l'âge de l'eau obtenue, en fonction du stock d'eau en surface. L'eau du ru est ainsi un échantillonnage d'eaux d'âges différents. La Figure 7 présente la fraction d'eau jeune en fonction du temps dans le ru, calculée par le modèle. En période de crue, 50 à 100 % des eaux dans le ru ont moins d'un an, et quelques % ont moins d'une semaine. La Figure 6 indique de même un âge médian de l'ordre d'une à quelques années pour des conditions humides. En période d'étiage, il n'y a quasiment pas d'eau de moins de sept jours dans le ru. L'écoulement de base, apporté par les eaux souterraines, présente un âge beaucoup plus grand, avec seulement 10 % de l'eau environ ayant moins d'un an, et des contributions d'eau âgées de plusieurs dizaines à centaines d'années (Figure 6).

3.3 Typologie des sources

Le River Lab (Floury et al., 2017) est un laboratoire sur le terrain qui permet de mesurer les concentrations en ions majeurs avec une résolution temporelle d'environ 30 min, qui n'était jusqu'alors pas accessible. Le premier prototype du River Lab a été installé à l'exutoire du bassin versant des Avenelles en 2014. Un jeu de données est disponible et validé pour la période 2015 - 2017 (données sur la BDOH). Pour les années suivantes, le maintien en fonctionnement d'un tel laboratoire sur le terrain demande un très fort investissement humain et financier, de sorte que les jeux de données n'ont pas toujours une bonne couverture temporelle.

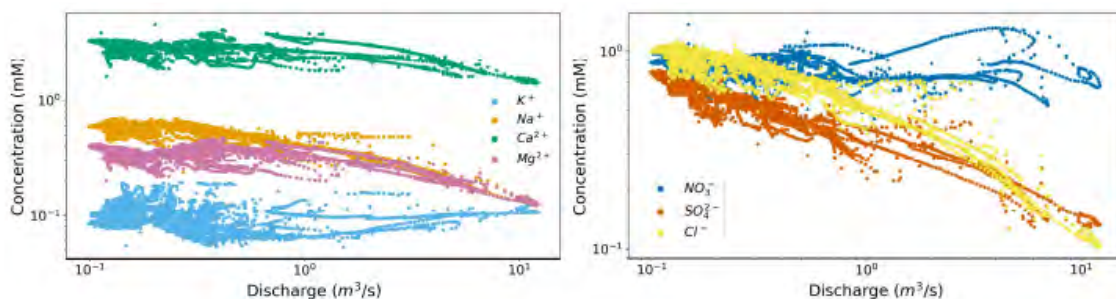


Figure 8. Relations concentration-débit (C-Q, en échelle logarithmique) pour les cations (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , à gauche) et les anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , à droite) mesurés à l'exutoire du bassin par le River Lab, entre 2015 et 2017 (d'après Wang et al. (2024)).

Les relations concentration en ion - débit (C-Q) pendant les crues peuvent présenter différents comportements (dilution, mobilisation, chemostasie), selon l'origine des solutés et leur réactivité dans le bassin versant. Floury et al. (2019); Wang et al. (2024) ont analysé les données du River Lab, en particulier les relations C-Q, pour proposer une typologie des ions selon leurs comportements, et ainsi identifier les sources des ions. La majorité des concentrations en ions (*i.e.* Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-}) diminue quand le débit d'eau augmente (Figure 8, comportement en dilution), ce qui indique des sources localisées dans l'aquifère carbonaté, et des teneurs faibles dans les eaux plus jeunes / plus superficielles qui contribuent davantage lors des crues. La dilution est particulièrement marquée pour les ions sulfates (Figure 8), ce qui signe une source plus profonde, compatible avec la présence de niveaux de gypse bien en profondeur, à la base de l'aquifère inférieur. Les engrais sont

l'autre source connue pour les sulfates, et permettent d'expliquer les teneurs mesurées dans l'aquifère des calcaires de Brie. Les ions Na^+ et Cl^- , qui sont fortement corrélés entre eux, proviennent plutôt de la pluie, avec des contributions souterraines possibles.

Les ions K^+ sont connus pour être liés à l'activité biologique, dans les sols et les zones ripariennes. Ils montrent une dynamique assez peu marquée, avec une légère tendance à la mobilisation, *i.e.* à une augmentation de concentration quand le débit augmente, ce qui est typique des sources superficielles. Les nitrates ont également une dynamique C-Q assez peu marquée, avec une tendance à la mobilisation en hautes eaux, ce qui est compatible avec une origine superficielle, essentiellement dans les engrais agricoles. Les nitrates et le potassium sont toutefois affectés par des réactions biogéochimiques, ce qui peut limiter l'analyse des relations C-Q.

4 Apports du suivi haute fréquence pour la quantification des flux et l'identification des processus

Les données haute fréquence des concentrations en ions dans le ru des Avenelles fournies par le River Lab (pour la période 2015-2017) permettent une analyse fine des dynamiques temporelles pendant les moments clés ("*hot moments*") : d'une part pendant les crues (ce qui est le plus souvent étudié et qui concentre la majorité des flux), d'autre part en période d'étiage (ce qui a été moins étudié mais qui peut être un moment clé pour certains processus).

Il faut noter ici que le River Lab de l'Orgeval ne permet pour le moment pas la mesure haute fréquence du carbone inorganique dissous. Un instrument pour la mesure *in situ* de l'alcalinité et du pH a été testé, et des tests sont en cours pour mettre en place un suivi continu du CO_2 dissous et du pH. Les suivis des ions majeurs peuvent être utilisés pour recalculer l'alcalinité, par balance électronique, mais ils fournissent surtout des informations tout à fait complémentaires sur les origines des ions et les processus en jeu, processus qui impliquent souvent également le carbone (dissolution de la calcite, activité biologique dans le sol, etc.).

4.1 Intensité de l'export de matière pendant les crues

Une grande proportion du flux de matière exporté par les rivières l'est pendant les crues et de nombreux travaux existent pour proposer des méthodes et préciser les incertitudes liées à la fréquence d'échantillonnage (voir par exemple [Meybeck and Moatar \(2012\)](#); [Moatar et al. \(2020\)](#)).

[Wang et al. \(2024\)](#) utilisent non seulement les données du River Lab de l'Orgeval, mais également de celui qui a été installé en 2021 sur la rivière Sangammon (Illinois, États-Unis) pour quantifier les flux de matière exportés et préciser l'impact de la fréquence de mesure et d'intégration sur les calculs de flux, d'une part, et sur la forme des relations C-Q, d'autre part. Le bassin versant de la rivière Sangammon ressemble par certains points aux Avenelles (activité agricole intensive, substrat carbonaté) mais est beaucoup plus étendu (1 500 km² pour un débit moyen de la rivière de 10.62 m³/s).

Pour l'année 2015-2016, 40 à 80 % du flux annuel total exporté ont eu lieu pendant les crues, incluant la crue particulièrement intense de juin 2016. La plus grande crue a représenté 26 % du flux d'eau annuel et a concentré entre 9 % (Cl^-) et 30 % (K^+) du flux de matière exporté.

4.2 Origine et devenir du C dissous exporté en étiage

En parallèle de l'étude des flux et des relations C-Q, qui concerne plutôt les périodes de hautes eaux, les données de chimie à haute fréquence du River Lab en 2015-2016 apportent aussi des informations inédites sur les périodes de basses eaux, où le débit de la rivière est essentiellement le débit de base apporté par les eaux

souterraines.

Des cycles diurnes des concentrations en ions majeurs ont ainsi pu être identifiés pendant une période de sécheresse entre le 25 juin et le 14 juillet 2015 (Floury et al., 2019). La crue la plus récente avait eu lieu le 30 avril, avec un pic à 1090 L/s le 2 mai, puis une diminution continue du débit a été observée, de 160 L/s le 25 juin (valeur du maximum journalier) à 141 L/s le 14 juillet.

En parallèle des fluctuations journalières et de la diminution progressive du débit, un certain nombre de variables présente des cycles diurnes et une augmentation progressive pendant la période étudiée : la température, la concentration en oxygène dissous ou encore la conductivité spécifique. Les ions SO_4 , Ca^{2+} , Mg^{2+} et NO_3^- montrent des fluctuations diurnes nettes, avec une amplitude de $50 \mu\text{mol/L}$ pour le calcium et $40 \mu\text{mol/L}$ pour les sulfates (Figure 9). De telles amplitudes nécessitent une mesure précise et haute fréquence pour mieux appréhender ces fluctuations. Un déphasage de plusieurs heures peut être observé entre les cycles du calcium et des sulfates (Figure 9). Les signaux diurnes sont en revanche moins clairs pour K^+ , Na^+ et Cl^- .

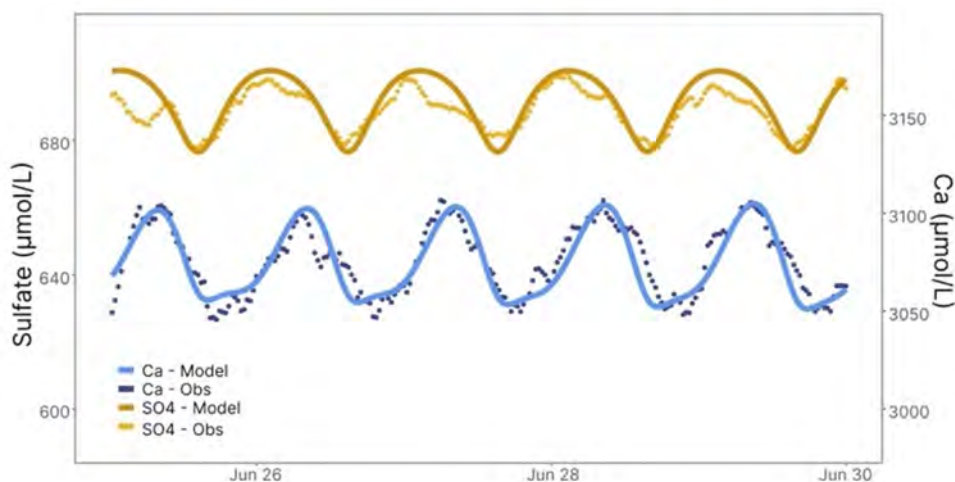


Figure 9. Dynamique journalière des concentrations en calcium (en bleu) et sulfate (en jaune) mesurées par le River Lab (points) et calculées par modélisation géochimique (traits).

L'observation et la compréhension de telles fluctuations de concentration en rivière ont déjà fait l'objet d'études, mais les processus qui les contrôlent ne sont pas clairement identifiés pour les Avenelles. Les variations de température et/ou de rayonnement, qui ont un signal diurne marqué, semblent être des facteurs de contrôle, qui agissent cependant à travers d'autres processus, comme l'évapotranspiration dans les berges ou encore les variations de débit d'eau souterrain. Un modèle géochimique de mélange a été construit avec le code de spéciation PHREEQC (Charlton and Parkhurst, 2011) afin d'avancer dans la compréhension de ces phénomènes.

Le modèle conceptuel proposé est un mélange entre une eau de rivière, assez peu chargée en ions et en CO_2 , avec un apport d'eau souterraine riche en CID, CO_2 et calcium. Les compositions de ces pôles sont basées sur les mesures réalisées dans le ru des Avenelles et l'aquifère de Brie. Afin de reproduire les données dans la rivière, il est nécessaire de prendre en compte un dégazage de l'eau souterraine avant son mélange avec l'eau de rivière.

Le modèle PHREEQC est basé sur une évolution sinusoïdale $X1(t)$ des proportions de mélange et une évolution sinusoïdale $X2(t)$ de l'intensité du dégazage. Les paramètres de ce modèle (phase et intensité pour les deux équations) sont calibrés par approche de modèle inverse avec R, sur la période du 25 au 29 juin. Le modèle direct est ensuite appliqué sur la suite de la période, pendant laquelle les cycles mesurés sont parfois nettement moins marqués.

Ces travaux vont faire l'objet d'une publication, en cours de rédaction. Des échantillonnages manuels à une

moins haute fréquence ont été effectués en juin 2022, mais les cycles n'ont pas pu être identifiés de manière aussi nette, soit en raison du pas d'échantillonnage trop grand, soit en raison des conditions hydrogéologiques moins sèches qu'en 2015. Il importe donc d'identifier les conditions hydrogéologiques et/ou météorologiques dans lesquelles des cycles de concentration en calcium (et/ou en d'autres variables, telles que l'alcalinité ou le pCO_2) ont lieu et sont mesurables.

5 Origines et devenir du carbone à l'échelle du bassin

5.1 Dynamique du COD et flux de CO_2 : étude de deux pentes

Les piézomètres de deux pentes (niveau haut sur le plateau, mi-pente, et zone riparienne), les rus respectifs de bas de pente, ainsi qu'un drain agricole et deux bassins de drainage dans l'une des pentes, ont été suivis à une fréquence mensuelle depuis 2019 pour les concentrations en CO_2 dissous et les autres variables associées : carbone organique dissous (COD), alcalinité, pH, température, cations et anions majeurs. Les deux pentes sont nommées par le nom de leur ru respectif, Avenelles (AV) et Bourgogne (BO). La pente et le ru de Bourgogne ne font pas partie du bassin des Avenelles, mais sont bien dans celui de l'Orgeval.

5.1.1 Typologie des eaux

Les eaux souterraines et de surface sont de type bicarbonatées calciques. Dans les eaux souterraines, le calcium est le cation dominant, avec une concentration de l'ordre de 2.5 mmol L^{-1} , contre 0.9 mmol^{-1} pour la somme du magnésium, sodium et potassium. Les anions sulfate, chlore et nitrate présentent des concentrations moyennes de 1.0 , 0.8 et 0.6 mmol L^{-1} . L'anion majeur, assurant la balance ionique, est le bicarbonate HCO_3^- . L'alcalinité est ainsi d'environ 4.9 mmol L^{-1} . Dans les eaux de surface, les anions et les cations sont dilués d'environ 20 %, par rapport aux eaux souterraines sauf pour les ions magnésium et potassium.

5.1.2 Évolution saisonnière et interannuelle du CO_2 dissous dans les eaux souterraines

Les évolutions des concentrations saisonnières en CO_2 pour les quatre années et demi montrent une tendance à l'augmentation des valeurs en automne, plus visible sur la pente du ru des Avenelles (AV) que sur celle du ru de Bourgogne (BO) (Figures 10 et 11). Les données en milieu de pente ne sont pas discutées plus avant, n'apportant pas d'élément supplémentaire. Les variations interannuelles s'ajoutent aux variations mensuelles. Le calcul des moyennes mensuelles sur les cinq ans de suivi permet de faire ressortir la dynamique saisonnière (Figure 10).

Les valeurs sont d'une manière générale plus élevées pour les hauts de pente, et plus pour la pente AV que BO, avec 50 000 et 40 000 ppm respectivement (Figures 10 et 11). En revanche, les teneurs en CO_2 en bas de pente sont légèrement plus faibles à AV qu'à BO (19 500 et 22 000 ppm en moyenne). Les variations des bas de pente sont plutôt parallèles à une courbe annuelle attendue de la température de l'eau de surface, avec des valeurs maximales de juin à septembre (Figure 11).

Cette tendance d'évolution en fonction de la température en bas de pente pourrait être liée à un apport du CO_2 par les sols, directement en bas de pente de manière synchrone à l'activité biologique ; alors qu'en haut de pente, le CO_2 produit par l'activité biologique des sols en été doit migrer en profondeur, ce qui conduit à un décalage vers l'automne des plus hautes valeurs dans l'aquifère. Ceci est en accord avec les 40 profils de CO_2 effectués saisonnièrement dans les sols entre 2015 et 2018 (à trois horizons, 15, 45, 75 cm), qui révèlent une évolution moyenne semblable à la température (données non montrées ici).

Dans le drain agricole et dans les rus, les concentrations en CO_2 sont bien plus faibles que dans les piézomètres

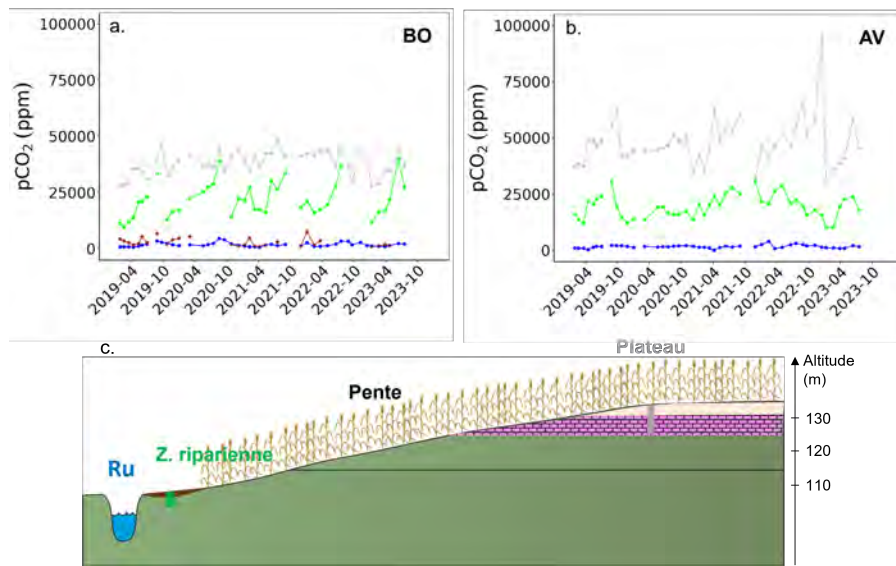


Figure 10. Variations saisonnières et interannuelles des concentrations mesurées en CO₂ (ppm ou µatm), dans les piézomètres de haut de pente (en gris), de bas de pente (en vert) et dans le ru (en bleu), pour la pente du ru de Bourgogne (a) et des Avenelles (b). Le drain est également représenté (en marron) pour la pente du ru de Bourgogne. c. Schéma du dispositif de suivi des pentes.

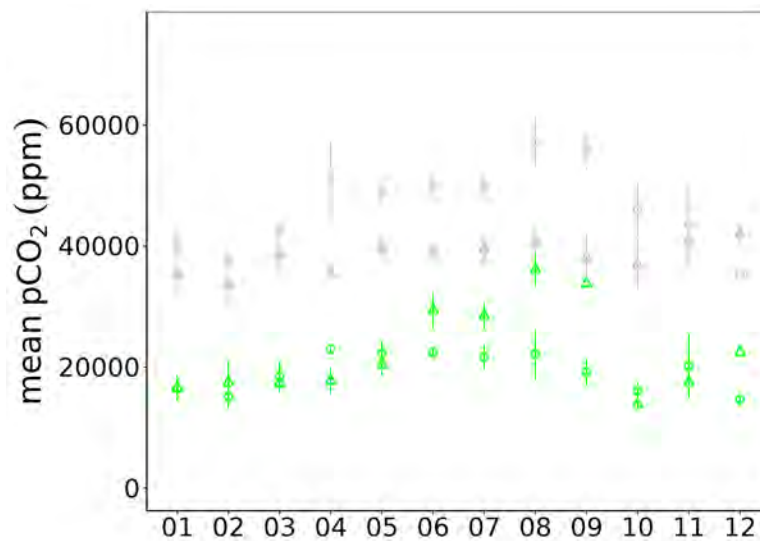


Figure 11. Variations saisonnières moyennes de janvier à décembre (1 à 12) des concentrations en CO₂ (ppm ou µatm), dans les piézomètres de haut de pente (en gris) et de bas de pente (en vert), pour les pentes AV (symboles ronds) et BO (symboles triangles). Les moyennes sont calculées pour la période 2019-2023, et le trait vertical représente l'écart type de la variabilité interannuelle.

(environ 3 000 et 2 000 ppm respectivement), reflétant un dégazage important. La dynamique saisonnière y est également très atténuée.

5.1.3 Dynamique du CO₂ le long des pentes

La qualité de l'eau le long du gradient eaux souterraines-eaux de surface peut être caractérisée par les concentrations en oxygène et en carbone organique dissous (Figure 12). Les eaux souterraines des plateaux sont pauvres en oxygène (environ 5 mgO₂ L⁻¹) et en carbone organique dissous (environ 1 mgC L⁻¹). Les eaux souterraines des berges sont en moyenne d'environ 1 mgO₂ L⁻¹ plus pauvres en oxygène que celles des plateaux, mais plus riches en carbone (de 1 à 2 mgC L⁻¹). Ceci montre une activité biologique plus importante dans les eaux des berges, plus riches en carbone organique. Le drain est pauvre en COD comme les eaux souterraines profondes, mais s'oxygène en sortie au lieu du prélèvement, voire dans le drain lui-même si celui-ci n'est pas rempli. Les eaux de surface sont bien oxygénées (environ 10 mgO₂ L⁻¹) avec des concentrations en COD de 2-3 mgC L⁻¹. Les eaux de surface présentent en outre des proportions (et teneurs) en carbone organique biodégradable (CODB) plus élevées que les eaux souterraines (environ 30% dans les mares, 25% dans les rus) indiquant une matière organique plus fraîche, produite *in situ* ou en provenance des berges.

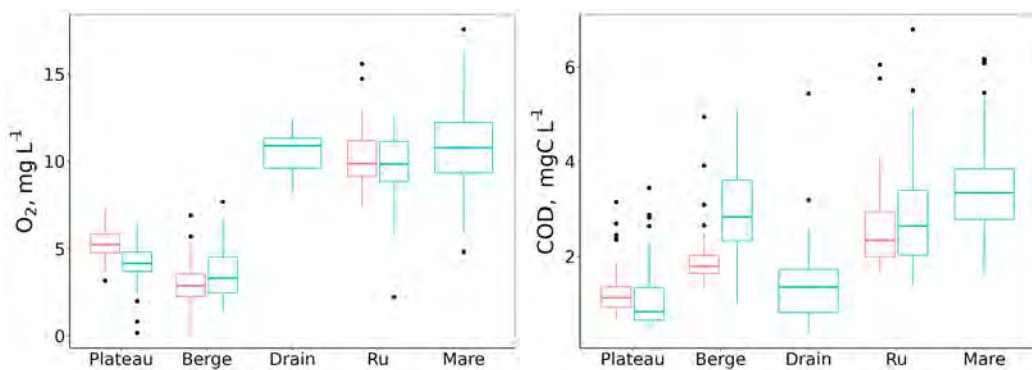


Figure 12. Qualité de l'eau dans les pentes des rus des Avenelles (rouge) et de Bourgogne (bleu) : médiane, interquartiles (25 et 75 ème centiles) et valeurs extrêmes des concentrations en oxygène (O₂, mgL⁻¹) et en carbone organique dissous (COD, mgC L⁻¹).

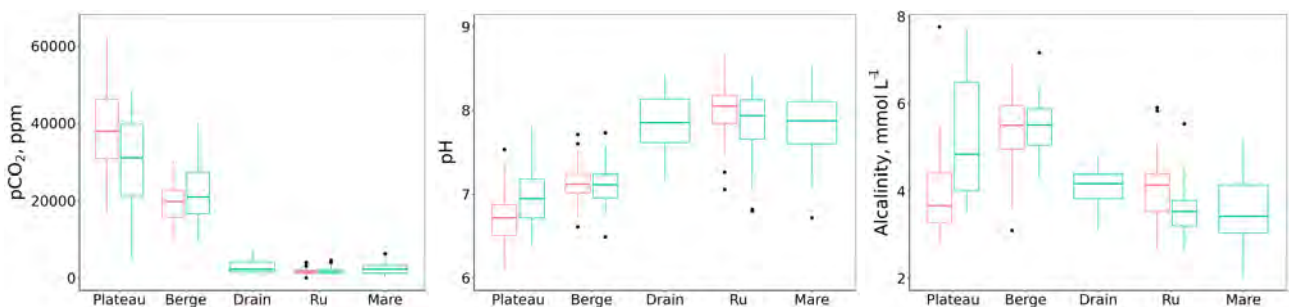


Figure 13. Qualité de l'eau dans les pentes des rus des Avenelles (rouge) et de Bourgogne (bleu) : médiane, interquartiles (25 et 75 ème centiles) et valeurs extrêmes des concentrations en CO₂ (ppm ou µatm), des valeurs de pH et des teneurs en alcalinité (mmol L⁻¹).

La dynamique du carbone inorganique est suivie à travers le pH, l'alcalinité et le CO₂ dissous, cette dernière valeur pouvant être calculée à partir des deux premières variables. Comme déjà mentionné (cf. Figures 10 et 11), les concentrations en CO₂ sont les plus élevées dans les eaux souterraines de plateau. Elles diminuent d'environ 30 % au niveau des berges, et d'un facteur d'environ 10 dans les eaux de surface, y compris le drain agricole (Figure 13), ce qui est interprété par la consommation du CO₂ pour la dissolution de la calcite dans les aquifères et par le dégazage vers l'atmosphère.

Logiquement, de manière opposée aux concentrations en CO_2 , les valeurs de pH sont légèrement acides dans les eaux souterraines de plateau (6.8), proches de l'équilibre de dissolution de la calcite, plus proches de la neutralité en bas de pente (7.1) et plus basiques dans les eaux de surface (environ 8) (Figure 13). Cette évolution du pH reflète le dégazage, ainsi qu'une activité photosynthétique de consommation du CO_2 dans le ru.

Dans les eaux souterraines, l'alcalinité augmente avec le pH et la diminution du CO_2 , ce qui traduit la dissolution de la calcite, qui consomme du CO_2 . Dans les eaux de surface, où le dégazage n'impacte pas l'alcalinité, la diminution de l'alcalinité reflète plutôt une légère activité photosynthétique.

La relation entre le pH et l'alcalinité permet ainsi de bien distinguer les types d'eau (Figure 14) :

- les eaux souterraines de plateau centrées sur le couple pH vs. alcalinité de 6.7 vs. 3.8 mmol L^{-1} ;
- les eaux souterraines de bas de pente centrées sur le couple pH vs. alcalinité 7.0 vs. 5.3 mmol L^{-1} ;
- les rus, les mares et le drain centrés sur le couple pH vs. alcalinité de 7.9 vs. 3.8 mmol L^{-1} .

Avec une alcalinité similaire, les eaux souterraines de plateau et les eaux de surface ont ainsi des pH qui diffèrent de 1.2 unité.

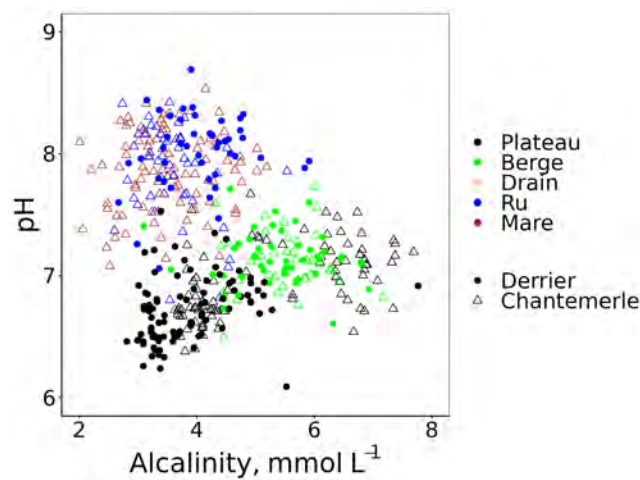


Figure 14. Relation entre le pH et l'alcalinité des différents types d'eau dans les deux pentes.

Les travaux présentés dans cette section vont faire l'objet d'une publication, en cours de rédaction.

5.2 Apport des isotopes stables pour l'identification du carbone issu de la respiration dans le sol et de la dissolution de la calcite

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.

Ce rapport présente un modèle parcimonieux de la dynamique du carbone inorganique et du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC à l'échelle du bassin des Avenelles, depuis le sol jusqu'aux rivières à travers les aquifères et les zones ripariennes. 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.

Ces travaux vont faire l'objet d'une publication actuellement en cours de rédaction.

5.2.1 Campagnes de suivi géochimique et isotopique

Le jeu de données du suivi géochimique utilisé ici a été acquis depuis 2016 dans le cadre du programme PIREN-Seine (phases 7 et 8), avec des campagnes saisonnières. Le suivi comprend, en plus des variables physico-chimiques (température, pH, conductivité électrique, oxygène dissous), la chimie des ions majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). À partir de 2020, la composition des isotopes stables du DIC, $\delta^{13}\text{C-DIC}$, a été systématiquement mesurée.

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 des calcaires de Brie, des sources échantillonnant la base de la nappe de Brie (cf. Figure 1), ainsi qu'une source (Mélarchez) et des drains agricoles échantillonnant la nappe superficielle transitoire dans les limons de plateau. La Figure 15 donne la localisation des points de mesure.

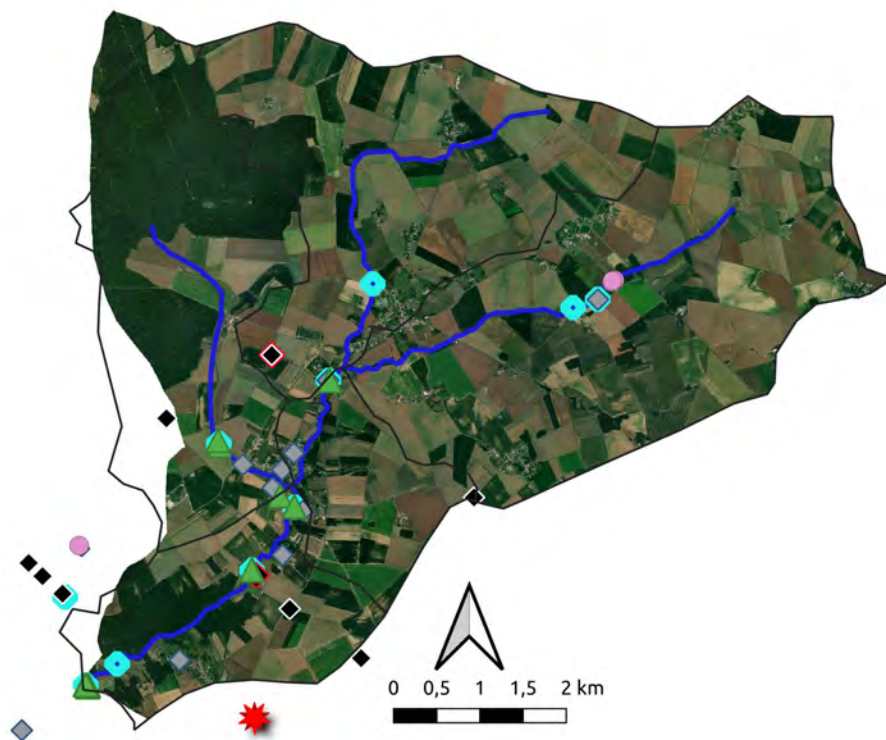


Figure 15. Carte du bassin versant des Avenelles avec la localisation des points de mesures échantillonnés (losanges noirs pour l'aquifère de Brie, losanges gris pour les sources, triangles verts pour les zones ripariennes, losanges turquoise pour les rus, ronds roses pour les drains agricoles, étoile rouge pour le suivi du CO_2 du sol).

Les drains et la source Mélarchez à l'amont du bassin, qui échantillonnent la nappe perchée dans les limons de plateau, sont considérés comme représentatifs du compartiment sol. L'eau du sol s'infiltré verticalement dans l'aquifère de Brie puis circule pour alimenter les sources ou le ru, soit directement soit via les zones ripariennes. Les sources sont toutes situées en rive droite du ru des Avenelles entre 125 et 130 m d'altitude, correspondant à la couche imperméable d'argile qui définit la base de l'aquifère de la Brie (cf. Figure 1); elles sont ainsi représentatives de l'aquifère de Brie. Les piézomètres échantillonnent tous l'aquifère de Brie. Le suivi et les données sont présentés et discutés en détail dans les rapports de Mouchel et al. (2016) et Geng (2020).

5.2.2 Modèle conceptuel

L'approche de modélisation 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 16). Les données de terrain montrent une faible variabilité temporelle pour chaque point. Pour le modèle, la composante de temps n'a 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 16). Les flux d'eau et de carbone entre les compartiments ne sont donc pas représentés explicitement.

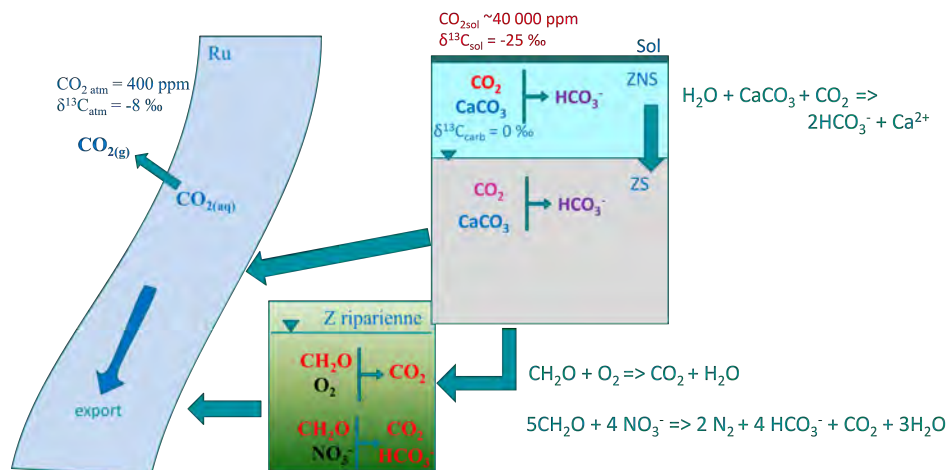


Figure 16. Modèle conceptuel de la dynamique du DIC et du $\delta^{13}\text{C}$ - DIC dans un petit bassin versant carbonaté tel que celui des Avenelles. Voir le texte pour plus de détails.

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 respiration dans le sol et la zone riparienne, la dissolution de calcite, 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 ces processus, 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 compartiment, les équations de bilan de masse ont été écrites pour les espèces suivantes :

- Ca^{2+} ,
- $\text{CID} = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$,
- l'alcalinité $\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$,
- $^{13}\text{C-CID} = [^{13}\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}^{13}\text{CO}_3^-] + [^{13}\text{CO}_3^{2-}]$.

La connaissance de ces quatre 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 ($\Omega = \log(\text{IP}/\text{Ks})$, où Ks est le produit de solubilité de la calcite à la température considérée).

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, CID et pH). La contribution en CID 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, est négligeable sur le bassin des Avenelles (faible présence de silicates et de pyrite). L'eau des drains, qui échantillonnent la nappe perchée, est présente de manière transitoire et doit alimenter l'infiltration dans la zone non saturée : elle 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 de 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 de la fraction biodégradable 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, présents en concentrations élevées dans les eaux souterraines du bassin des Avenelles (environ 1 mmol/L), qui sont utilisés comme accepteurs d'électrons via la dénitrification, laquelle libère à la fois du CO_2 et du HCO_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 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.

5.2.3 *Évolution du CID depuis le sol jusqu'aux aquifères*

Les résultats sur la géochimie des eaux sont cohérents et complètent ceux présentés précédemment (cf. paragraphe 5.1) : les ions majeurs sont Ca^{2+} et HCO_3^- , avec des eaux de type bicarbonatées calciques, ce qui est 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) signe le contrôle de la chimie par la dissolution de la calcite.

Dans les drains, le pH et l'alcalinité sont faibles (Figure 17), puis les valeurs augmentent dans la nappe, depuis les piézomètres de plateaux vers les sources (Figure 17). Cette tendance s'explique par la dissolution de calcite par le CO_2 du sol. L'indice de saturation de la calcite est ainsi inférieur à 1 (sous-saturation) dans la nappe et 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 saturée (drains)-zone saturée, depuis -20 à -14 ‰, en parallèle de ces augmentations de pH et d'alcalinité (Figure 17). Cet enrichissement en isotopes lourds signe là aussi l'apport de CID issu de dissolution (non fractionnante) de calcite, dont la composition isotopique est de l'ordre de -6 ‰ (valeur mesurée en 2023 sur les échantillons du forage PZPS4-Champ).

5.2.4 *Évolution du CID dans les zones ripariennes*

La composition chimique des zones ripariennes recoupe partiellement celle de l'aquifère (Figure 17), 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 16). La Figure 17 permet d'identifier une tendance à la baisse du pH, simultanément à l'augmentation de l'alcalinité (entre 4 et 8 mmol/L). Cette variation de l'alcalinité indique la présence 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

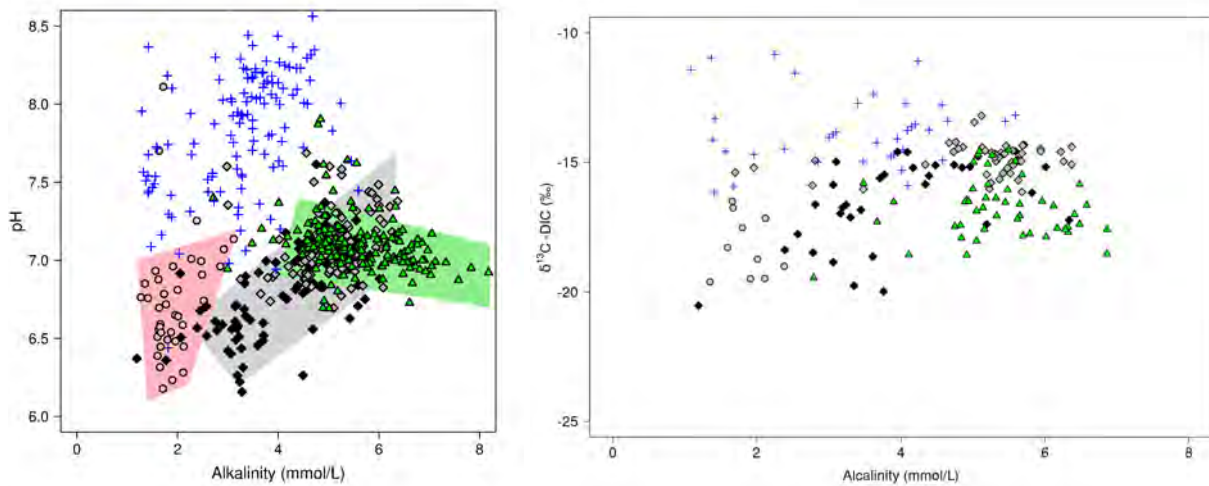


Figure 17. *pH* (a) ou $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (b) et alcalinité mesurées dans le bassin des Avenelles : nappe perchée des limons de plateaux (ronds), aquifère de Brie (losanges noirs pour les puits, gris pour les sources), zones ripariennes (triangles verts) et ru (croix bleues). Les zones roses et grises soulignent les valeurs pour la nappe perchée et la nappe de Brie, respectivement.

l'alcalinité. Cette tendance est aussi observée pour les eaux souterraines de berge prélevées mensuellement (cf. Figure 14). La composition isotopique du carbone des zones ripariennes est comprise entre -18 et -15 ‰, avec une légère corrélation négative avec l'alcalinité (Figure 17), ce qui est 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 (données non montrées), confirmant encore la présence de dénitrification. Enfin, les zones ripariennes sont en équilibre avec la calcite (indice de saturation proche de 0), ce qui conforte l'hypothèse choisie dans le modèle de ne pas considérer de dissolution de calcite dans ce compartiment.

5.2.5 Évolution du CID dans le ru des Avenelles

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) qui signent le dégazage du CO_2 , et une alcalinité modérée (entre 1.8 et 6.0 mmol/L) (Figures 17 et 14). Le ru apparaît sursaturé vis-à-vis de la calcite, indiquant un potentiel de précipitation de calcite, mais qui n'a pour le moment pas pu être confirmé par d'autres mesures géochimiques. 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 ‰, Figure 17), traduisant un enrichissement en isotopes lourds, tout à fait cohérent avec un dégazage de CO_2 .

5.2.6 Modèle numérique d'évolution du CID et $\delta^{13}\text{C-CID}$

L'écriture du bilan de masse pour les quatre composantes de base, présenté ci-dessus, amène à un système de quatre équations couplées non linéaires. La résolution de ce système d'équations non linéaires 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 résultats du modèle pour la zone non saturée et la zone saturée sont présentés en Figure 18. 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 CID 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 $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ du sol. Plusieurs valeurs de pCO_2 du sol sont considérées, allant de 400 ppm (teneur actuelle dans l'atmosphère) à 120 000 ppm (12 ‰, 300 fois la teneur atmosphérique). Le bassin versant des Avenelles est essentiellement agricole, avec surtout de l'agriculture conventionnelle et des cultures majoritairement en C3 (blé, orge) et un peu 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.

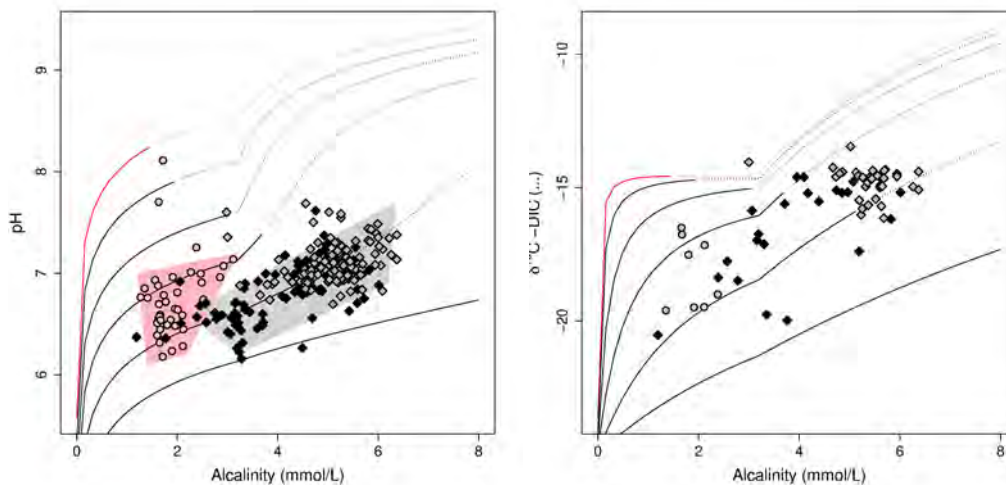


Figure 18. Évolution du pH (a) et $\delta^{13}\text{C}$ (b) calculée en fonction de l'alcalinité, dans la zone non saturée (trait épais) et saturée (trait fin). La courbe rouge correspond à une concentration initiale du CO_2 dans le sol de 400 ppm (valeur atmosphérique), les autres à des multiples de cette pression (x3, x10, x30, x100, x300). Les données de terrain sont représentées par les points et les polygones (nappe superficielle des limons de plateau en rose, aquifère de Brie et sources en gris).

Dans l'aquifère, la dissolution de la calcite peut avoir lieu en système ouvert ou fermé, 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 $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ observées dans l'aquifère de Brie (Figure 18), avec des tendances différentes entre système ouvert 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 réalisées (cf. suivi des pentes, paragraphe 5.1, et suivi continu initié en 2023) confirment ce résultat.

Les résultats du modèle pour la zone riparienne sont présentés en Figure 19. La condition initiale pour ce compartiment correspond à une composition de sortie de la zone saturée, calculée par le modèle (cf. Figure 18). En retenant le scénario avec une pCO_2 du sol de 4 ‰, quatre points de conditions initiales ont été retenus le long de la trajectoire pH / alcalinité / $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ (et Ca^{2+}), en considérant une gamme de valeurs d'alcalinité entre 4 et 6 mmol/L cohérente avec les mesures dans les sources (Figure 17).

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 CO_2 , est supposée égale à 0.3 mmol/L de CID. L'intensité de la dénitrification est supposée égale à 1.3 mmol/L de CID, ce qui correspond à une valeur

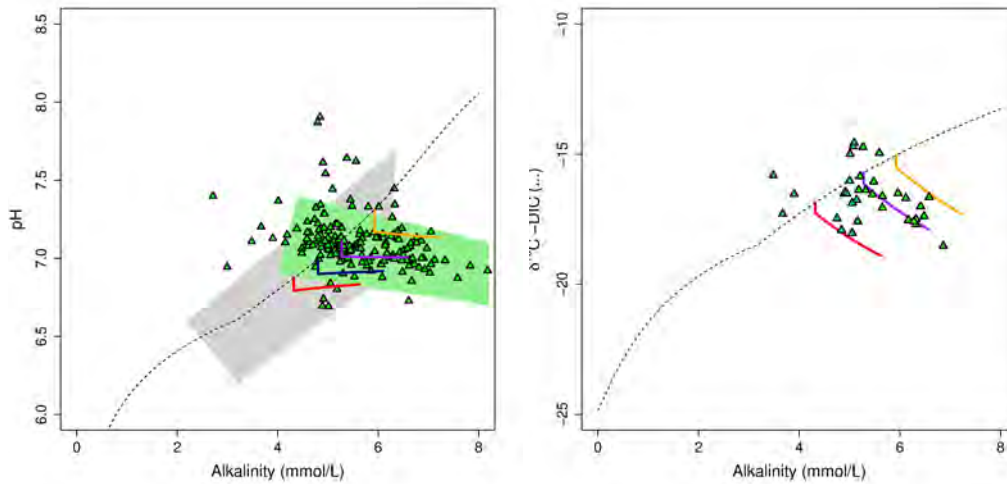


Figure 19. Évolution du pH (a) et $\delta^{13}\text{C}$ (b) calculée en fonction de l'alcalinité, dans la zone riparienne. La ligne pointillée représente l'évolution calculée dans la zone non saturée puis saturée, pour une pression initiale de $p\text{CO}_2$ de 40 000 ppm dans le modèle. Les courbes colorées représentent différents scénarios de conditions initiales, basées sur des mesures dans l'aquifère de Brie. Les points sont les mesures de terrain dans les zones ripariennes.

moyenne de nitrates mesurée dans les aquifères et les sources. La composition isotopique de la matière organique minéralisée dans les zones ripariennes est supposée égale à $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ pour des plantes en C3 comme observé dans les zones ripariennes.

Le modèle reproduit bien les augmentations d'alcalinité, la baisse de $\delta^{13}\text{C}$ -DIC et un pH autour de 7, comme observés dans les zones ripariennes (Figure 19), 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 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC à alcalinité constante, alors que la dénitrification est caractérisée par une augmentation d'alcalinité et un pH tamponné autour de 7, en raison de la stœchiométrie de production de CO_2 et HCO_3^- . C'est ici l'évolution du pH et surtout l'augmentation de l'alcalinité qui sont le marqueur clé de la présence de dénitrification, alors que la baisse du $\delta^{13}\text{C}$ -DIC ne permet pas de discriminer la respiration de la dénitrification.

5.3 Effets des pratiques et de l'hydrologie sur le cycle du C dans le sol

Avec le changement climatique, la plupart des experts prévoient une augmentation, tant en fréquence qu'en amplitude, des événements extrêmes, des conditions qui pourraient affecter les flux de carbone organique dissous (COD) dans les eaux de surface par le lessivage des sols. Outre le lessivage du COD, l'érosion du carbone organique particulaire (COP) implique que les sols perdent du carbone. De tels processus de perte de C contribuent à la dégradation des sols, diminuant nécessairement leur fertilité. Ces pertes pourraient aller à l'encontre du stockage du carbone dans les sols (Lal, 2004, 2016; Stockmann et al., 2013). Le carbone perdu sous forme de COD (ou de COP) retournerait en fait dans l'atmosphère sous forme de CO_2 après minéralisation (Menichetti et al., 2015).

Une étude réalisée en fin de phase 7 et au début de la phase 8 du PIREN-Seine a permis de quantifier expérimentalement les pertes de COD des sols agricoles et de les modéliser en introduisant un module de lessivage dans le modèle AMG de la dynamique du C organique du sol (Clivot et al., 2017, 2019). Ces travaux résumés ici ont fait l'objet d'un rapport technique en 2020 et d'une publication en 2022 (Garnier et al., 2022). Ils montrent que le changement climatique, avec les extrêmes hydrologiques attendus, pourrait avoir des

répercussions importantes sur les écosystèmes et la lixiviation du carbone dans les sols.

5.3.1 Flux de carbone organique dissous exporté par le drainage agricole

Ce travail a été réalisé sur la base de mesures effectuées dans un petit sous-bassin versant expérimental drainé (36,4 ha) du bassin de l'Orgeval, bien représentatif de l'ensemble du bassin et plus généralement du Bassin parisien. Au cours de la période de février 2018 à mars 2020, des échantillons d'eau ont été prélevés ponctuellement à la sortie du drain pour l'analyse du COD. Un échantillonnage continu des épisodes de crues a également été effectué pour cinq événements à l'aide d'un échantillonneur automatique (ISCO). Les débits d'eau (lame d'eau ruisselée) ont été enregistrés en continu dans ce drain pour toute la période.

Dans l'ensemble, les mesures des concentrations en COD dans les échantillons d'eau provenant du drain sont en moyenne de 3.4 mgC L^{-1} (SD = 2.1, n=79). Ces concentrations ont montré une corrélation hyperbolique avec le ruissellement (mm j^{-1}) (Figure 20), similaire à celle rapportée par Fabre et al. (2019) sur diverses rivières.

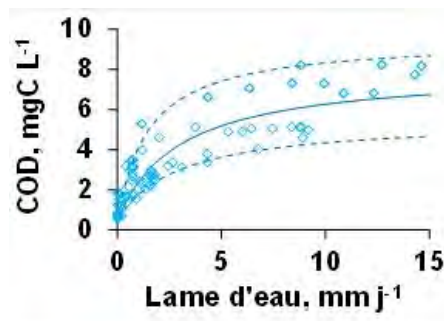


Figure 20. Relation entre les concentrations de carbone organique dissous (COD) et les valeurs de lame d'eau (mm j^{-1}) dans le drain (d'après Garnier et al. (2022)).

Cette relation a ensuite permis de reconstituer l'exportation quotidienne de COD par lixiviation des sols agricoles. Celle-ci dépend en grande partie du débit cumulé des eaux drainées (Figure 21), et varie donc considérablement d'une année hydrologique à l'autre (Figure 21).

5.3.2 Le modèle AMG et la fonction de lixiviation du carbone organique dissous

Le modèle AMG a été élaboré pour simuler la dynamique à long terme de la matière organique dans les sols agricoles sous l'effet de différents facteurs climatiques ou culturaux (Bouthier A., 2014; Clivot et al., 2017). Il considère deux compartiments de carbone organique CO (Figure 22) :

- un carbone organique actif (CO_A), alimenté par l'humification d'apports de matière organique fraîche du sol (k_1), et sujet à la minéralisation (k_2),
- un *pool* de carbone persistant (CO_P), avec un temps de renouvellement de l'ordre d'un millénaire et donc considéré comme totalement inerte.

Des échantillons de sols (52 échantillons pour l'horizon 0-30 cm) impliquant 14 itinéraires de pratiques agricoles, en agriculture biologique (AB) et conventionnelle (AC), ont été analysés pour leurs teneurs en argile, en calcite ainsi qu'en carbone et en azote, selon les méthodes normalisées (laboratoire d'Arras). Les concentrations pour les deux compartiments de carbone (CO_A et CO_P) ont également été mesurées par la méthode RockEval (Disnar et al., 2003; Baudin et al., 2015). Le processus d'humification des résidus frais de cultures aériennes et racinaires et des amendements organiques est considéré comme dépendant uniquement de la nature de ces résidus organiques, avec une influence négligeable des propriétés pédoclimatiques. Les constantes d'humification (k_{1i}) pour chaque type de résidus de culture ou d'engrais organique ont été déterminées

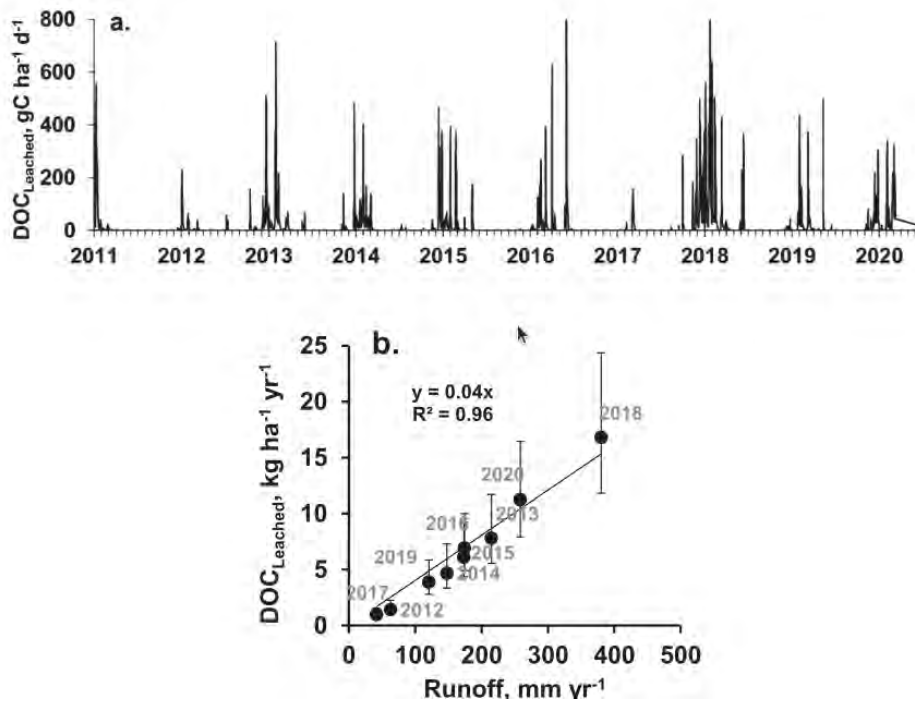


Figure 21. a. Variations journalières du flux lixivié et exporté (exp.) de carbone organique dissous (COD, gC ha⁻¹ j⁻¹) calculé pour la période 2011-2020. b. Exportation annuelle moyenne de carbone organique dissous en fonction de la lame d'eau annuelle ruissellée (d'après Garnier et al. (2022)).

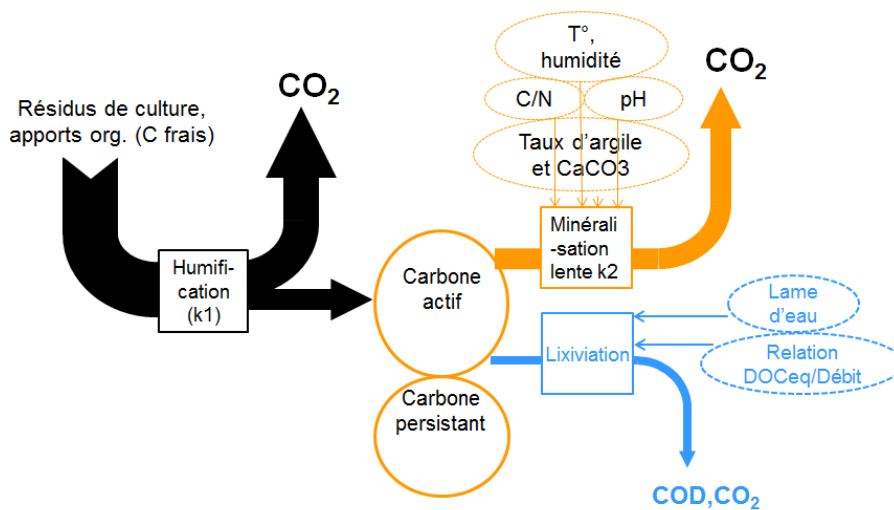


Figure 22. Représentation schématique du processus de lixiviation dans le modèle AMG (d'après Garnier et al. (2022)).

expérimentalement (Clivot et al., 2019; Levavasseur et al., 2020). Les quantités de résidus de cultures et/ou de matière organique exogène ont été déterminées sur la base d'entretiens avec les agriculteurs. À chacun de ces types d'apport organique au sol, un coefficient d'humification k_1 a été attribué, permettant de calculer le flux correspondant de carbone organique actif humifié (f_{COAH}). Pour chacune des 52 parcelles, le f_{COAH} représente généralement la moyenne annuelle des pratiques de trois à six années consécutives.

Une fonction de lixiviation a été ajoutée au modèle AMG (Garnier et al., 2022), ce qui a permis de quantifier

dans quelle mesure le lessivage du COD est susceptible d'affecter le stock de carbone organique dans les sols, conformément au schéma conceptuel (Figure 22). Comme la minéralisation du carbone organique du sol résulte d'un processus de dissolution, induit par des activités enzymatiques, il est logique de considérer que le processus de lixiviation concerne de préférence le stock de carbone actif du sol plutôt que celui de carbone persistant (Figure 22).

L'équation de la dynamique du carbone organique actif (CO_A) dans les sols en tenant compte des fuites vers l'hydrosystème a pu être écrite comme suit :

$$\frac{dCO_A}{dt} = f_{COAH} - k_2 \cdot CO_A - (a_{lixi} \cdot \text{lamed'eau} + b_{lixi} \cdot \text{lamed'eau}^2) \cdot CO_A \quad (2)$$

où :

- les apports de carbone actif humifié (f_{COAH}) représentent les apports annuels moyens (tonnesC ha⁻¹ a⁻¹) en fonction des pratiques agricoles ;
- k_2 (an⁻¹) est la constante de minéralisation en fonction des conditions pédoclimatiques du sol ;
- $a_{lixi} = \frac{0.0125 \cdot 10^{-3}}{20} = 0.6310^{-6}$ mm⁻¹ ;
- $b_{lixi} = \frac{0.00003 \cdot 10^{-3}}{20} = 1.510^{-9}$ a mm⁻² ;
- la lame d'eau est en mm a⁻¹.

5.3.3 Évolution du stock de carbone organique actif du sol en fonction des pratiques et de l'hydrologie

On obtient une augmentation moyenne des pertes en carbone de 10 %, pour une lame d'eau maximale observée (380 mm an⁻¹, 2017-2018) par rapport à la moyenne (175 mm an⁻¹, période 2011-2020; Figure 23. Pour une hypothétique saison extrêmement humide (600 mm an⁻¹), les pertes en carbone seraient augmentées à 22 % par rapport à cette même moyenne.

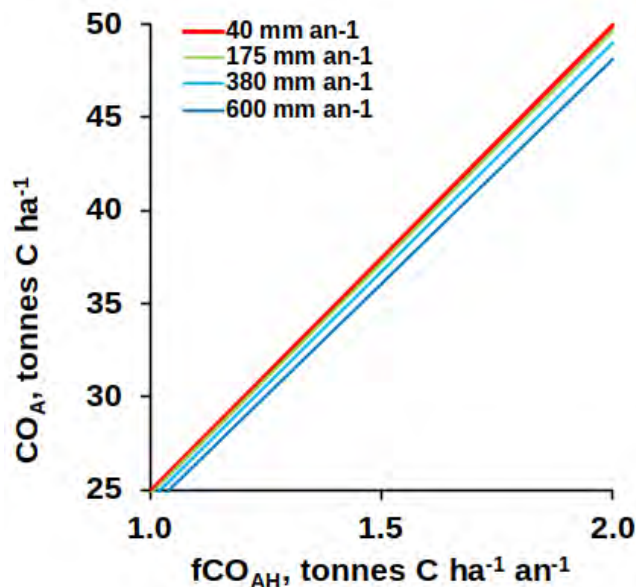


Figure 23. Relation entre le stock de carbone organique actif (CO_A) et le flux de carbone actif humifié (f_{COAH}) pour différentes valeurs annuelles de ruissellement (minimum de 40 mm an⁻¹ en 2016-2017; maximum de 380 mm an⁻¹ en 2017-2018; une moyenne de 175 mm an⁻¹ pour la période 2011-2020; une valeur extrême hypothétique de 600 mm an⁻¹ (d'après Garnier et al. (2022)).

Selon les pratiques agricoles et les conditions hydrologiques, une accumulation ou une diminution du stock de carbone organique (CO) sont ainsi possibles. De l'équation (2), on peut déduire une valeur d'équilibre de CO_A ($eqCO_A$), représentant la valeur de CO_A qui serait atteinte à long terme dans l'hypothèse de pratiques agricoles constantes (f_{COAH}) et d'une lame d'eau constante :

$$eqCO_A = \frac{f_{COAH}}{(k_2 + alixi * lamed'eau + blixi * lamed'eau^2)} \quad (3)$$

Le concept de carbone organique actif à l'équilibre dans le sol ($eqCO_A$) défini ci-dessus peut alors être utilisé pour déterminer, à partir de la mesure du CO_A par la méthode Rock-Eval, si le stock de matière organique d'une parcelle agricole augmente ou diminue, compte tenu des pratiques agricoles et des conditions hydrologiques actuelles. L'idée est donc de comparer la valeur mesurée du CO_A avec celle correspondant à l'équilibre théorique calculée à partir de l'équation 3 ci-dessus. Pour chaque parcelle, le carbone organique actif à l'équilibre ($eqCO_A$) a été calculé et comparé à la valeur réelle du CO_A mesurée par Rock-Eval. Si CO_A est inférieure à $eqCO_A$, le sol séquestre du carbone, sinon, le sol minéralise plus qu'il ne stocke et est une source de CO_2 (Figure 24). Les résultats montrent que les parcelles agricoles en AB et en AC séquestrent ou perdent indifféremment leur carbone. Au niveau des exploitations, les différentes parcelles étudiées soit séquestrent (par exemple AB1, AC2), soit perdent du carbone (par exemple AB5, AC7), ce qui montre une homogénéité des pratiques au sein d'une même exploitation. Seule la ferme expérimentale AC9 révèle des parcelles qui à la fois séquestrent et perdent du carbone (Figure 24).

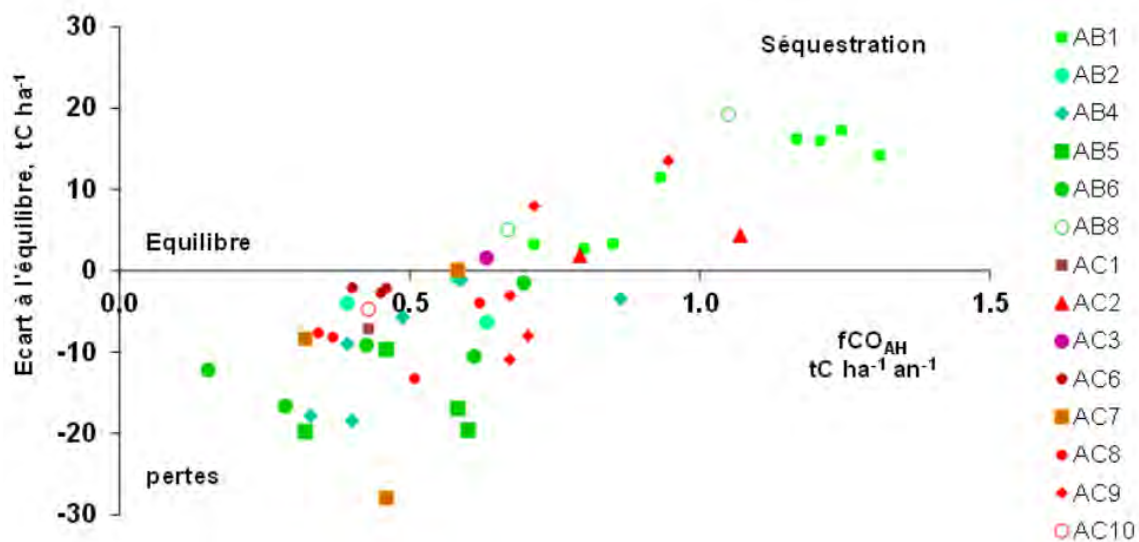


Figure 24. Séquestration ou perte, par rapport à l'équilibre, du carbone du sol (déterminées comme la différence entre le carbone à l'équilibre - $eqCO_A$, calculé par le modèle AMG- et le carbone organique actif - CO_A , déterminé à partir des résultats RockEval-) en fonction des apports annuels moyens de carbone actif humifié - f_{COAH} - selon les pratiques agricoles documentées suite à des entretiens avec les exploitants. AB = agriculture biologique et AC = agriculture conventionnelle (d'après Garnier et al. (2022)).

Contrairement à ce qui pouvait être attendu, du stockage ou déstockage apparaît à la fois pour l'AB et l'AC, malgré le fait que plusieurs études aient signalé que les légumineuses en rotation augmenteraient la teneur en carbone dans les sols (Gregorich et al., 2001; Robertson et al., 2015; Autret et al., 2016; Gattinger et al., 2012). En fixant l'azote atmosphérique dans les sols, les légumineuses permettent toutefois une grande autonomie des agriculteurs en AB vis-à-vis de l'industrie chimique, tant en intrants azotés qu'en pesticides, ces derniers étant bannis de la charte AB. Pour une même exploitation, à l'exception de la AC9, toutes les parcelles ont un même statut vis-à-vis du carbone (puits ou source), révélant la spécificité de chaque agriculteur dans la conduite de ses pratiques agricoles.

Ce travail sera prochainement étendu à la quantification des flux de CO₂ émis tant lors de l'étape d'humification des apports organiques que lors de la minéralisation lente du carbone actif des sols (cf. Figure 22). Les teneurs en CO₂ mesurées à trois profondeurs sur 40 profils, permettront de mieux comprendre les sources de CO₂ dans les eaux souterraines et de surface. Par ailleurs, la biodégradabilité du carbone organique dissous, potentiellement source de CO₂, permettra d'affiner davantage les sources de CO₂. Ainsi, le CO₂ issu de la matière organique devrait pouvoir être quantifié par rapport à celui issu du système carbonate.

Conclusions et perspectives

Ce rapport présente les nombreux travaux en cours sur la géochimie et les flux de carbone inorganique dissous, mais aussi des ions majeurs, des nutriments et du carbone organique dissous dans le bassin des Avenelles. Les sources principales de carbone inorganique dissous semblent être la respiration bactérienne dans le sol et dans les zones ripariennes et la dissolution de la calcite dans les aquifères. Les puits principaux sont l'export à l'exutoire et le dégazage à l'interface avec l'atmosphère. Les flux de carbone (et plus largement de matière) exportés sont clairement concentrés pendant les épisodes de crue. La dynamique des flux et les processus qui les contrôlent sont à mieux caractériser en étiage, où le rôle des zones ripariennes doit également être important.

De nombreuses perspectives de travail ont pu être identifiées dans ce rapport, avec un certain nombre de travaux dont la valorisation est en cours (Delavenne et al., Matthews et al., Garnier et al., Guillon et al. en particulier). Les suivis long terme dans les eaux de surface et les eaux souterraines ont clairement montré leur intérêt, et doivent donc être poursuivis. Si les flux de carbone et de matière à l'exutoire ont pu être quantifiés, la quantification des différents flux à l'intérieur du bassin doit être poursuivie, de manière à établir le bilan carbone complet pour le bassin des Avenelles.

Les autres perspectives concernent une meilleure caractérisation des *hot moments* (crues et étiage) et des *hot spots* (sols et zones ripariennes) qui concentrent les flux et les processus clés, mais pour lesquels la complexité n'a pas encore été totalement comprise.

Des analyses complémentaires des séries temporelles de concentrations, à haute fréquence (River Lab) ou à moins haute fréquence (BDOH), devraient être poursuivies, que ce soit pour avancer sur la quantification des flux exportés ou sur l'analyse des cycles diurnes des concentrations en étiage. Les analyses de flux de carbone exportés seront intégrées dans les travaux prévus dans le projet Carbonium.

La compréhension des flux de carbone dans les sols et les zones ripariennes doit être poursuivie. Des suivis en continu du CO₂ à différentes profondeurs dans le sol ont été initiés début 2023 et doivent être mis en place dans différents contextes d'occupation du sol (pelouse, forêt, zone riparienne). Ces suivis devraient permettre d'une part de mieux quantifier de flux de CID exportés vers l'aquifère de Brie, et d'autre part de préciser les rôles de la teneur en eau du sol et de la température dans le contrôle de la dynamique temporelle du CO₂ du sol. Un modèle 1D de production et d'advection-diffusion de CO₂ dans une colonne de sol, couplé à la dynamique de l'eau dans le sol, devrait être développé pour conforter l'identification des processus.

Différents travaux sont programmés pour la phase 9 du PIREN-Seine (2025-2028). Concernant les zones ripariennes, le site Avav, à l'exutoire du bassin, dispose de six piézomètres ripariens. Des campagnes de suivi biogéochimiques y seront réalisées pour préciser la dynamique du carbone et les processus de minéralisation qui y ont lieu, ainsi que leur dynamique spatiale et temporelle.

Un autre terme peu connu du bilan carbone du bassin des Avenelles est le métabolisme aquatique dans la rivière, respiration hétérotrophe et production primaire du biofilm benthique. Le projet EAULISTIC, en cours à INRAE, comporte un volet de mesure *in situ* de l'oxygène dissous sur six sites, sur le ru des Avenelles et ses deux affluents. Ces données devront être utilisées pour calculer le métabolisme aquatique et les flux de carbone correspondants ; elles permettront aussi d'avancer dans la caractérisation de la variabilité spatiale et des apports latéraux de carbone à la rivière.

Ces travaux en cours et à venir constituent un atout pour la candidature du bassin de l'Orgeval au réseau eLTER. Le site gagnera également à bénéficier des opportunités d'instrumentation *in situ* qui pourraient exister avec les projets Terra Forma et Carbonium. Un des axes du projet Carbonium vise en particulier à calculer les flux spécifiques des différentes formes de C exportés par les bassin versant, et un autre axe à mesurer le dégazage pour quantifier les flux de CO₂ (et de CH₄) émis par le réseau hydrographique. Enfin, les efforts doivent être maintenus pour développer des outils de modélisation (hydro)géo chimique pour interpréter et valoriser les mesures, que ce soit en appliquant des approches déjà disponibles ou en en développant de nouvelles.

Remerciements *Les auteurs remercient toutes les personnes et institutions qui ont permis l'acquisition des données sur le terrain. En particulier, les auteurs remercient Benjamin Mercier, Anun Martinez, Romane Nespoulet et Jamel Benmamar pour les campagnes et mesures sur le terrain. Jean François Hélie et Nelly Assayag sont remerciés pour les analyses des isotopes stables du carbone. Tingting Geng est remerciée pour son travail de master 2 qui a initié le modèle conceptuel de la dynamique du CID.*

Références

- Abril, G. and A. V. Borges (2019). Ideas and perspectives : Carbon leaks from flooded land : do we need to replumb the inland water active pipe? *Biogeosciences* 16(3), 769–784. Active Pipe carbon fluxes. inland water. drained vs wetland NEP NPP GPP ER definitions. processes, fluxes. what needs to be better known, modelled.
- Arlot, M. (1999). *Nitrates dans les eaux, Drainage acteur, drainage témoin ?* Ph. D. thesis, Thèse de l'Université Paris VI, Géologie appliquée, spécialité "Hydrologie, hydrogéologie, géostatistiques et géochimie des eaux". 374 pp.
- Autret, B., B. Mary, C. Chenu, M. Balabane, C. Girardin, M. Bertrand, G. Grandeau, and N. Beaudoin (2016). Alternative arable cropping systems : A key to increase soil organic carbon storage? results from a 16 year field experiment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 232, 150 – 164.
- Baudin, F., J.-R. Disnar, A. Aboussou, and F. Savignac (2015). Guidelines for rock-eval analysis of recent marine sediments. *Organic Geochemistry* 86, 71 – 80. recent marine sediment Rock eval pyrolysis new protocol (good if salt, organic matter, carbonate).
- Benettin, P., C. Soulsby, C. Birkel, D. Tetzlaff, G. Botter, and A. Rinaldo (2017). Using sas functions and high-resolution isotope data to unravel travel time distributions in headwater catchments. *Water Resources Research* 53(3), 1864–1878. Brunthland Burn water stable isotope data direct model SAS single unit. age distribution good mmodel for deuterium dD in stream.
- Botter, G., E. Bertuzzo, and A. Rinaldo (2011). Catchment residence and travel time distributions : The master equation. *Geophysical Research Letters* 38(11).
- Bouthier A., Duparque A., M. B. S. S. T. R. L. M. H. S. D. N. D. P. D. J.-L. B. B. G. F. (2014). Adaptation et mise en odu modèle de calcul de bilan humique à long terme amg dans une large gamme de systèmes de grandes cultures et de polyculture-élevage. *Innovations Agronomiques* 34, 125–139.
- Charlton, S. R. and D. L. Parkhurst (2011). Modules based on the geochemical model phreeqc for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences* 37, 1653–1663.
- Clivot, H., B. Mary, M. Valé, J.-P. Cohan, L. Champolivier, F. Piraux, F. Laurent, and E. Justes (2017). Quantifying in situ and modeling net nitrogen mineralization from soil organic matter in arable cropping systems. *Soil Biology and Biochemistry* 111, 44 – 59.

- Clivot, H., J.-C. Mouny, A. Duparque, J.-L. Dinh, P. Denoroy, S. Houot, F. Vertès, R. Trochard, A. Bouthier, S. Sagot, and B. Mary (2019). Modeling soil organic carbon evolution in long-term arable experiments with amg model. *Environmental Modelling and Software* 118, 99 – 113. All Open Access, Bronze Open Access, Green Open Access.
- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing, J. J. Middelburg, and J. Melack (2007). Plumbing the global carbon cycle : Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10(1), 171–184. river = ACTIVE pipe (not passive) fluxes $I = G + S + E$. terrestrial input. burial (organic C) in sediment. export to ocean literature review for values future research need : small stream + lake degassing floodplain : CO₂ source when inundated but sink when dry.
- Deines, P., D. Langmuir, and R. S. Harmon (1974). Stable carbon isotope ratios and existence of a gas-phase in evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(7), 1147–1164. OPEN vs CLOSED system CO₂ H₂O CaCO₃ interaction isotopic evolution spring d¹³C (CO₂) -13 well water -13 per mil PDB soil CO₂ -25 per mil.
- Deirmendjian, L. and G. Abril (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. ORGEVAL CO₂ degassing budget, DIC and d¹³C DIC. isotope fractionation during CO₂ degassing carbonate weathering in stream higher order (2-4) strong groundwater degassing (hotspot) in small order (1-2) streams CO₂ in river < 1. autochtone, respiration 2. allochtone GW. respiration in soils and roots. (no Calcite dissolution in sands in small streams, but yes in larger streams) strong CO₂ degassing between spring and 40 m downstream, + d¹³C increase DIC Budget.
- Disnar, J., B. Guillet, D. Keravis, C. Di-Giovanni, and D. Sebag (2003). Soil organic matter (som) characterization by rock-eval pyrolysis : Scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34(3), 327 – 343. All Open Access, Green Open Access.
- Fabre, C., S. Sauvage, N. Tananaev, G. E. Noël, R. Teisserenc, J. Probst, and J. S. Pérez (2019). Assessment of sediment and organic carbon exports into the arctic ocean : The case of the yenisei river basin. *Water Research* 158, 118 – 135. All Open Access, Bronze Open Access, Green Open Access.
- Flipo, N., N. Gallois, and J. Schuite (2023, January). Regional coupled surface–subsurface hydrological model fitting based on a spatially distributed minimalist reduction of frequency domain discharge data. *Geoscientific Model Development* 16(1), 353–381.
- Floury, P. (2017). *La dynamique des bassins versants sous l'angle de l'analyse chimique haute fréquence des rivières*. Thesis.
- Floury, P., J. Gaillardet, E. Gayer, J. Bouchez, G. Tallec, P. Ansart, F. Koch, C. Gorge, A. Blanchouin, and J. L. Roubaty (2017). The potamochemical symphony : new progress in the high-frequency acquisition of stream chemical data. *Hydrology and Earth System Sciences* 21(12), 6153–6165. RIVER LAB ORGEVAL ionic chromatography anions and cations accuracy, precision, drift checked test sampling frequency daily variations. rain events.
- Floury, P., J. Gaillardet, G. Tallec, P. Ansart, J. Bouchez, P. Louvat, and C. Gorge (2019). Chemical weathering and CO₂ consumption rate in a multilayered-aquifer dominated watershed under intensive farming : The orgeval critical zone observatory, France. *Hydrological Processes* 33(2), 195–213. ORGEVAL. critical zone dissolved ions. correlation diagrams strontium isotopes for source (champugny vs brie aquifer) monthly monitoring Avenelles river and melarchez, springs, rain Rain = seasalt but not only. dusts + fertilizers River : no silicate dissolution. rain component calculs : evaporation budget. weathering limestone CaCO₃ (no silicate weathering, and no sulfuric acid source) but dissolution by nitric acid from fertilizer gypsum dissolution carbon fluxes quantification. CO₂ consumption by calcite dissolution.

- Friedlingstein, P., M. O’Sullivan, M. Jones, R. Andrew, J. Hauck, A. Olsen, G. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, C. Le Quéré, J. Canadell, P. Ciais, R. Jackson, S. Alin, L. Aragão, A. Arneeth, V. Arora, N. Bates, M. Becker, A. Benoit-Cattin, H. Bittig, L. Bopp, S. Bultan, N. Chandra, F. Chevallier, L. Chini, W. Evans, L. Florentie, P. Forster, T. Gasser, M. Gehlen, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, L. Gregor, N. Gruber, I. Harris, K. Hartung, V. Haverd, R. Houghton, T. Ilyina, A. Jain, E. Joetzjer, K. Kadono, E. Kato, V. Kitidis, J. Korsbakken, P. Landschützer, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, Z. Liu, D. Lombardozzi, G. Marland, N. Metz, D. Munro, J. Nabel, S.-I. Nakaoka, Y. Niwa, K. O’Brien, T. Ono, P. Palmer, D. Pierrot, B. Poulter, L. Rensplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, J. Schwinger, R. Séférian, I. Skjelvan, A. Smith, A. Sutton, T. Tanhua, P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, G. Van Der Werf, N. Vuichard, A. Walker, R. Wanninkhof, A. Watson, D. Willis, A. Wiltshire, W. Yuan, X. Yue, and S. Zaehle (2020). Global carbon budget 2020. *Earth System Science Data* 12(4), 3269–3340.
- Gallois, N., A. Rivière, N. Flipo, J. Schuite, K. Cucchi, K. Kilic, A. Baudin, L. Marlot, A. Jost, P. Seraphin, J. Schleifer, P. Ansart, A. Blanchouin, and J. Mouchel (2019). *Fonctionnement hydrogéophysique des interfaces nappe-rivière et conséquences sur la ressource en eau*, Volume 4 of *phase 7*, Chapter Stratégie de calibration et modélisation de l’hydrosystème du bassin versant des Avenelles. PIREN-Seine.
- Garnier, J., G. Billen, J. Tournebize, P. Barré, B. Mary, and F. Baudin (2022). Storage or loss of soil active carbon in cropland soils : The effect of agricultural practices and hydrology. *Geoderma* 407, 115538. Agricultural soil Seine Basin. Organic Carbon, stable and active pools ORGEVAL. giant lysimeter. monitoring of drainage flow runoff and DOC Carbon Rocqueval measurement for organic carbon. estimate carbon leaching from soil conventional vs organic farming.
- Gattinger, A., A. Muller, M. Haeni, C. Skinner, A. Fliessbach, N. Buchmann, P. Mäder, M. Stolze, P. Smith, N. E.-H. Scialabba, and U. Niggli (2012). Enhanced top soil carbon stocks under organic farming. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109(44), 18226 – 18231. All Open Access, Bronze Open Access, Green Open Access.
- Geng, T. (2020). *Dynamique du carbone inorganique dissous et du d13CDIC sur le bassin versant de l’Orgeval*. Master. ORGEVAL.
- Gregorich, E., C. Drury, and J. Baldock (2001). Changes in soil carbon under long-term maize in monoculture and legume-based rotation. *Canadian Journal of Soil Science* 81(1), 21 – 31. All Open Access, Bronze Open Access.
- Lal, R. (2004). Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science* 304(5677), 1623 – 1627. Soil organic carbon SOC sequestration methods to increase SOC RMP recommended management practices no tillage, manure, agroforestry (link with climate change and food security).
- Lal, R. (2016). Beyond cop21 : Potential and challenges of the "4 per thousand" initiative. *Journal of Soil and Water Conservation* 71(1), 20A – 25A. RMPs for SOC sequestration.
- Levasseur, F., B. Mary, B. T. Christensen, A. Duparque, F. Ferchaud, T. Kätterer, H. Lagrange, D. Montenach, C. Resseguier, and S. Houot (2020). The simple amg model accurately simulates organic carbon storage in soils after repeated application of exogenous organic matter. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 117(2), 215 – 229. AMG model. soil organic carbon SOC application, of EOM exogenous organic matter.
- Loumagne, C. and G. Tallec (2013). *L’observation long terme en environnement – Exemple du bassin versant de l’Orgeval*. QUAE.
- Menichetti, L., S. Houot, F. van Oort, T. Kätterer, B. T. Christensen, C. Chenu, P. Barré, N. A. Vasilyeva, and A. Ekblad (2015). Increase in soil stable carbon isotope ratio relates to loss of organic carbon : results from five long-term bare fallow experiments. *Oecologia* 177(3), 811 – 821.

- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science* 287(5), 401–428. CARBON temperate stream model watersheds in france wit simple geology. link to type of water composition quantify origin of major iuons in water from rock and mineral weathering.
- Meybeck, M. and F. Moatar (2012). Daily variability of river concentrations and fluxes : Indicators based on the segmentation of the rating curve. *Hydrological Processes* 26(8), 1188 – 1207. large river basin. rating curve C-q. dilution, concentration, stable pattern. segmentation in 2 parts low high flow solid + dissolved indicators. extreme / general variability.
- Moatar, F., M. Floury, A. J. Gold, M. Meybeck, B. Renard, M. Ferréol, A. Chandesris, C. Minaudo, K. Addy, J. Piffady, and G. Pinay (2020). Stream solutes and particulates export regimes : A new framework to optimize their monitoring. *Frontiers in Ecology and Evolution* 7. All Open Access, Gold Open Access, Green Open Access.
- 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(2), 169–176. lab experimnts carbon insotope fractionation temperature dependance (high T) à 5°C, deltaCO2 - delta HCO3- = -10 permil.
- Mouchel, J.-M., S. Rocha, A. Rivière, and G. Tallec (2016). Caractérisation de la géochimie des interfaces nappe-rivière du bassin des avenelles. Report. PZ6 high sulfate. gypsum dissolution alkalinity from Calcite dissolution CO2 budget. N and Cl (and K) brought by agriculture Cl budget, from precipitartion and agriculture.
- Mouhri, A., N. Flipo, F. Rejiba, L. Bodet, A. Jost, V. Durand, and P. Goblet (2013). Caractérisation et quantification spatio-temporelle des échanges hydriques dans la vallée incisée des avenelles. Report.
- Okuku, E. O., M. Tole, and S. Bouillon (2018). Role of a cascade of reservoirs in regulating downstream transport of sediment, carbon and nutrients : Case study of tropical arid climate tana river basin. *Lakes & Reservoirs : Science, Policy and Management for Sustainable Use* 23(1), 43–55.
- Rinaldo, A., P. Benettin, C. Harman, M. Hrachowitz, K. McGuire, Y. Van Der Velde, E. Bertuzzo, and G. Botter (2015). Storage selection functions : A coherent framework for quantifying how catchments store and release water and solutes. *Water Resources Research* 51(6), 4840–4847. SAS function theory. flow Q and evapotranspiration ET forward /backward transit of water age residence time.
- Robertson, F., R. Armstrong, D. Partington, R. Perris, I. Oliver, C. Aumann, D. Crawford, and D. Rees (2015). Effect of cropping practices on soil organic carbon : Evidence from long-term field experiments in victoria, australia. *Soil Research* 53(6), 636 – 646.
- Steeffel, C. I., C. A. J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P. C. Lichtner, K. U. Mayer, J. C. L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Simunek, N. Spycher, S. B. Yabusaki, and G. T. Yeh (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computer Geosciences*, 1–34. continuum porous medium (not pore scale) coupling transport properties and chemistry (porosity and permea changes wth mineral precipiration) numerical : global implicite (rare), operator splitting.
- Stockmann, U., M. A. Adams, J. W. Crawford, D. J. Field, N. Henakaarchchi, M. Jenkins, B. Minasny, A. B. McBratney, V. d. R. d. Courcelles, K. Singh, I. Wheeler, L. Abbott, D. A. Angers, J. Baldock, M. Bird, P. C. Brookes, C. Chenu, J. D. Jastrow, R. Lal, J. Lehmann, A. G. O'Donnell, W. J. Parton, D. Whitehead, and M. Zimmermann (2013). The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 164, 80 – 99.
- Tunqui Neira, J. M., V. Andréassian, G. Tallec, and J.-M. Mouchel (2021). Multi-objective fitting of concentration-discharge relationships. *Hydrological Processes* 35(11), e14428. ORACLE Orgeval River

Lab data CQ relation. Cl Na EC SO4. dilution pattern fit using BOTH concentration and LOAD CQ vs Q methodo.

Tunqui Neira, J. M., G. Tallec, V. Andréassian, and J.-M. Mouchel (2020). A combined mixing model for high-frequency concentration–discharge relationships. *Journal of Hydrology* 591, 125559. OERGEVAL RIVER LAB Flood C Q relation two end member mixing model fast and base flow mix of 2 models explain conc NO3 SO4 and Cl start with baseflow recursive filter.

Walling, D. and B. Webb (1985). Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers : Some cautionary comments. *Marine Pollution Bulletin* 16(12), 488–492. FLUX LOAD estimation procedure estimate uncertainty depending on sampling frequency pARTICULATE.

Wang, J., J. Bouchez, A. Dolant, P. Floury, A. J. Stumpf, E. Bauer, L. Keefer, J. Gaillardet, P. Kumar, and J. L. Druhan (2024). Sampling frequency, load estimation and the disproportionate effect of storms on solute mass flux in rivers. *Science of the Total Environment* 906.

Yan, X., V. Thieu, and J. Garnier (2021). Long-term assessment of nutrient budgets for the four reservoirs of the seine basin (france). *Science of The Total Environment* 778, 146412. Reservoirs Seine Basin nutrient budget. upstream / downstream of reservoir during emptying vs filling retentin DIN, SM suspended matter, P Si.

Devenir des concentrations en carbone, nutriments et gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, et N₂O) des Grands Lacs de Seine : observations et modélisation ¹

Xingcheng Yan^{1,2,*}, Josette Garnier^{1*}, Vincent Thieu^{1*}, Gilles Billen¹, Shuaitao Wang¹, Anun Martinez¹, Benjamin Mercier¹ et Romane Nespoulet¹

¹ Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR 7619 METIS, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France

² School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164 Jiangsu, China

* josette.garnier@sorbonne-universite.fr, vincent.thieu@sorbonne-universite.fr

Résumé

Les réservoirs sont des écosystèmes où les transformations biogéochimiques du carbone (C) et des nutriments (azote : N, phosphore : P, et silice : Si) sont importantes. Notre compréhension actuelle des cycles du C et des nutriments dans les réservoirs reste incomplète du fait qu'ils impliquent une variété de processus biogéochimiques et hydrologiques étroitement liés qui n'avaient pas encore été considérés, comme ceux relatifs au gaz à effet de serre (GES : N₂O, CH₄ et CO₂). Les concentrations et les flux d'émission des GES ont été quantifiés grâce à une étude de terrain pendant deux années sur les trois réservoirs de Champagne du bassin de la Seine. Par rapport à d'autres réservoirs dans le monde, ceux-ci présentent des émissions assez faibles. Le modèle Barman des processus biogéochimiques a été actualisé et appliqué à ces trois réservoirs sur le cycle hydrologique 2019-2020 ; il a notamment été enrichi d'un module tenant compte des variations de la concentration de dioxyde de carbone (CO₂) en lien avec les principales variables de la qualité de l'eau. Le modèle simule relativement bien les variations saisonnières observées de ces variables et montre que : (1) les trois réservoirs sont des écosystèmes autotrophes avec une incorporation efficace du carbone inorganique dissous et des nutriments par le phytoplancton au cours de cette période ; (2) la photosynthèse, les respirations planctonique, la dénitrification benthique, la précipitation/dissolution du carbonate de calcium, et les échanges gazeux à l'interface eau-air sont les processus dominants des variations de la qualité de l'eau dans les réservoirs ; (3) sur la base des résultats de scénarios explorés, l'état trophique et la profondeur moyenne de l'eau du réservoir auraient un impact sur les processus biogéochimiques et sur l'efficacité de rétention du nitrate et du silicate dissous, mais une modification des règles de gestion (décalage de ± un mois des restitutions) aurait peu d'effet. Globalement, nos résultats devraient fournir des références utiles pour une gestion des réservoirs en termes de qualité de l'eau des réservoirs et des rivières en aval.

1. Pour citer cet article : Yan, X., Garnier, J., Thieu, V., Billen, G., Wang, S., Martinez, A., Mercier, B., Nespoulet, R. Devenir des concentrations en carbone, nutriments et gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, et N₂O) des Grands Lacs de Seine : observations et modélisation. Dans Flipo, N. (ed), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VIII, Volume 5, 2023, pp. 123-158

Points clés

- Les concentrations des gaz à effet de serre ont été mesurées pendant deux cycles saisonniers ; leurs flux, quantifiés, sont assez faibles par rapport aux estimations disponibles à l'échelle globale.
- La modélisation Barman permet reproduire les variations saisonnières des nutriments (N, P et Si) et les concentrations de CO₂ et d'analyser les principaux processus responsables de leurs variations.
- L'état trophique et la profondeur moyenne de l'eau du réservoir auraient un impact sur l'efficacité de la rétention de nitrate (NO₃⁻) et de la silice dissoute (DSi).

Abstract

Reservoirs are active ecosystems for the biogeochemical cycling of carbon (C) and nutrients (nitrogen : N, phosphorus : P, and silica : Si), however, our in-depth understanding of C and nutrient cycling in reservoirs is still limited by the fact that it involves a variety of closely linked and coupled biogeochemical and hydrological processes. Some of these processes have not yet been considered, such as those relating to greenhouse gases (GHGs : N₂O, CH₄ and CO₂). GHG concentrations and emission fluxes were quantified thanks to a two-year field study of the three Champagne reservoirs in the Seine basin. Compared with other reservoirs around the world, these have relatively low emissions. The Barman model of biogeochemical processes has been updated and applied to these three reservoirs over the 2019-2020 hydrological cycle ; in particular, a module that takes into account variations in carbon dioxide (CO₂) concentration in relation to the main water quality variables has been implemented. The model adequately simulates seasonal variations of the observed variables, and shows that : (1) the three reservoirs are autotrophic ecosystems and showed high phytoplankton uptake efficiency of dissolved inorganic carbon and nutrients during 2019-2020; (2) photosynthesis, planktonic respiration, benthic denitrification, precipitation and dissolution of calcium carbonate, and gas exchange at the water-air interface are the dominant processes for water quality variations in reservoirs ; (3) based on scenarios results, trophic state and mean water depth of reservoir would impact the biogeochemical processes and the retention efficiency of nitrate and dissolved silicate, while changing the management rules (a delay of ± one month in the release of water from the reservoirs) would have little effect. Overall, our results provide useful references for reservoir management with respect to the variations of reservoir water quality and their impacts on downstream rivers.

Key points

- Greenhouse gas concentrations have been measured over two seasonal cycles ; their quantified emission fluxes are fairly low compared with the estimates available on a global scale.
- Barman modelling is used to reproduce seasonal variations in nutrients (N, P and Si) and CO₂ concentrations and to analyse the main processes responsible for their variations.
- Trophic state and mean water depth of reservoir affect NO₃⁻ and DSi retention efficiency.

Table des matières

1	Matériel et méthodes	127
1.1	Les réservoirs de la Marne, de l’Aube et de la Seine	127
1.2	Données collectées sur le terrain	127
2	Calculs de la saturation et des flux de gaz	129
2.1	Saturations en GES et en O ₂ dissous	129
2.2	Calcul des flux de GES	130
2.3	Analyses statistiques	131
2.4	Modélisation mécaniste : le modèle Barman	131
2.5	Mise en œuvre et évaluation du modèle	132
2.6	Construction des scénarios	133
3	Résultats	133
3.1	Caractéristiques hydrologiques annuelles des trois réservoirs	133
3.2	Évolution des principales variables de la qualité de l’eau dans les réservoirs	134
3.3	Tendances saisonnières des concentrations de GES dans les réservoirs et flux	136
3.4	Modélisation de la qualité de l’eau dans le réservoir	139
4	Discussion	146
4.1	Caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques des systèmes rivière-réservoir	146
4.2	Variations saisonnières des concentrations et des flux de GES dans les systèmes rivière-réservoir	147
4.3	Bilans et transformations des nutriments	148
4.4	Intérêt et limites de l’étude	149

Introduction

Les écosystèmes aquatiques continentaux (rivières, réservoirs, lacs et étangs) constituent des sites actifs pour les cycles biogéochimiques du carbone (C) et des nutriments (par exemple, l’azote : N, le phosphore : P, et la silice : Si). (Bastviken et al., 2011; Cole et al., 2007; Deemer et al., 2011; Maavara et al., 2020; Van Cappellen and Maavara, 2016). Les activités humaines peuvent affecter ces cycles biogéochimiques de plusieurs façons, notamment par l’augmentation des charges en nutriments dans les eaux de surface ou des aquifères, due à la fertilisation agricole intensive, aux rejets des eaux usées domestiques (Bouwman et al., 2013; Garnier et al., 2020; Grizzetti et al., 2021), et aux perturbations le long du continuum aquatique (Friedl and Wüest, 2002; Maavara et al., 2020; Van Cappellen and Maavara, 2016). La construction de réservoirs représente une perturbation humaine importante des écosystèmes aquatiques continentaux, et les impacts sur les cycles biogéochimiques du carbone et des nutriments ont suscité un intérêt croissant pour la recherche au cours des dernières années (Chen et al., 2020; Deemer et al., 2016; Harrison et al., 2021; Maavara et al., 2020; Wang et al., 2018, 2021; Yan et al., 2021b). Les émissions de gaz à effet de serre (GES) associés aux processus de transformation de l’azote et du carbone, notamment, ne peuvent être négligées. Des études montrent que les

réservoirs sont ainsi une source importante de dioxyde de carbone (CO₂), de méthane (CH₄) et de protoxyde d'azote (N₂O) à l'échelle globale (Louis et al., 2000; Tranvik et al., 2009; DelSontro et al., 2010, 2011; Barros et al., 2011; Bastviken et al., 2011; Hertwich, 2013; Deemer et al., 2016; Maavara et al., 2020). Toutefois, les estimations des émissions de GES provenant des cours d'eau et des réservoirs à l'échelle globale restent à préciser, notamment en raison de la rareté des données disponibles, en particulier sur les réservoirs de petite et moyenne taille ou autres milieux stagnants (environ 16,7 millions de réservoirs de plus de 0,01 ha - avec une capacité de stockage combinée d'environ 8 070 km³ - peuvent exister dans le monde entier). La compréhension des facteurs de variabilité des émissions reste de plus insuffisante.

Les réservoirs, généralement construits en endiguant les rivières, les privent de leur flux naturel d'eau, et modifient les flux biogéochimiques en agissant comme des sites spécifiques de transformation dans les continuums amont-aval des cours d'eau (Maavara et al., 2020). En général, les réservoirs augmentent le temps de séjour des masses d'eau et le taux de sédimentation. Ils diminuent ainsi la turbidité et l'atténuation de la lumière dans leur colonne d'eau, offrant des conditions favorables à l'incorporation du carbone et des nutriments par photosynthèse des algues (Van Cappellen and Maavara, 2016). Cette dernière assimile le carbone inorganique dissous (DIC) et les nutriments, produit ainsi de la matière organique, qui est ensuite décomposée par plusieurs processus biogéochimiques (la respiration aérobie, la dénitrification, la mortalité algale entraînant la minéralisation de la matière organique et de la silice biogénique en ce qui concerne les diatomées). Ces processus dépendent de la température, de la profondeur de la colonne d'eau (qui peut se stratifier en été) et du temps de séjour; ils vont déterminer les variations saisonnières des concentrations en nutriments et en carbone (Li et al., 2022; Wang et al., 2020; Xiao et al., 2021). En ce qui concerne les GES, les concentrations en CO₂ des rivières sont généralement plus élevées en été, car les températures élevées facilitent la minéralisation du carbone organique (Lapierre et al., 2013; Marescaux et al., 2018). A l'inverse, dans les réservoirs, la photosynthèse printanière et estivale domine la respiration, et incorpore plus de CO₂ que la respiration n'en produit (Balmer and Downing, 2011; Gu et al., 2011). La matière organique issue de la production primaire facilite la production de CH₄ et de N₂O et augmente leurs concentrations dans les réservoirs (Beaulieu et al., 2019; DelSontro et al., 2016). La production de CH₄ est aussi fortement corrélée avec la température de l'eau (Campeau and Giorgio, 2014) bien que des facteurs multiples (par exemple, les conditions d'anoxie, le régime des précipitations et l'utilisation des terres du bassin versant) régulent les concentrations de CH₄ dans les hydrosystèmes (Burgos et al., 2015; Wang et al., 2018). De même, les processus de production de N₂O sont positivement liés à la température de l'eau, mais sont également régulés par les conditions d'anaérobiose et l'importance des apports d'origine anthropique (Burgos et al., 2015; Venkiteswaran et al., 2014). Les fortes concentrations en CH₄ et en N₂O sont donc généralement observées en été tant en milieux stagnants que courants (Jensen et al., 2022).

Pour comprendre et explorer le fonctionnement biogéochimique des milieux stagnants, y compris les réservoirs construits sur ou en dérivation de rivières, des modèles biogéochimiques, basés sur une représentation mécaniste des processus aquatiques, ont été développés pour simuler les variables de la qualité de l'eau (par exemple, la température de l'eau et les flux de nutriments) dans les écosystèmes aquatiques continentaux (Mooij et al., 2010). Un certain nombre de ces modèles aquatiques a été appliqué aux réservoirs, notamment les modèles CEQUAL-W2 (Sadeghian et al., 2018; Wu et al., 2022; Lindenschmidt et al., 2019), EFDC (Yindong et al., 2021) et Delft3D (Chen et al., 2019). D'autres modèles ont été spécifiquement conçus pour les milieux stagnants afin de simuler la dynamique des variables de la qualité de l'eau dans les réservoirs, tels que les modèles PCLake (Kong et al., 2019), Barman (Garnier et al., 2000; Thieu et al., 2006), DyLEM-1D (Bonnet and Poulin, 2004) et le modèle GLM (Weber et al., 2017; Winton et al., 2021). À notre connaissance, peu d'études évaluent le fonctionnement biogéochimique des milieux stagnants avec des modèles mécanistes.

Afin de revisiter le fonctionnement biogéochimique des trois réservoirs de Champagne dans le bassin de la Seine, déjà établi grâce aux travaux expérimentaux et de modélisation réalisés dans les années 2000 (Garnier et al., 1999, 2000), de nouveaux travaux expérimentaux et de modélisation ont été menés en 2019 et 2020. L'objectif était de quantifier les émissions de gaz à effet de serre grâce à des mesures de terrain, ce qui n'avait jamais été fait dans les réservoirs contrairement au réseau hydrographique de la Seine et de son bassin versant

(Garnier et al., 2009 et Garnier et al., 2013 pour le N₂O et CH₄; Marescaux et al., 2018 et Garnier et al., 2019 pour les trois GES). Un second objectif était d’y appliquer le modèle Barman déjà élaboré (Garnier et al., 2000; Thieu et al., 2006) et de compléter le cœur biogéochimique RIVE par un nouveau module dédié au carbone inorganique élaboré pour le réseau hydrographique (Marescaux et al., 2020).

Les objectifs de cette étude devaient répondre aux questions suivantes pour les trois systèmes rivière-réservoir de la Marne, de la Seine et de l’Aube.

1. Quel est le devenir des nutriments dans ces réservoirs en lien avec les flux de rivières en amont et quels sont leur impact en aval ?
2. Quelle est la variabilité saisonnière des concentrations en nutriments, en carbone ainsi que celle des flux de CH₄, CO₂ et N₂O dans ces trois systèmes rivière-réservoir ?
3. Quelle est l’intensité des processus biogéochimiques associés et comment identifier les facteurs contrôlant ces variations saisonnières en concentrations et en flux, pour les nutriments, le carbone et les GES ?
4. Le modèle Barman, qui simule les variations des concentrations de nutriments, de carbone et de CO₂ dans les réservoirs, permet-il de bien reproduire les niveaux observés ?

La validation de cette modélisation permet alors d’évaluer l’impact de scénarios incluant (i) des modifications de l’état trophique (apport en phosphore), (ii) de nouvelles stratégies de gestion hydrologique ou (iii) des modifications morphologiques sur le fonctionnement écologique de ces réservoirs, et d’analyser de nouvelles perspectives pour la gestion des nutriments en aval des réservoirs.

1 Matériel et méthodes

1.1 Les réservoirs de la Marne, de l’Aube et de la Seine

Les trois principaux réservoirs (Marne, Aube et Seine) sont situés en amont du bassin de la Seine, avec une superficie maximale de 48 km², 23 km², et 23 km², respectivement (Figure 1); ils sont gérés par l’établissement public Seine Grands Lacs (SGL, <https://www.seinegrandslacs.fr/>). Ces réservoirs ont été construits en dérivation et reliés aux rivières par des canaux artificiels. Le réservoir de l’Aube se compose de deux lacs distincts, le lac d’Amance et le lac du Temple. Les deux principales fonctions hydrologiques de ces réservoirs sont de prévenir les inondations en aval en hiver et au printemps, et de soutenir un débit minimum d’étiage en aval en été et en automne. Par conséquent, les cycles hydrologiques annuels (de décembre à novembre de l’année suivante) de ces trois réservoirs sont similaires et peuvent être caractérisés par deux périodes : la période de remplissage (l’eau entre dans les réservoirs, de décembre à juin de l’année suivante) et la période de vidange (l’eau sort des réservoirs, de juillet à novembre). Les principales caractéristiques des trois réservoirs sont présentées dans le tableau 1.

1.2 Données collectées sur le terrain

Les données de qualité de l’eau dans les trois réservoirs et leurs rivières-amont ont été acquises par des mesures mensuelles sur le terrain en 2019 et 2020. Dix sites (y compris les sites dans les réservoirs et leurs rivières en amont et en aval ou les canaux de décharge) ont été échantillonnés. La stratégie d’échantillonnage pour chaque site (voir Yan et al., 022a,b) a consisté à prélever de l’eau avec un seau à partir de ponts ou de pontons afin de remplir des bouteilles d’échantillonnage en polyéthylène de 5 L. Tous les échantillons ont été conditionnés (par

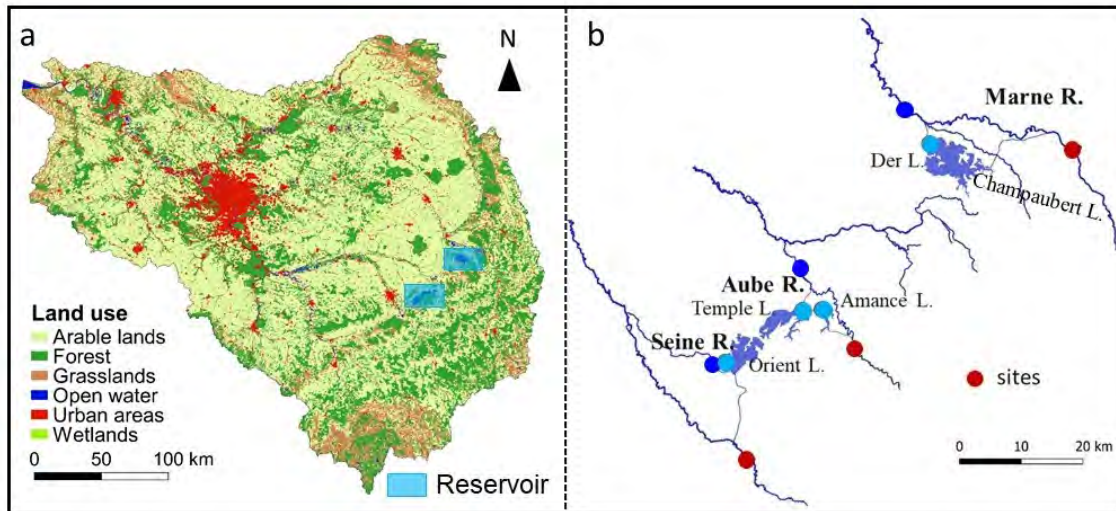


Figure 1. a. Le bassin de la Seine et son occupation des sols. b. Carte des trois réservoirs en dérivation dans le bassin de la Seine. Les points bleus et rouges indiquent les sites échantillonnés dans les trois réservoirs et leurs rivières en amont.

Tableau 1. Caractéristiques principales des trois réservoirs en dérivation étudiés : données hydromorphologiques annuelles (fournies par SGL); occupation des terres (Corine Land Cover, 2018); variations des variables de qualité de l'eau (obtenues sur la base des campagnes de terrain menées en avril 2019 et novembre 2020).

	Marne	Aube Amance	Aube Temple	Seine
Surface maximale (km ²)	48	7	17	23
Volume (Mm ³ , min-max)	27-330	13-22	19-140	16-199
Profondeur moyenne au niveau maximum (m)	7.2	3.5	7.6	8.9
Lithologie			Argile	
Terres agricoles (%)	38.47		38.25	48.24
Prairie (%)	17.92		6.29	4.81
Forêt (%)	39.90		53.72	45.26
Débit d'entrée (m ³ s ⁻¹)	0-150		0-40	0-62
Débit sortant (m ³ s ⁻¹)	0-50		0-15	0-25
Débit de la rivière en amont (m ³ s ⁻¹)	2-256		1-123	2-127
pH	7.9-8.7	8.0-8.7	7.9-8.7	7.8-8.5
T (°C)	5.1-24.2	6.8-24.8	6.8-24.8	7.6-24.6
DO (mgO ₂ L ⁻¹)	8.3-12.0	8.6-13.6	8.3-11.8	6.6-12.8
Chl-a (µg L ⁻¹)	2.0-38.8	1.0-11.6	1.8-20.9	1.5-71.3
NO ₃ ⁻ (mgN L ⁻¹)	0.2-5.5	0.2-4.6	0.3-4.3	0.7-6.3
PO ₄ ³⁻	0-0.08	0-0.05	0-0.04	0-0.02
DSi	0.07-2.0	0.12-2.3	0-2.0	0.03-2.1

exemple, par filtration) et conservés à < 10 °C sur le terrain. Après leur retour au laboratoire, ils ont été stockés à 4 °C ou congelés jusqu'à leur analyse.

Sur le terrain, le pH, la température de l'eau (T, °C) et l'oxygène dissous (DO, mg L⁻¹) sont mesurés à l'aide d'une sonde multiparamètres (YSI ® 6600 V2). Pour les mesures de CO₂, 30 ml d'eau sont prélevés dans quatre seringues (60 ml) avec 30 ml d'air ambiant, et sont agités pendant 10 min. Une cinquième seringue est remplie d'air ambiant pour mesurer le CO₂ atmosphérique. La pression partielle de CO₂ (pCO₂) dans l'eau est déterminée à l'aide d'un analyseur de gaz à infrarouge non dispersif (Licor, LI-820, USA) en utilisant la méthode d'équilibrage « headspace » des seringues (Abril et al., 2015; Marescaux et al., 2018).

En outre, sur le terrain, des bouteilles en verre borosilicaté de 100 ml sont remplies d'eau pour les mesures de N₂O et de CH₄ dissous; 50 µL de HgCl₂ (5 %) sont ajoutés dans les bouteilles remplies pour stopper les processus biologiques, puis les bouteilles sont scellées à l'aide d'un septum en caoutchouc pour éviter tout échange gazeux.

Les concentrations de nutriments dissous, le nitrate (NO₃⁻, mgN L⁻¹), le nitrite (NO₂⁻, mgN L⁻¹), l'ammonium (NH₄⁺, mgN L⁻¹), l'orthophosphate (PO₄³⁻, mgP L⁻¹) et le silicate dissous (DSi, mgSi L⁻¹) sont analysées au laboratoire Metis (Paris) dans les 3-4 jours qui suivent par spectrophotométrie selon les méthodes de Slawyk and MacIsaac (1972); Rodier (1984), et Jones (1984), respectivement avec un analyseur Gallery (Thermo scientifique). Les matières en suspension (SM, mg L⁻¹) sont déterminées comme étant le poids de la matière retenue sur un filtre Whatman GF/F (prépesé) par unité de volume filtré après séchage de ce filtre pendant 2 heures à 120 °C. Le phosphore inorganique total (TIP, mg P L⁻¹) a été calculé à partir du PO₄³⁻ et des SM selon Némerly et al. (2005) et Billen et al. (2007).

Pour l'analyse du carbone organique dissous (DOC, mgC L⁻¹), les échantillons d'eau sont filtrés avec des filtres Whatman GF/F (GF/F, grillés à 0,7 µm, à 500 °C pendant 4 h), recueillis dans des flacons en verre grillé et acidifiés (0,1 mL de H₂SO₄, 4 M dans 30 mL d'eau), puis analysés avec un analyseur carbone organique total (TOC) (Aurora 1030 TOC Analyzer, OI Analytical). Les concentrations en chlorophylle a (Chl-a, µg L⁻¹, cellules algales retenues sur des filtres à membrane GF/C) ont été déterminées par spectrophotométrie après extraction à l'acétone à 90 % selon Lorenzen. (1967). L'Alcalinité Totale (TA) (mmol L⁻¹) a été mesurée sur 20 ml d'eau filtrée (GF/F : 0,7 µm) à l'aide d'un titrateur automatique (Titrande 905) utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl, 0,01 M). Les concentrations de DIC (mgC L⁻¹) ont été calculées à partir de la température de l'eau, du pH et du TA en utilisant CO₂ SYS (Environmental Sciences Division, 2012).

Enfin, le CH₄ et le N₂O dissous ont été extraits des échantillons d'eau par la méthode d'équilibrage « headspace » et mesurés par un chromatographe en phase gazeuse (Clarus C580, PerkinElmer) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) (Garnier et al., 2009; Marescaux et al., 2018). Pour réaliser le « headspace », la bouteille scellée est pesée et l'eau est éliminée avec 50 mL d'hélium, après quoi la bouteille est pesée à nouveau et agitée pendant 2 h (175 rpm). Le gaz est ensuite transféré, en utilisant de l'eau dégazée au N₂, dans un flacon adapté à l'automate, dont les tuyaux ont également été débarrassés de l'air avec du N₂.

2 Calculs de la saturation et des flux de gaz

2.1 Saturations en GES et en O₂ dissous

Les saturations de CH₄, CO₂ et N₂O sont calculées comme les rapports entre leurs concentrations dans l'eau de surface et celles en équilibre avec les concentrations atmosphériques :

$$S_{gas} = \frac{C_{gas}}{C_{eq}} \times 100 \quad (1)$$

où S_{gas} (%) est la saturation en gaz, C_{gas} est la concentration de CH_4 , CO_2 ou N_2O dans les eaux de surface ($\mu\text{mol L}^{-1}$), C_{eq} est la concentration de CH_4 , CO_2 , et N_2O en équilibre avec leur concentration atmosphérique respective ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

La concentration d'équilibre des trois gaz a été calculée comme suit (CH_4 : [Wiesenburg and Guinasso, 1979](#); CO_2 et N_2O : [Wanninkhof, 2014](#))

$$CH_{4eq} = \exp((\ln(CH_{4atm} \times 10^{-6}) - 415.2807 + 596.8104 \times \frac{100}{T} + 379.2599 \times \ln(\frac{T}{100}) - 62.0757 \times (\frac{T}{100}))) \quad (2)$$

$$CO_{2eq} = CO_{2atm} \times \exp(-58.0931 + 90.5069 \times \frac{100}{T} + 22.294 \times \ln(\frac{T}{100})) \quad (3)$$

$$N_2O_{eq} = N_2O_{atm} \times \exp(-62.7062 + 97.3066 \times \frac{100}{T} + 24.1406 \times \ln(\frac{T}{100})) \quad (4)$$

où CH_{4eq} , CO_{2eq} et N_2O_{eq} sont les concentrations d'équilibre atmosphérique ($\mu\text{mol L}^{-1}$) des gaz dans l'eau à la température de l'eau T (en Kelvin), et CH_{4atm} , CO_{2atm} et N_2O_{atm} sont les concentrations atmosphériques, avec des valeurs de 1,8 ppm, 400 ppm et 335 ppb, respectivement.

La saturation en oxygène dissous a été calculée selon [Benson and Krause \(1984\)](#) :

$$S_{DO} = \frac{DO_w}{DO_{sat}} \times 100 \quad (5)$$

$$DO_{sat} = \exp(-139.34411 + 1.575701 \times 10^5 \times T^{-1} - 6.642308 \times 10^7 \times T^{-2} + 1.2438 \times 10^{10} \times T^{-1} - 8.621949 \times 10^{11} \times T^{-4}) \quad (6)$$

où S_{DO} est la saturation en oxygène dissous (%) dans l'eau de surface, DO_w est l'oxygène dissous mesuré dans l'eau de surface, et DO_{sat} est la valeur d'oxygène dissous à saturation pour la valeur correspondante de température de l'eau de surface T (en Kelvin), DO_w and DO_{sat} , (en $\mu\text{mole L}^{-1}$, ou $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$).

2.2 Calcul des flux de GES

Les flux (F) de CH_4 , CO_2 et N_2O sont calculés selon [Liss and Slater \(1974\)](#) :

$$F = k \times (C_{gas} - C_{eq}) \quad (7)$$

Le coefficient de transfert de gaz a été calculé selon [Liss and Merlivat \(1986\)](#) :

$$k = k_{600} \times (\frac{600}{S_c})^n \quad (8)$$

où les nombres de Schmidt (S_c , sans dimension) des gaz CH_4 , CO_2 et N_2O à la température de l'eau de surface (en °C) ont été calculés selon [Wanninkhof, 2014](#) :

$$S_c(CH_4) = 1909.4 - 120.78 \times T + 4.1555 \times T^2 - 0.080578 \times T^3 + 0.00065777 \times T^4 \quad (9)$$

$$S_c(CO_2) = 1923.6 - 125.06 \times T + 4.3773 \times T^2 - 0.085681 \times T^3 + 0.00070284 \times T^4 \quad (10)$$

$$S_c(N_2O) = 2141.2 - 152.56 \times T + 5.8963 \times T^2 - 0.12411 \times T^3 + 0.0010655 \times T^4 \quad (11)$$

Dans les réservoirs, k_{600} a été calculé selon [Cole and Caraco \(1998\)](#) :

$$k_{600} = 2.07 + 0.215 \times U_{10}^{1.7} \quad (12)$$

Dans les rivières, k_{600} a été calculé selon [Raymond et al. \(2012\)](#) :

$$k_{600} = 2.02 + VS \times 2841 \quad (13)$$

où U_{10} est la vitesse du vent à une altitude de 10 m, V (m s^{-1}) est la vitesse d'écoulement de l'eau et S est la pente de la rivière (voir [Yan et al., 022a](#)). Dans cette étude, nous avons utilisé la vitesse moyenne mensuelle du vent à une altitude de 10 m (U_{10}) enregistrée dans la région Champagne, en France, sur la période 2019-2021. Dans l'équation 8, n est de 2/3 pour $U_{10} \leq 3,7 \text{ m s}^{-1}$ et de 1/2 pour $U_{10} > 3,7 \text{ m s}^{-1}$. Afin d'évaluer les émissions totales de GES en CO_2eq (équivalent CO_2) pour les trois réservoirs, nous avons utilisé le potentiel de réchauffement global (PRG) de chaque gaz comme suit :

$$\text{CO}_{2eq} = F_{\text{CH}_4} \times 34 + F_{\text{CO}_2} \times 1 + F_{\text{N}_2\text{O}} \times 298 \quad (14)$$

où F_{CH_4} , F_{CO_2} et $F_{\text{N}_2\text{O}}$ sont les flux des trois gaz (en unités de mg CH_4 , CO_2 et $\text{N}_2\text{O m}^{-2} \text{ j}^{-1}$), les facteurs multiplicatifs de 34, 1 et 298 sont les PRG du CH_4 , du CO_2 et du N_2O , respectivement, à un horizon de 100 ans.

2.3 Analyses statistiques

La distribution normale de toutes les variables mesurées a été testée par le test de Shapiro-Wilk. La méthode non paramétrique (test de Kruskal-Wallis) a été employée pour identifier les différences statistiquement significatives parmi les variables hydriques et les concentrations de GES entre les différentes saisons et les différents lieux (y compris le réservoir, les rivières en amont et en aval). Le coefficient de corrélation de rang de Spearman a été utilisé pour identifier les corrélations entre les variables hydriques et les concentrations de GES. L'analyse statistique a été réalisée avec le langage R, version 3.5.2 (R Core Team, 2019). Le niveau de signification statistique a été fixé à $p < 0,05$.

2.4 Modélisation mécaniste : le modèle Barman

Le modèle Barman a été initialement développé sur le réservoir de la Marne pendant la période 1993-1995 avec une représentation simplifiée des conditions hydrauliques du réservoir, considéré comme un réacteur biogéochimique parfaitement mélangé ([Garnier et al., 2000](#)) et couplé au modèle biogéochimique RIVE, basé sur une représentation explicite des processus ([Garnier and Billen, 1994](#); [Garnier et al., 2002](#)). Des développements supplémentaires permettent une représentation simplifiée de la morphologie du réservoir (sous une forme idéalisée parabolique ou sphérique, [Thieu et al., 2006](#)). L'objectif est de simuler la profondeur moyenne du réservoir, grandeur fondamentale pour le calcul des processus biologiques, en fonction de la gestion des volumes d'eau à chaque pas de temps. Récemment recodé en Python, le modèle Barman (<https://gitlab.in2p3.fr/rive/barman>), inclut le modèle py-RIVE (<https://gitlab.in2p3.fr/rive/pyrive>) qui a été récemment publié sous les termes de la licence publique Eclipse EPL-2.0 et de la licence publique générale GNU GPL-3.0. La dernière version du code RIVE (pyRive, v3.2) comprend les calculs des processus biogéochimiques et des échanges de nutriments à l'interface eau-sédiments. Ces échanges à l'interface eau-sédiments sont désormais représentés par une méthode algorithmique simplifiée ([Billen et al., 2015](#)). Le module de carbone inorganique ([Marescaux et al., 2020](#)) simulant les concentrations de CO_2 dans les rivières a été implémenté pour le modèle Barman au cours de cette étude. Une description détaillée du modèle Barman, incluant ses caractéristiques morphologiques, et les processus et les paramètres du modèle RIVE, sont présentés en annexe de l'article de [Yan et al., 022a](#) (voir respectivement suppl. mat. Tab. S1 et Fig. S1; Texte S1 et Fig. S2; Tab. S2). À la différence des rivières (cf. [Marescaux et al., 2020](#)), la précipitation et la dissolution du carbonate de calcium (CaCO_3) observées dans les réservoirs de Champagne (voir Texte S2), nous ont conduit à considérer l'effet de la précipitation et de la dissolution du CaCO_3 sur les changements de l'alcalinité totale (TA) et du DIC. Les équations pour calculer le TA et le DIC ont été modifiées comme suit :

$$TA = TA_{t-1} + dt \frac{dT A}{dt} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT A}{dt} = & \left(\frac{14}{106} \times \frac{respBact + respZoo + respBent}{12} \right) \times 1000 + \left(\frac{denit - 2 \cdot nitr['AOB']}{14} \right) \times 1000 \\ & + \left(\left(\frac{17}{106} \times \frac{uptPhyNO_3^-}{uptPhyN} - \frac{15}{106} \times \frac{uptPhyNH_4^+}{uptPhyN} \right) \times \frac{uptPhyC}{12} - \left(\frac{Ca_{Precip}}{40} \times 2 \right) \right) \times 1000 \\ & - dilu \times (TA_{t-1} - TA_{input}) \end{aligned} \quad (16)$$

$$DIC = DIC_{t-1} + dt \frac{dDIC}{dt} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dDIC}{dt} = & (respBact + respZoo + respBent) + \frac{denit}{14} \times 12 \times \frac{5}{4} \\ & - uptPhyC + \frac{FCO_2}{depth} - \frac{Ca_{Precip}}{40} \times 12 - dilu(DIC_{t-1} - DIC_{input}) \end{aligned} \quad (18)$$

où TA_{t-1} et DIC_{t-1} sont les valeurs de TA et DIC au pas de temps précédent ($t - 1$), et TA_{input} ($\mu\text{mol L}^{-1}$) et DIC_{input} (mgC L^{-1}) sont les apports de TA et DIC provenant des rivières en amont. Dans le modèle RIVE, $respBact$, $respZoo$ et $respBent$ représentent la respiration des bactéries, du zooplancton et la respiration benthique ($\text{mgC L}^{-1} \text{h}^{-1}$); $denit$ et $nitr['AOB']$ correspondent respectivement à la dénitrification et la nitrification (par les bactéries oxydant l'ammoniac [AOB], $\text{mgN L}^{-1} \text{h}^{-1}$); les prélèvements du phytoplancton sont pour l'azote $uptPhyN$ ($\text{mgN L}^{-1} \text{h}^{-1}$), le nitrate ($uptPhyNO_3^-$, $\text{mgN L}^{-1} \text{h}^{-1}$), l'ammonium ($uptPhyNH_4^+$, $\text{mgN L}^{-1} \text{h}^{-1}$) et le carbone inorganique $uptPhyC$ ($\text{mgC L}^{-1} \text{h}^{-1}$); FCO_2 ($\text{mgC m}^{-2} \text{h}^{-1}$) est le flux de CO_2 à l'interface eau-air (Yan et al., 022b), $depth$ est la profondeur moyenne de l'eau du réservoir (m); $dilu$ représente l'effet de mélange causé par l'eau entrant dans le réservoir (h^{-1}); Ca_{Precip} est le taux de précipitation/dissolution du $CaCO_3$, qui a été calculé sur la base de la dynamique saisonnière des concentrations de Ca^{2+} dans les trois réservoirs (voir suppl. mat. Yan et al., 022a texte S2).

Une fois les concentrations en TA et en DIC calculées, la concentration en ions hydrogène (H^+) peut être déterminée, et le CO_2 peut être dérivé des H^+ et du TA/DIC (Stumm et Morgan, 1996). Les procédures de calcul des H^+ et CO_2 sont présentées dans le texte S3 (voir suppl. mat. Yan et al., 022a).

2.5 Mise en œuvre et évaluation du modèle

La quantité et la qualité de l'eau alimentant les réservoirs (en série ou en dérivation) sont les principales conditions aux limites du modèle Barman. Sur la base des débits entrant et sortant du réservoir (fournis par Seine Grands Lacs) et d'une morphologie idéalisée, les variations journalières du volume et de la profondeur moyenne du réservoir peuvent être calculées. Les variables de qualité de l'eau utilisées pour les conditions d'entrée des réservoirs et la validation du modèle dans les réservoirs sont celles collectées mensuellement sur le terrain (voir section 1.2).

Afin d'obtenir les données d'entrée continues avec une résolution journalière, des méthodes d'interpolation ont été appliquées aux concentrations mesurées sur le terrain. La méthode WRTDS (régressions pondérées sur le temps, le débit et la saison) a été utilisée pour les variables de qualité de l'eau, notamment NO_3^- , DSi , SM et PO_4^{3-} (Hirsch et al., 2010; Zhang and Blomquist, 2018) (voir suppl. mat. Fig. S4, Yan et al., 022a). Une méthode d'interpolation linéaire simple a été utilisée pour les autres variables de l'eau.

La RMSE (erreur quadratique moyenne) et le biais ont été utilisés pour évaluer les performances du modèle Barman :

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i)^2 / n} \quad (19)$$

$$Biais = \frac{\sum_{i=1}^n (obs_i - sim_i)}{\sum_{i=1}^n obs_i} \quad (20)$$

où n est le nombre d'observations, obs et sim sont respectivement les concentrations observées et simulées.

2.6 Construction des scénarios

Afin d'approfondir notre compréhension des facteurs influençant les processus et le fonctionnement biogéochimique des réservoirs, une analyse de trois scénarios a été réalisée, en prenant le réservoir de la Marne comme exemple. Ces scénarios incluent :

1. l'état trophique : concentrations variables de TIP dans le flux alimentant le réservoir ;
2. les modifications de la gestion hydrologique : retard et anticipation d'un mois de la période de vidange ;
3. les caractéristiques morphologiques : en faisant varier les paramètres de profondeur maximale (D_{max}) et de surface (S_{max}) pour des volumes similaires à la situation de référence, et ainsi recalculer de nouvelles valeurs journalières de la profondeur (Texte S1, suppl. mat. Yan et al., 022a).

La configuration des scénarios est présentée dans le tableau 2.

Tableau 2. Détails de la configuration et de l'analyse du scénario dans le réservoir de la Marne.

Scénarios	Configuration	Analyse
État trophique	Différentes concentrations de TIP dans la rivière amont Réf. : ~ 20 µgP L ⁻¹ Gradients de TIP : 1, 5, 10, 12, 15, 20, 25, 50, 100 µgP L ⁻¹	L'impact de chaque scénario sur le métabolisme de l'écosystème (production primaire et respiration) et sur les rétentions de nutriments (NO ₃ - et DSi) a été exploré. Pour chaque analyse de scénario, aucune modification n'a été apportée aux autres conditions limites et les modifications morphologiques ont préservé la forme semi-sphérique initiale et la capacité volumique maximale du réservoir (voir texte S1).
Modification de la gestion hydrologique	Période de vidange différente Réf. : de juillet à novembre En avance : de juin à novembre Décalage : d'août à novembre	
Caractéristiques morphologiques	La profondeur maximale (D_{max}) et la surface (S_{max}) sont différentes. Réf. : $D_{max} = 17,28$ m, $S_{max} = 49,78$ km ² D_{max} élevé et S_{max} petit (réservoir petit et profond) : $D_{max} = 25$ m, $S_{max} = 33$ km ² D_{max} faible et S_{max} grand (réservoir large et peu profond) : $D_{max} = 9$ m, $S_{max} = 100$ km ²	

3 Résultats

3.1 Caractéristiques hydrologiques annuelles des trois réservoirs

Pour les trois systèmes rivière-réservoir, d'importants débits d'eau amont s'observent généralement de décembre à avril de l'année suivante, avec des valeurs allant de 1,82 à 256,00 m³ s⁻¹, de 0,91 à 123,00 m³ s⁻¹, et de 1,94 à 127,46 m³ s⁻¹ en amont de la Marne, de l'Aube et de la Seine au cours de la période d'étude, respectivement. Conformément aux objectifs des trois réservoirs (prévenir les inondations en hiver et au printemps, et soutenir

les débits en aval en été et en automne), les lacs Der, Orient et Temple sont progressivement remplis de décembre à juin de l'année suivante (période de remplissage), et sont vidés progressivement de juillet à novembre (période de vidange) (Figure 2).

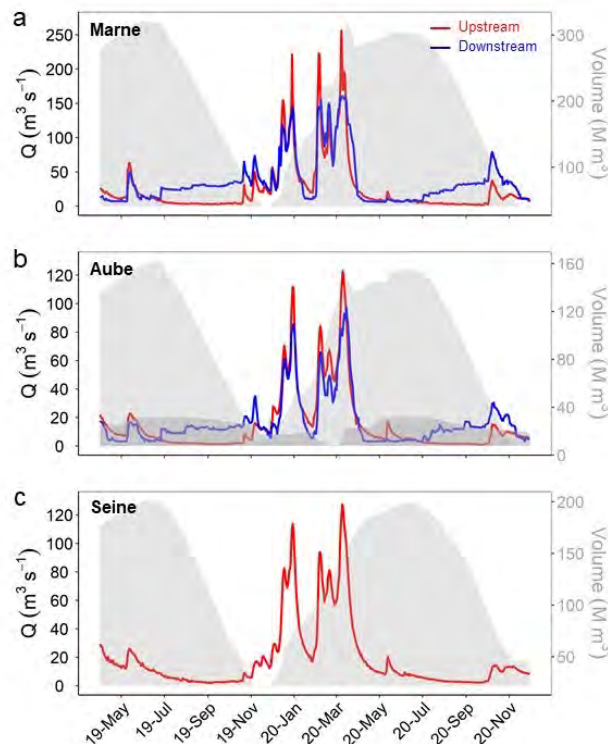


Figure 2. Variation journalière de l'hydrologie (volume du réservoir et débit d'eau de la rivière) dans les trois réservoirs d'avril 2019 à novembre 2020, Les caractéristiques hydrologiques des deux lacs (Amance et Temple, sont respectivement en gris clair et gris foncé) dans le réservoir de l'Aube.

Les niveaux de remplissage minimum et maximum sont généralement observés au début du mois de juillet et à la fin du mois de novembre, avec des valeurs allant de 27,11 à 332,15 Mm³, de 18,95 à 146,22 Mm³, et de 13,66 à 200,60 Mm³, pour les réservoirs de la Marne, de l'Aube (lac du Temple), et de la Seine, respectivement. Cependant, dans le lac d'Amance, un volume relativement stable est maintenu par rapport aux autres lacs (de 13,38 à 22,41 Mm³). Les trois réservoirs étant reliés à leurs rivières par des canaux artificiels d'amenée et de restitution, les caractéristiques hydrologiques en aval des réservoirs sont affectées par les débits d'eau restitués par le réservoir ainsi que par la partie restante du débit de la rivière en amont. Par exemple, les valeurs maximales du débit d'eau en aval diminuent respectivement de 38 % et de 21 % dans la Marne et l'Aube pendant la période de remplissage des réservoirs. En revanche en période de vidange, l'eau en provenance des réservoirs permet de maintenir des débits d'eau en aval à 31,13 et 13,21 m³ s⁻¹, ce qui représente une augmentation de 260 % et 215 % des débits d'eau des rivières Marne et Aube, respectivement (Figure 2).

Par conséquent, les profondeurs maximales et minimales sont généralement observées en juillet et à la fin de novembre, respectivement. A noter que le lac d'Amance, dont le volume varie peu, est maintenu à une profondeur d'eau relativement stable.

3.2 Évolution des principales variables de la qualité de l'eau dans les réservoirs

En général, les dynamiques temporelles des variables de qualité de l'eau montrent des caractéristiques similaires dans les trois systèmes rivière-réservoir. Les variations de la température de l'eau suivent une variation

saisonnaire typique (de 5,14 à 24,76 °C) (Figure 3). Dans les trois réservoirs, les valeurs de saturation en oxygène (S_{DO}) sont élevées en juin-juillet (lorsque la profondeur de l'eau est importante), tandis qu'elles sont relativement faibles en octobre-novembre (lorsque la profondeur de l'eau est faible). À noter que les S_{DO} dans les réservoirs sont significativement plus élevées que celles des rivières en amont et en aval, en particulier en avril et en juillet ($p < 0,05$).

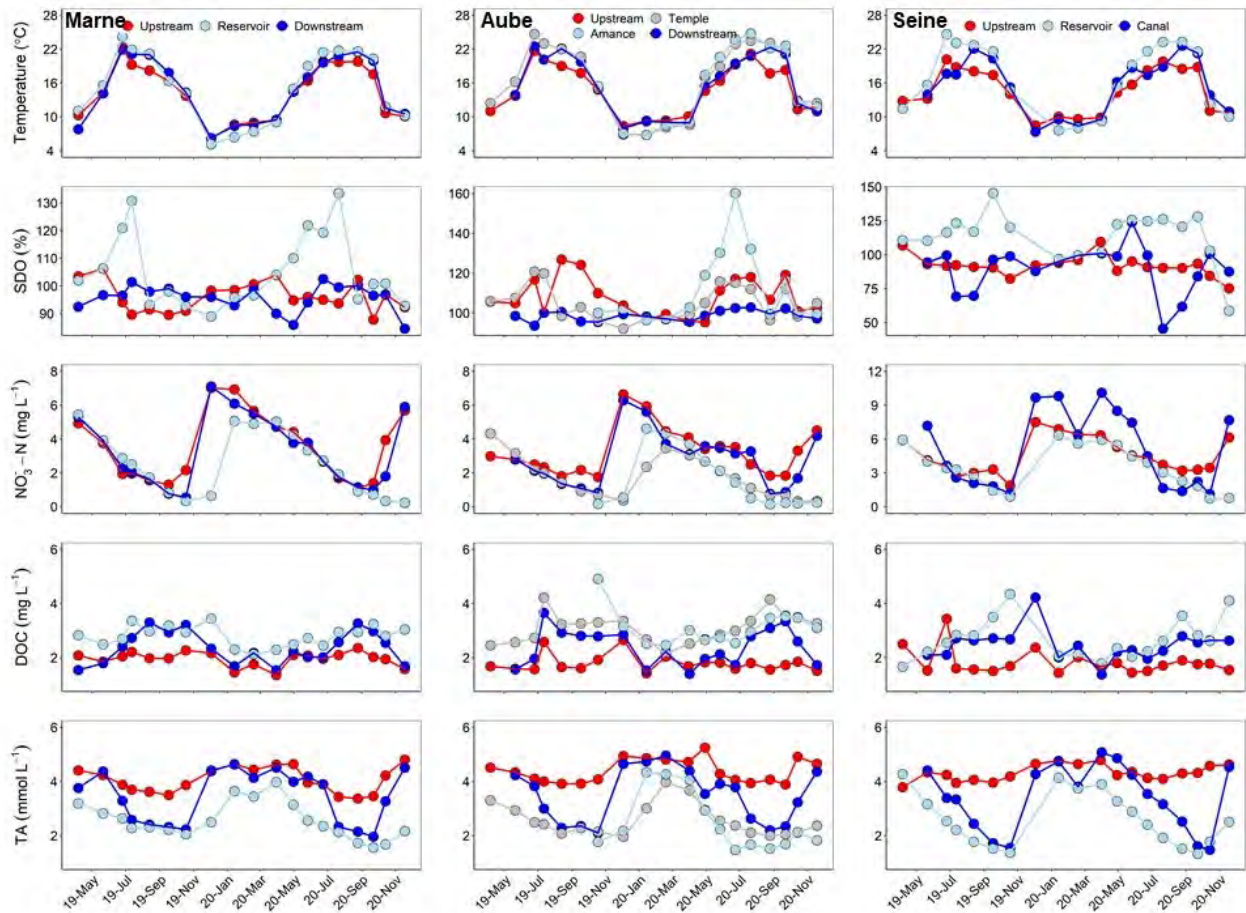


Figure 3. Principales variables paramètres de la qualité de l'eau dans les réservoirs ainsi qu'en amont et aval de leur rivière respectives. De haut en bas : température (°C), saturation en oxygène dissous (S_{DO}), nitrates (NO_3^-), carbone organique dissous (DOC) et alcalinité totale (TA).

Les variations des concentrations en NO_3^- dans les trois réservoirs sont largement influencées par l'eau des rivières amont pendant la période de remplissage. Les concentrations en NO_3^- augmentent de 0,6 à 5,1 mg N L⁻¹, de 0,5 à 4,1 mg N L⁻¹, de 0,4 à 3,5 mg N L⁻¹ et de 0,9 à 6,3 mg N L⁻¹ en décembre-février dans les réservoirs de la Marne, de l'Aube (lacs Amance et Temple) et de la Seine, respectivement. Les concentrations de NO_3^- présentent une dynamique similaire dans les trois systèmes, avec des tendances générales à la baisse de décembre à novembre. Les concentrations de carbone organique dissous (DOC) dans les réservoirs augmentent généralement de mars à décembre et sont significativement plus élevées que celles des rivières en amont et en aval ($p < 0,05$). De ce fait, les concentrations en DOC en aval sont clairement influencées par l'eau des réservoirs présentant des concentrations élevées en DOC pendant la période de vidange. En ce qui concerne l'alcalinité totale (TA), les niveaux de TA dans le réservoir sont significativement plus bas que ceux des rivières en amont et en aval ($p < 0,05$), et les niveaux de TA en aval sont influencés pendant la période de vidange (Figure 3). Dans l'ensemble, la gestion hydrologique des réservoirs joue un rôle important sur les dynamiques temporelles des variables de qualité de l'eau dans les trois systèmes rivière-réservoir.

3.3 Tendances saisonnières des concentrations de GES dans les réservoirs et flux

3.3.1 Variations saisonnières des concentrations

Les variations des concentrations et des saturations en GES dans les eaux de surface des réservoirs, moyennées par saison, montrent que les concentrations de CH₄ sont élevées en été et en automne, tandis qu'elles sont faibles en hiver et au printemps (Figure 4). Le lac de la Seine montre des concentrations moyennes en CH₄ tout particulièrement élevées en automne. Les concentrations en CH₄ dans les rivières ne varient pas beaucoup saisonnièrement et présentent des valeurs proches des niveaux hivernaux des réservoirs, avec toutefois une légère tendance à l'augmentation des concentrations dans les rivières aval en été, due aux apports par les réservoirs.

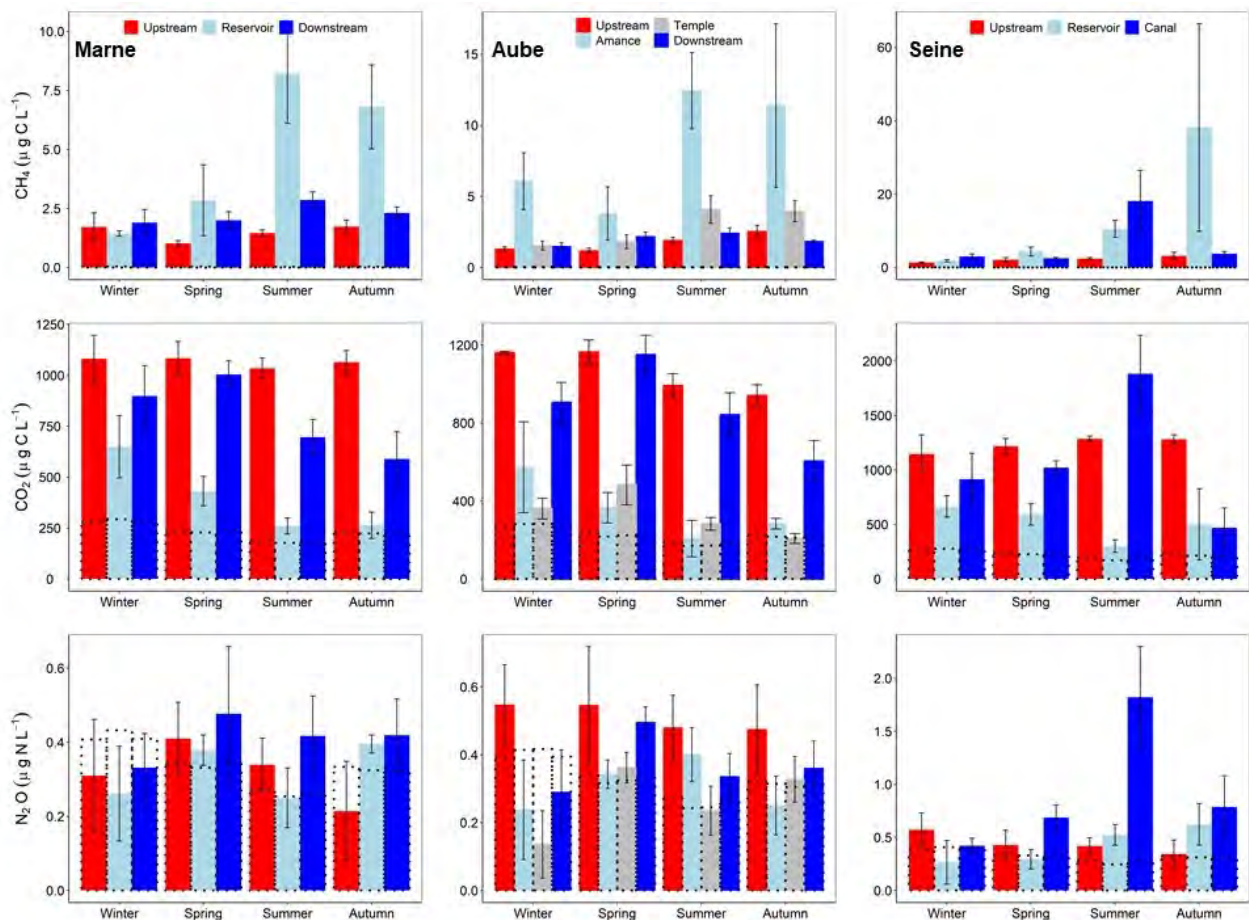


Figure 4. Variations saisonnières des concentrations de GES dans les trois systèmes rivière-réservoir. Les cases en pointillés indiquent les concentrations moyennes saisonnières de GES à l'équilibre atmosphérique dans les eaux de surface (calculées à l'aide des équations 2 à 4), et la barre d'erreur indique l'écart-type.

Les concentrations en CO₂ des trois réservoirs présentent des valeurs élevées en hiver et au printemps mais faibles en été et en automne, ce qui contraste avec les tendances saisonnières du CH₄. Les concentrations en CO₂ dans les rivières sont bien plus élevées dans les rivières, même si à l'aval les concentrations plus faibles dans les réservoirs contribuent à la diminution des teneurs à l'aval, en période de vidange (Figure 4).

Les concentrations de N₂O dans les réservoirs ne présentent pas de tendance saisonnière évidente, bien que des valeurs relativement plus élevées soient observées en été et en automne (Figure 4).

Si l'on compare les concentrations de GES dans les eaux de surface et celles qui sont en équilibre avec les

concentrations atmosphériques, on peut en déduire que les trois réservoirs sont sursaturés en CH_4 et qu'il existe donc un potentiel d'émission de CH_4 vers l'atmosphère. De même, les trois réservoirs sont en moyenne sursaturés en CO_2 toute l'année mais les concentrations peuvent être ponctuellement légèrement inférieures aux concentrations d'équilibre en été et en automne. Les concentrations de N_2O fluctuent autour des concentrations à l'équilibre, à l'exception du lac de la Seine en été et en automne, qui est sursaturé en N_2O (Figure 4).

3.3.2 Flux des GES dans les trois systèmes

Les flux diffusifs moyens de GES ont été calculés sur la base des mesures de terrain (exprimés en CO_2eq) au cours des mois d'avril 2019 et de novembre 2020 (Figure 5). Les résultats indiquent que les trois systèmes rivière-réservoir sont des sources nettes de GES. Les flux de GES varient de $465 \pm 442 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à $1397 \pm 1920 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ dans les réservoirs, et sont nettement inférieurs à ceux des rivières, les valeurs étant de $8898 \pm 2039 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à $11488 \pm 2239 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ dans les rivières en amont, et de $6591 \pm 2530 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à $7564 \pm 2862 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ dans les rivières en aval. Dans les rivières, le CO_2 est le principal contributeur aux flux de GES, représentant de 93% à 98% des flux totaux de GES, le CH_4 ne représentant que 2% à 4% des flux totaux de GES (exprimés en CO_2eq). Au total, dans les réservoirs, le CH_4 et le CO_2 représentent respectivement 27% 49% et 51% 75% des flux totaux de GES. Le N_2O ne contribue que de manière négligeable aux flux totaux de GES dans les trois systèmes rivière-réservoir (Figure 5). Nous pouvons également constater que les flux de CO_2 sont significativement plus faibles dans les rivières en aval que dans les rivières en amont pendant la période de vidange, un écart principalement dû aux plus faibles concentrations de CO_2 dans l'eau en provenance des réservoirs.

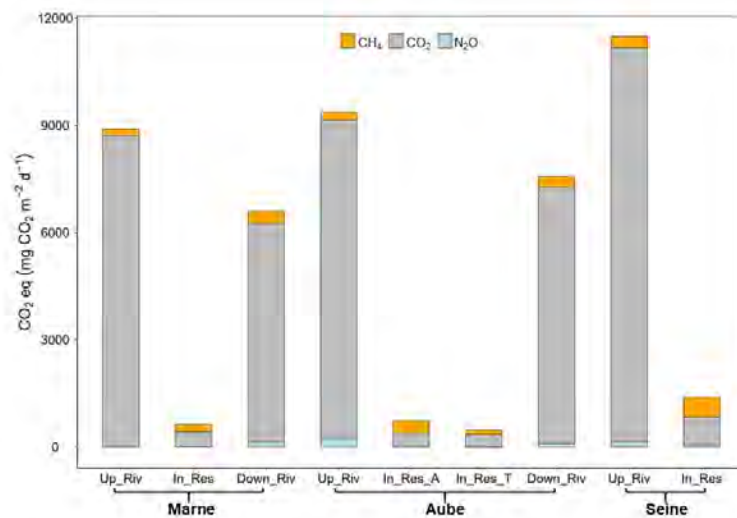


Figure 5. Flux diffusifs de GES dans les trois systèmes rivière-réservoir (rivière en amont : Up_{Riv} ; réservoir : $In_{Res.}$; rivière en aval : $Down_{Riv}$), exprimés en équivalents CO_2 . Pour le système de l'Aube, $In - Res_A$ et In_{Res_B} représentent respectivement les lacs Amance et Temple.

3.3.3 Corrélations entre les variables hydriques, les concentrations et les flux de GES

Les corrélations entre les variables de qualité de l'eau et les concentrations en GES ont été analysées à l'aide de la méthode de corrélation de rangs de Spearman pour toutes les données et les échantillons dans différents compartiments du système réservoir-rivière (c'est-à-dire les échantillons en amont, dans le réservoir et en aval) (Figure 6).

Pour toutes les données, dans les trois systèmes rivière-réservoir, nous avons constaté que les concentrations de CH₄ sont significativement et positivement corrélées avec la température de l'eau ($p < 0,05$). À l'inverse, les concentrations de CO₂ sont significativement et négativement corrélées avec la température de l'eau ($p < 0,01$), sauf pour les échantillons des sites en amont ($p > 0,05$). Aucune relation entre les concentrations de N₂O et les variables de qualité de l'eau n'a été trouvée dans aucun des trois systèmes réservoir-rivière.

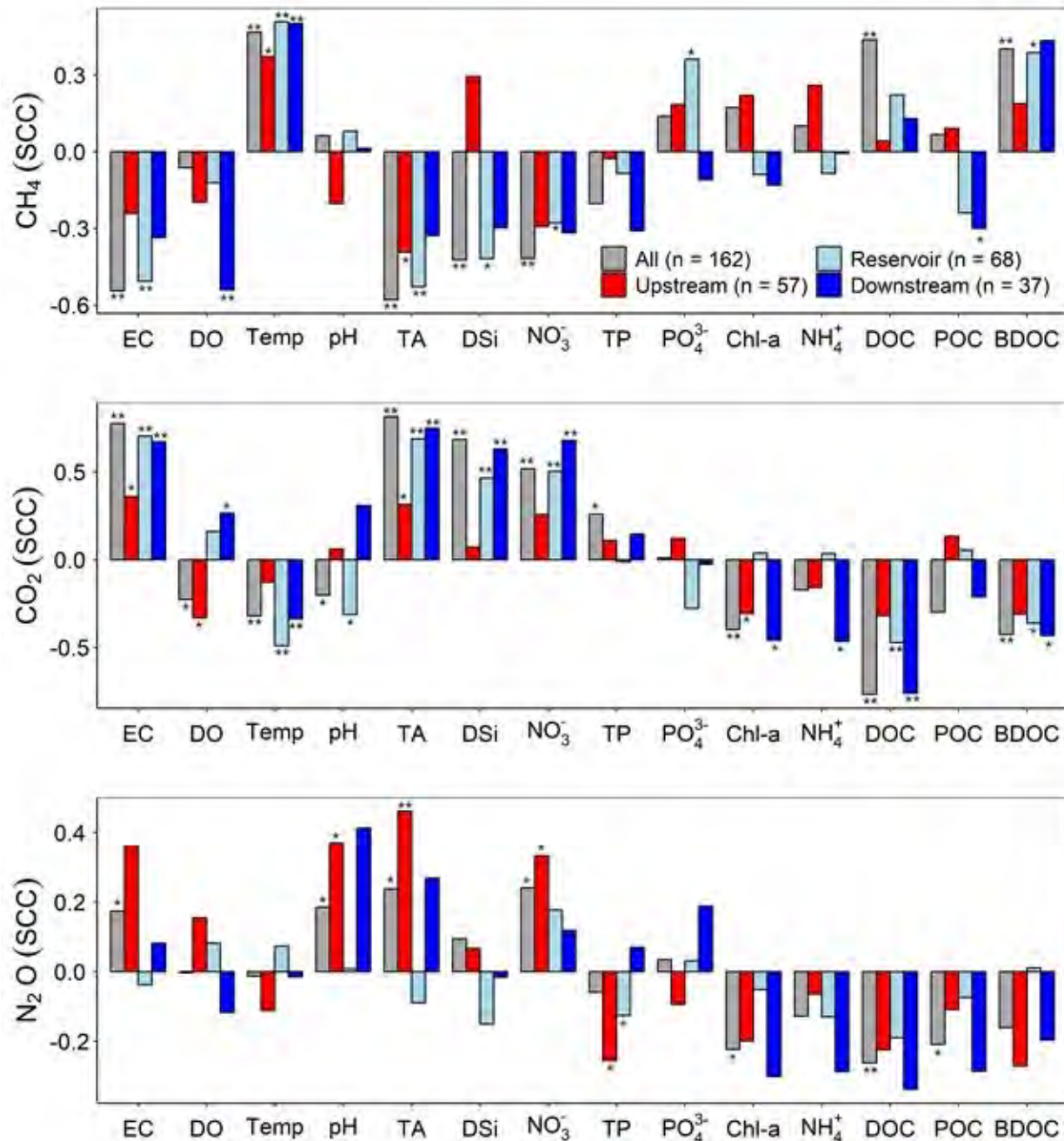


Figure 6. Coefficient de corrélation de Spearman (CCS) entre les GES et les variables relatives à l'eau dans les trois systèmes rivière-réservoir. * et ** au-dessus de chaque barre indiquent la signification statistique à $p < 0,05$ et $p < 0,01$, respectivement.

En outre, les concentrations en CO₂ sont significativement et positivement corrélées à la conductivité (EC) et l'alcalinité (TA) ($p < 0,05$). Les concentrations en CH₄ sont significativement et positivement corrélées avec

les concentrations de BDOC (carbone organique dissous biodégradable) dans les réservoirs ($p < 0,05$), et une relation significative et négative entre le CH_4 et l'oxygène dissous (DO) a été trouvée, en aval seulement ($p < 0,05$). Les concentrations de CO_2 sont significativement et positivement corrélées avec la silice dissoute (DSi) et le nitrate (NO_3^-) dans les réservoirs et dans les rivières en aval ($p < 0,05$).

3.4 Modélisation de la qualité de l'eau dans le réservoir

3.4.1 Validation de la dynamique des variables de qualité de l'eau

Comme la dynamique des variables de qualité de l'eau est relativement similaires dans les trois réservoirs, seul le réservoir de la Marne est présenté à titre d'exemple (Figure 7) et les résultats des deux autres réservoirs sont présentés dans les suppléments de l'article Yan et al., 022a (Fig. S5-S7).

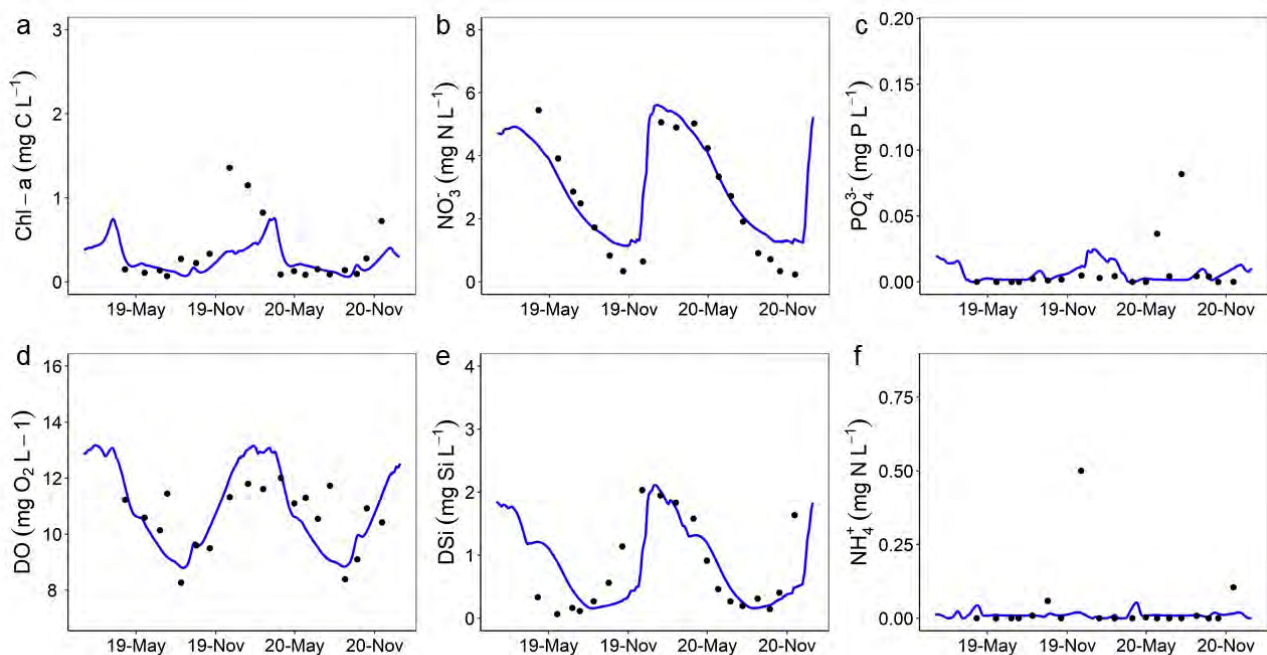


Figure 7. Simulations et observations des variables de qualité de l'eau dans le réservoir de la Marne (2019-2020). (a) Chl-a, (b) NO_3^- , (c) PO_4^{3-} , (d) DO, (e) DSi, (f) NH_4^+ . La ligne bleue représente les résultats de la simulation, et les points noirs sont les observations.

Dans l'ensemble, malgré certaines divergences entre les observations et les simulations, les résultats des simulations du modèle Barman reproduisent les observations dans les trois réservoirs pendant la période 2019-2020. La RMSE et le biais, qui indiquent l'écart et les sur-/sous-estimations entre les observations et les simulations dans les trois réservoirs, montrent des résultats contenus dans les gammes de valeurs attendues, à l'exception des concentrations de PO_4^{3-} et NH_4^+ (Tableau 3) qui sont surestimées par le modèle. Le modèle simule avec succès les fortes et faibles concentrations de Chl-a pendant les périodes décembre-mars et avril-août. Cependant, les simulations montrent une augmentation tardive de la Chl-a pendant la période septembre-décembre et ne représentent pas ces concentrations maximales en décembre, quand les niveaux d'eau des réservoirs sont au plus bas (Figure 7). Le modèle reproduit bien la dynamique du NO_3^- pendant la période décembre-juillet, mais il surestime les faibles concentrations de NO_3^- pendant la période septembre-novembre (à la fin de la période de vidange). Pour l'oxygène dissous, le modèle simule bien la tendance générale observée dans les réservoirs, avec des valeurs élevées en décembre-mars et faibles en août-septembre. En outre, les

variations saisonnières des concentrations en DSi dans les trois réservoirs sont également bien simulées par le modèle sur la période 2019-2020, notamment la diminution progressive pendant la période décembre-août (de l'année suivante) et l'augmentation pendant la période septembre-novembre (Figure 7). Enfin, les résultats du modèle sont en accord avec la plupart des observations de PO_4^{3-} et NH_4^+ , à l'exception de certaines valeurs élevées (par exemple, PO_4^{3-} en mai et juillet 2020, et NH_4^+ en novembre 2019 et 2020 dans le réservoir de la Marne).

Tableau 3. Erreur quadratique moyenne (RMSE) et biais pour la chlorophylle a (Chl-a, $mgC L^{-1}$), le nitrate (NO_3^- , $mgN L^{-1}$), les orthophosphates (PO_4^{3-} , $mgP L^{-1}$), l'oxygène dissous (DO, $mgO_2 L^{-1}$), la silice dissoutes (DSi, $mgSi L^{-1}$), l'ammonium (NH_4^+ , $mgN L^{-1}$), l'alcalinité totale (TA, $\mu mol L^{-1}$), le pH (-), le carbone inorganique dissous (DIC, $mgC L^{-1}$) et le dioxyde de carbone (CO_2 , $mgC L^{-1}$). n = nombre de données pour les calculs.

Réservoirs	Marne R.		Seine R.		Aube R. Amance		Aube R. Temple	
	RMSE	Biais	RMSE	Biais	RMSE	Biais	RMSE	Biais
n	19	19	18	18	13	13	19	19
Chl-a	0.50	0.03	0.66	0.03	0.18	0.03	0.30	0.03
NO_3^-	0.76	-0.10	0.63	0.07	0.8	-0.12	0.66	0.07
PO_4^{3-}	0.02	0.34	0.01	-0.47	0.01	0.37	0.01	0.13
DO	1.09	0.01	1.78	0.06	1.29	0.02	0.72	0.0002
DSi	0.52	0.06	0.48	-0.63	0.46	0.38	0.56	-0.18
NH_4^+	0.11	0.63	0.23	0.79	0.03	0.37	0.03	0.25
TA	348.69	-0.03	486.09	-0.09	891.3	-0.23	901.10	0.31
pH	0.28	0.003	0.31	-0.01	0.48	-0.03	0.28	0.01
DIC	4.13	-0.03	5.63	-0.09	10.28	-0.21	10.78	0.31
CO_2	0.24	-0.15	0.43	0.03	0.25	-0.18	0.22	-0.28

3.4.2 Validation des simulations du CO_2

Pour ces systèmes réservoir-rivière carbonatés, le modèle restitue bien la dynamique du TA et du DIC dans les trois réservoirs pendant la période 2019-2020 (Figure 8 : cf. Figs. S5-S7 du suppl. mat. Yan et al., 022a). En effet, la précipitation et la dissolution du $CaCO_3$ jouent un rôle important dans la régulation de la dynamique du TA et du DIC dans les trois réservoirs (suppl. mat. Yan et al., 022a : texte S4 et Fig. S8), par rapport à l'effet des seuls processus biogéochimiques. Bien que les fluctuations des valeurs de pH observées dans les réservoirs ne soient pas bien représentées par le modèle, l'amplitude et le niveau moyen des valeurs sont tout de même corrects ; cependant, des divergences entre les simulations et les observations existent encore pendant la période mars-juillet 2020, avec certaines sous-estimations du pH. Néanmoins, les simulations du CO_2 sont généralement cohérentes avec les observations.

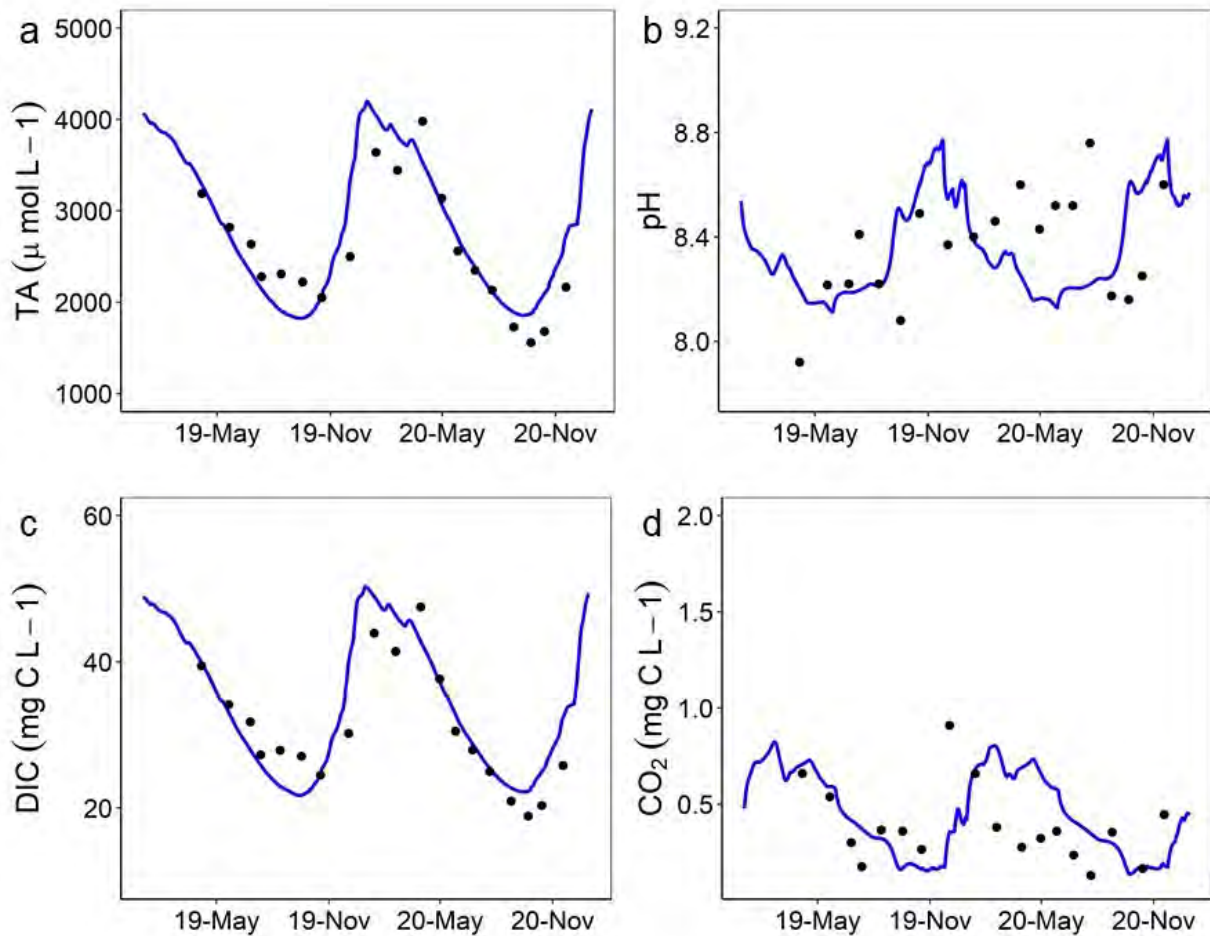


Figure 8. Simulations et observations du système des carbonates dans le réservoir de la Marne (2019-2020). (a) TA, (b) pH, (c) DIC, et (d) CO_2 . La courbe bleue représente les résultats de la simulation, et les points noirs sont les observations.

3.4.3 Les processus biogéochimiques et le devenir des nutriments dans les trois réservoirs

Le métabolisme de l'écosystème

Les taux de production primaire et de respiration montrent des variations synchronisées dans les trois réservoirs, augmentant progressivement de janvier à juillet, tandis qu'ils diminuent de juillet à décembre (Figure 9 pour le réservoir Marne ; les autres sont présentés à la Fig. S9 suppl. mat. Yan et al., 022a). Les taux de production du phytoplancton les plus élevés sont observés en juin-juillet, atteignant 23 tonnes C j^{-1} à Aube-Amance et 115 tonnes C j^{-1} dans le réservoir de la Marne (le plus grand réservoir, avec une surface deux fois plus grande que celles des réservoirs de l'Aube et de la Seine). Les taux de respiration les plus élevés sont très proches des taux d'incorporation par le phytoplancton. En termes de production primaire nette de l'écosystème (NEP, c'est-à-dire la photosynthèse moins la respiration), les trois réservoirs apparaissent généralement comme des écosystèmes autotrophes, avec des valeurs moyennes de NEP de 0,16 à 0,79 tonnes C j^{-1} (allant de 57 [Aube-Temple] à 288 [Marne] tonnes C an^{-1} pendant un cycle hydrologique annuel). Dans le modèle RIVE, la respiration représente la somme des respirations des bactéries (respBact), du zooplancton (respZoo) et de la respiration benthique (respBent). Les résultats révèlent que respBact et respBent sont les composantes dominantes de la respiration totale, tandis que respZoo ne contribue que faiblement à ce total dans les trois réservoirs. En effet, respBact représente plus de 75% de la respiration totale pendant la période mars-octobre, (période de

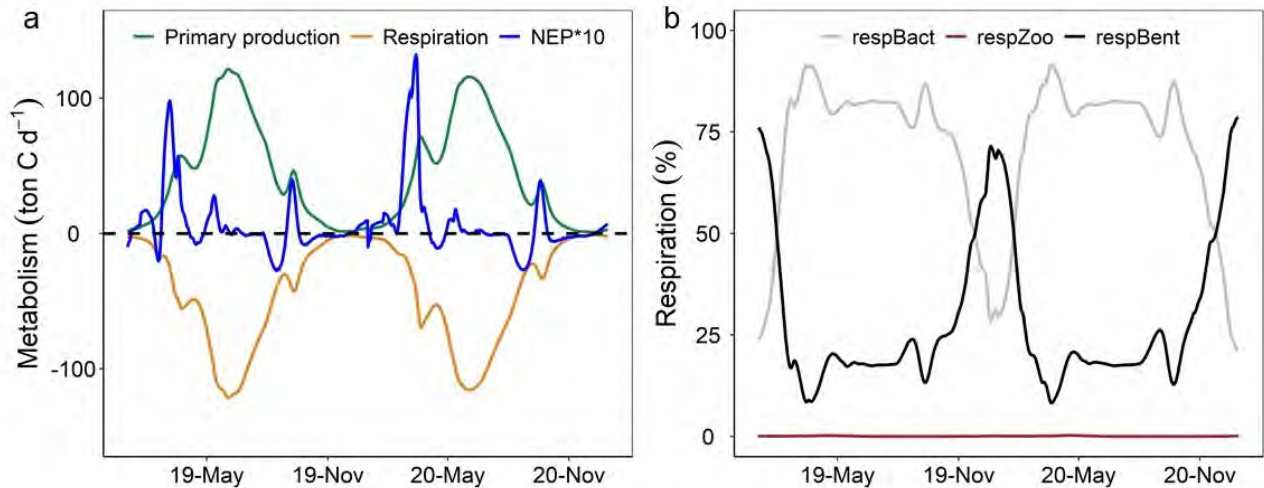


Figure 9. Métabolisme du réservoir de la Marne de 2019 à 2020 (pas de temps journalier), (a) production primaire (absorption de phytoplancton), respiration et NEP (production nette de l'écosystème = photosynthèse - respiration); la ligne pointillée noire indique le métabolisme d'équilibre (production primaire égale à la respiration); (b) contribution de la respiration bactérienne (*respBact*), de la respiration du zooplancton (*respZoo*) et de la respiration benthique (*respBent*) à la respiration totale.

forte production primaire), le taux de *respBent* étant élevé pendant la période novembre-février (de l'année hydrologique suivante) dans les trois réservoirs.

Devenir des nutriments et processus biogéochimiques impliqués

Les flux d'entrée et de sortie de NO_3^- , TIP, DSi et DIC et les principaux processus biogéochimiques permettant leurs transformations ont été quantifiés en 2019 et 2020 (Figure 10 pour la Marne ; pour les autres, se référer aux Figs. S10-12, suppl. mat. Yan et al., 022a). En ce qui concerne le devenir des nutriments, les résultats révèlent que l'assimilation par le phytoplancton est l'un des processus les plus importants affectant les dynamiques des NO_3^- , TIP, DSi et DIC dans les trois réservoirs. La dénitrification benthique, en particulier, et la nitrification dans la colonne d'eau sont également deux processus qui affectent la dynamique du NO_3^- dans les trois réservoirs. Outre l'assimilation par le phytoplancton, le cycle interne du P est quant à lui renforcé par la respiration du phytoplancton, ainsi que par les relargages benthiques, tandis que la sédimentation du TIP a un impact marginal sur les concentrations de TIP dans la colonne d'eau. Pour la DSi, la consommation par les diatomées joue un rôle important sur la diminution des concentrations dans la colonne d'eau, non compensée par le flux benthique lié à la lente dissolution de la silice biogénique (BSi). En ce qui concerne la transformation du DIC, l'absorption et la respiration du phytoplancton sont deux processus régulant le cycle interne du DIC, tandis que la précipitation de CaCO_3 et les émissions de CO_2 sont les processus dominants, entraînant les variations nettes des concentrations de DIC dans la colonne d'eau.

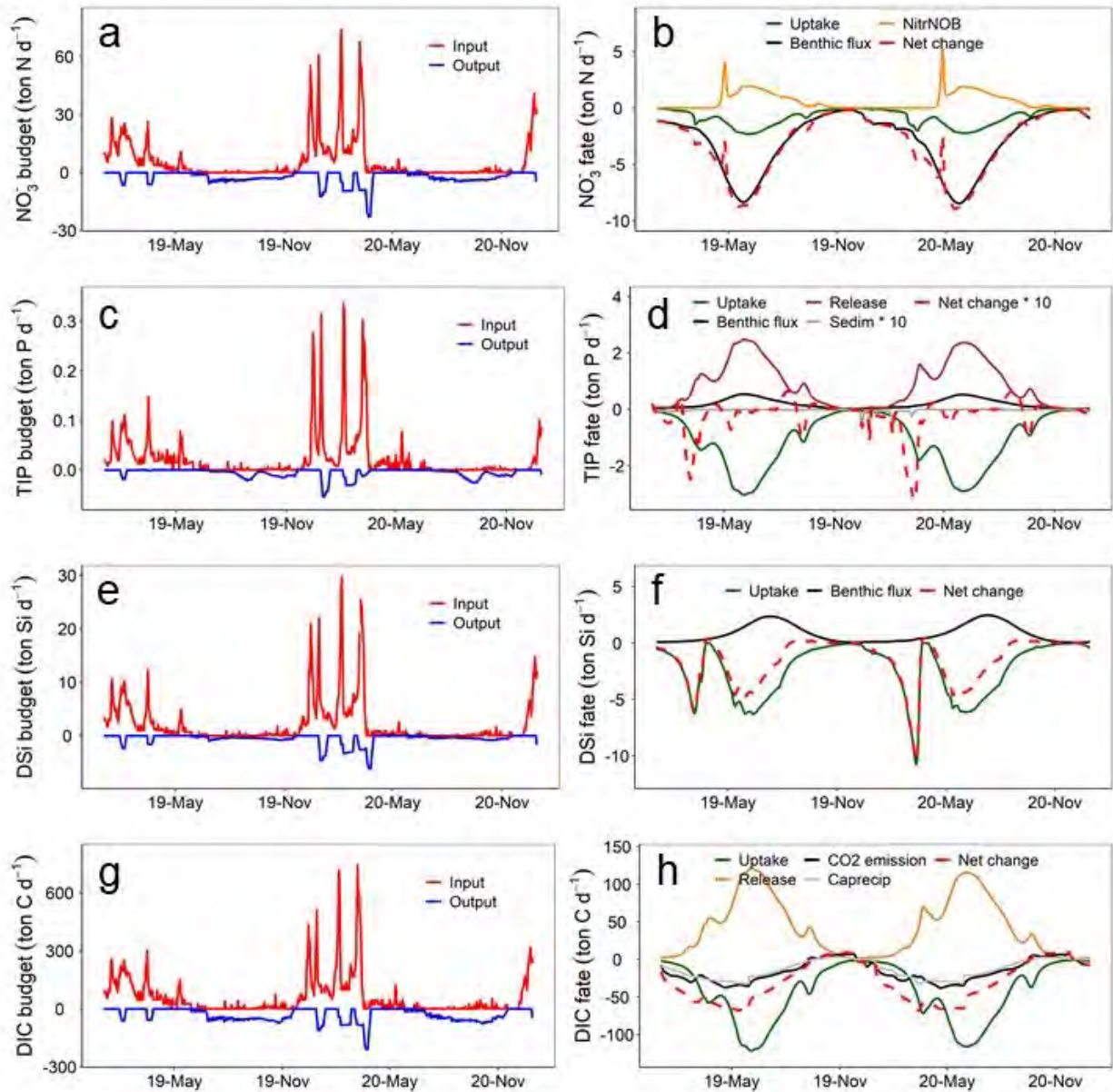


Figure 10. Bilans de NO_3^- (a), TIP (c), DSi (e), et DIC (g) basés sur des concentrations amont interpolées (flux d'entrée, lignes rouges) et les simulations du modèle Barman (flux de sortie, lignes bleues). Pour les processus biogéochimiques simulés, les valeurs positives et négatives indiquent respectivement une augmentation ou une diminution des concentrations de NO_3^- (b, NitrNOB est l'oxydation du nitrite dans la colonne d'eau), TIP (d), DSi (f) et DIC (h) dans la colonne d'eau. La ligne rouge pointillée représente le changement net des concentrations en nutriments dans la colonne d'eau.

Bilans de nutriments pendant un cycle hydrologique

Dans les trois réservoirs, les bilans de N (incluant NO_3^- et NH_4^+), P (TIP), Si (incluant DSi et BSi) et C (incluant le carbone organique total et le carbone inorganique) au cours d'un cycle hydrologique annuel ont été calculés par le modèle Barman en intégrant les différents processus pris en compte par le modèle RIVE. Les diagrammes de flux schématisent les transformations et/ou les transferts des nutriments en prenant la Marne pour exemple (Figure 11). Les détails sur le devenir des nutriments des trois réservoirs sont fournis dans Yan et al., 022a (Tab. S3, suppl. mat.). Les trois réservoirs montrent une rétention élevée de NO_3^- , allant de 36% (Aube-Amance) à 51% (Marne). Les flux d'incorporation par le phytoplancton (71-312 tonnes de N par an^{-1}) et des pertes

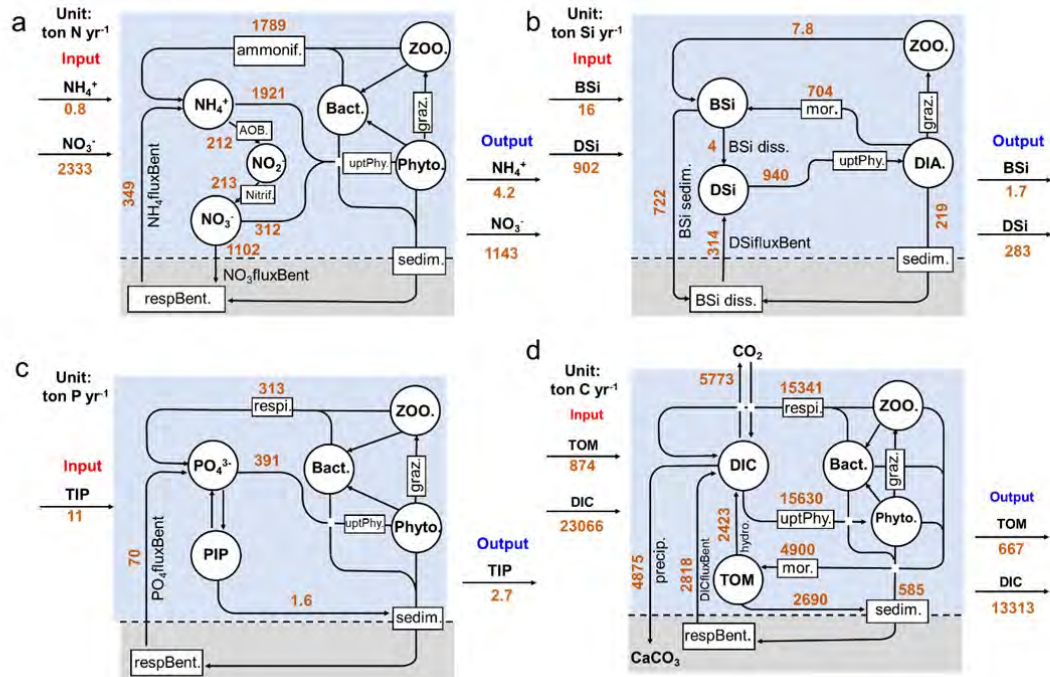


Figure 11. Devenir des nutriments (a : N ; b : Si ; c : P) et du carbone (d) durant un cycle hydrologique annuel (de décembre 2019 à novembre 2020) dans le réservoir de la Marne (les valeurs détaillées pour les trois réservoirs sont fournies dans le tableau S3, Yan et al., 022a). Les différences entre les entrées et les sorties sont liées à la rétention/élimination par le réservoir (par exemple, la dénitrification pour le NO_3^-).

par dénitrification benthique (178-1102 tonnes de N par an^{-1}) sont clairement illustrés dans la figure 11 (cf. aussi Tab. S3, suppl. mat. Yan et al., 022a). L'ammonification (459-1789 tonnes N an^{-1}) et la consommation par le phytoplancton (520-2048 tonnes N an^{-1}) sont les principaux processus affectant les stocks de NH_4^+ aquatique, alors que l'oxydation de NH_4^+ (48-213 tonnes N an^{-1}) et les apports benthiques (80-349 tonnes N an^{-1}) apparaissent moins importants. Les trois réservoirs montrent une rétention élevée en DSi, allant de 49% (Aube-Temple) à 69% (Marne), et l'incorporation sous forme de BSi dans les frustules des diatomées (172-940 tonnes de Si an^{-1}) est le processus dominant responsable de l'élimination du DSi. Les trois réservoirs montrent également des taux de rétention élevés de BSi allant de 38% (Aube-Temple) à 89% (Marne). Par ailleurs, de 64% à 79% du TIP sont retenus dans les trois réservoirs, l'incorporation de PO_4^{3-} par le phytoplancton étant le processus dominant de rétention du TIP dans ces réservoirs : de 98 (Aube-Temple) à 391 (Marne) tonnes de P an^{-1} . En termes de DIC, les trois réservoirs montrent des taux de rétention allant de 25% (Aube-Amance) à 65% (Aube-Temple). Les précipitations de CaCO_3 (913-4875 tonnes C an^{-1}) et l'émission de CO_2 (859-5773 tonnes C an^{-1}) contribuent le plus à l'élimination du DIC dans la colonne d'eau. Enfin, l'enfouissement net annuel de TOC (carbone organique total) dans les sédiments benthiques des trois réservoirs varie de 61 (Aube-Temple) à 458 (Marne) tonnes C an^{-1} sur la période d'étude.

3.4.4 Analyse des scénarios pour le réservoir de la Marne

Impact de différents états trophiques

La production primaire, la respiration et la NEP augmentent quand on accroît la concentration du TIP dans les eaux de rivières à l'entrée des réservoirs, et leurs taux d'augmentation sont plus élevés dans la gamme de concentrations de TIP de 1-50 $\mu\text{gP L}^{-1}$. Une augmentation de la NEP indique que le caractère autotrophe s'accroît avec l'augmentation des concentrations de TIP (Figure 12a). Ce nouvel état trophique du réservoir

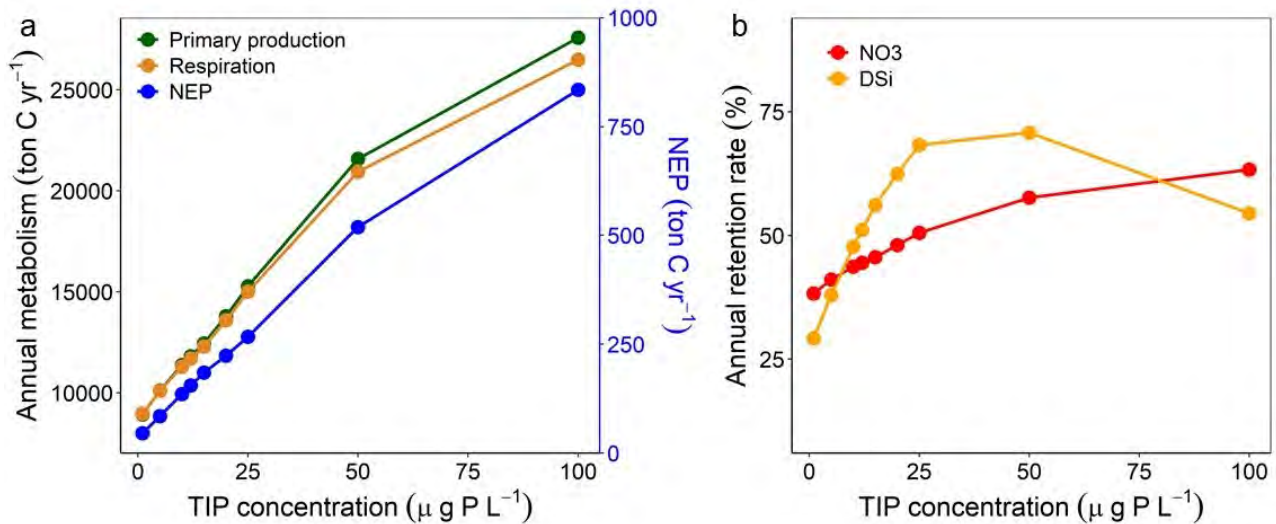


Figure 12. Impact de l'état trophique (augmentation des concentrations de TIP) sur le métabolisme annuel de l'écosystème : (a) production primaire et respiration, la production primaire nette de l'écosystème (NEP = production primaire - respiration) étant représentée sur un axe Y secondaire ; (b) taux de rétention de NO₃⁻ et DSi dans le réservoir de la Marne. Toutes les autres conditions aux limites sont celles du cycle hydrologique annuel de décembre 2019 à novembre 2020. Il convient de noter que le flux moyen de concentration de TIP dans les réservoirs est d'environ 20 μg P L⁻¹ au cours de la période de référence 2019-2020.

augmente la rétention de NO₃⁻ et de DSi, de 38 % (pour 1 μgP L⁻¹) à 63 % (pour 100 μgP L⁻¹). Cette rétention de NO₃⁻ est plus élevée (de 38 % à 51 %) dans la gamme inférieure des concentrations de TIP explorées (1-25 μgP L⁻¹) (Figure 12b). De même, le taux de rétention du DSi est plus important dans la gamme des concentrations de TIP explorée, de 1 à 25 μgP L⁻¹ (de 29 % à 68 %), mais avec une légère diminution (de 70 % à 54 %) lorsque les charges de TIP continuent d'augmenter de 50 à 100 μgP L⁻¹ (Figure 12b).

Modification des règles de gestion hydrologique

Les changements des règles de gestion hydrologique consistent à avancer ou retarder d'un mois le début de la période de vidange du réservoir (Figure 13a). Par rapport au scénario de référence, la production primaire et la respiration montrent des tendances similaires avec des variations de seulement 1,6 % et 1,7 % supérieures quand on retarde la vidange, et de 3,8 % et 3,9 %, plus faibles, quand on avance cette vidange (Figure 13b,c). Les taux de rétention du NO₃⁻ ne diminuent que de 2% en cas de vidange avancée et n'augmentent que de 1% en cas de vidange retardée (Figure 13d). De même, la rétention en DSi ne change pas (vidange retardée) ou peu (-2% en cas de vidange avancée) (Figure 13e). Dans l'ensemble, le métabolisme de l'écosystème et la rétention des nutriments ne sont pas modifiés de manière significative sous ces possibles modifications des règles de gestion hydrologique du réservoir de la Marne.

Modifications morphologiques

Les modifications des paramètres morphologiques (profondeur maximale et surface maximale) utilisés pour définir la forme sphérique idéalisée du réservoir ont logiquement de fortes répercussions sur les profondeurs moyennes journalières de la colonne d'eau, calculées en fonction des conditions hydrologiques journalières réelles. Toutefois, pour les trois réservoirs étudiés, le métabolisme du réservoir de la Marne change peu (Figure non montrée ici, voir Yan et al., 022a, Fig. 9). Par rapport à la situation de référence, la production primaire et la respiration diminuent, respectivement, de 5,8 % et 5,6 % pour le scénario qui augmente la profondeur ; la production primaire et la respiration diminuent également, respectivement de 8 % et 8,3 %, quand on augmente la surface maximale du plan d'eau. En revanche, les taux de rétention du NO₃⁻ augmentent légèrement quand le réservoir est moins profond (de 51% -Ref.- à 53%), et diminuent (de 51% -Ref.- à 47%) pour le scénario de

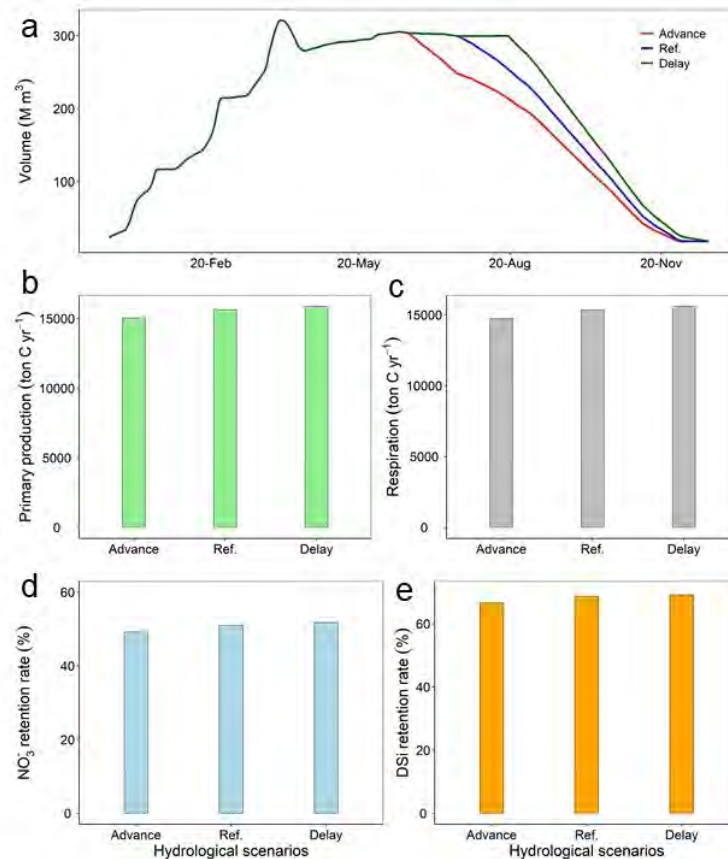


Figure 13. Impact des trois scénarios hydrologiques sur (a) les changements de volume du réservoir, (b) la production primaire, (c) la respiration, (d) le taux de rétention de NO_3^- et (e) la rétention de DSi pendant un cycle hydrologique (de décembre 2019 à novembre 2020.)

plus grande profondeur. Le taux de rétention de DSi diminue considérablement pour une plus faible profondeur (de 69% -Ref.- à 38%), mais augmente, marginalement toutefois (de 69% -Ref.- à 73%) pour une plus grande profondeur du réservoir.

4 Discussion

4.1 Caractéristiques hydrologiques et biogéochimiques des systèmes rivière-réservoir

Pour comprendre les variations saisonnières des concentrations en éléments biogènes et en GES, il est indispensable d'analyser les processus hydrologiques et biogéochimiques impliqués dans la production et la consommation de ces éléments. Les différentes sections (amont, aval et réservoirs) des trois systèmes rivière-réservoir de Champagne sont connectées hydrologiquement sur la base des règles de gestion spécifiques (cf. Figure 1 et Figure 2). D'un système à l'autre, des dynamiques saisonnières similaires des variables de qualité de l'eau indiquent l'existence de caractéristiques hydrologiques et de processus biogéochimiques identiques dans les mêmes sections de ces systèmes rivière-réservoir. Par exemple, les réservoirs montrent des niveaux plus élevés de saturation en oxygène (S_{DO}) que les rivières, en particulier pendant l'été lorsque les profondeurs d'eau sont plus importantes. Ceci indique une production primaire plus élevée, puisque la S_{DO} est considérée comme l'indicateur de l'équilibre entre la photosynthèse et la respiration (Marcé et al., 2015), ce qui serait confirmé par les concentrations élevées de carbone organique dissous (DOC) dans les réservoirs au cours de cette période et par des concentrations de nutriments plus faibles (Chen et al. 2020; Figure 3).

D'une manière générale, les réservoirs ont un temps de résidence plus long que celui des rivières, ce qui est favorable au développement du phytoplancton et affecte saisonnièrement la qualité de l'eau (Chen et al., 2020). En outre, en raison d'une proportion élevée de restitution d'eau en aval pendant la période de vidange (cf. Figure 2), la qualité de l'eau des réservoirs joue un rôle important sur celle des rivières en aval. En tenant compte de l'ensemble de nos résultats, il apparaît que la qualité de l'eau des réservoirs a un impact significatif sur les secteurs fluviaux en aval des réservoirs pendant la période de vidange, et en particulier sur la diminution des concentrations en NO_3^- , PO_4^{3-} , DSi, et CO_2 (Yan et al., 2021a) et des niveaux de TA (cf. Figure 3), l'augmentation du coefficient de transfert de gaz, ainsi que les concentrations de DOC et BDOC (Yan et al., 2022a). Dans l'ensemble, cette étude montre que ce sont les caractéristiques hydrologiques et les processus biogéochimiques qui affectent le plus les variations saisonnières des concentrations et des flux des éléments biogènes et GES dans les systèmes rivière-réservoir de Champagne.

4.2 Variations saisonnières des concentrations et des flux de GES dans les systèmes rivière-réservoir

D'une manière générale, les eaux de surface des trois systèmes réservoirs-rivière du bassin de la Seine sont des sources de GES (cf. Figures 4 et 5). La plupart des processus biogéochimiques, ainsi que l'hydrologie et les échanges gazeux à l'interface eau-air, régulent les concentrations de GES dans ces réservoirs et leurs variations temporelles.

Le CH_4 est produit dans les réservoirs à partir de la décomposition anaérobie de la matière organique par la méthanogénèse; la teneur en matière organique biodisponible dans les sédiments du réservoir joue donc un rôle important dans la régulation des concentrations en CH_4 (Sobek et al., 2012; Beaulieu et al., 2016). Dans cette étude, l'effet combiné de plusieurs facteurs peut toutefois expliquer les variations saisonnières des concentrations en CH_4 dans les réservoirs. Notamment, la température élevée de l'eau, la profondeur de l'eau et la productivité primaire sont favorables à la méthanogénèse dans les sédiments, et peuvent conduire à des concentrations élevées de CH_4 en été et au début de l'automne (cf. Figure 4). En effet, une productivité primaire élevée fournit suffisamment de matière organique dans les sédiments des réservoirs (DelSontro et al., 2016; Beaulieu et al., 2019); une température élevée augmente aussi la méthanogénèse (Guérin et al., 2006; Yang et al., 2013), et une profondeur importante (à cette période) est finalement propice à la stratification et à la mise en place d'une couche profonde peu oxygénée (voir Garnier et al., 2000), induisant des concentrations élevées de CH_4 . En hiver et au printemps (en période de remplissage), l'eau avec une faible température entrant dans le réservoir ne contient qu'une faible teneur en CH_4 (valeur moyenne de $1.9 \mu\text{g C L}^{-1}$, Yan et al., soumis), ce qui justifie également des concentrations faibles en CH_4 dans les réservoirs à cette période.

Le N_2O est principalement produit au cours des processus de dénitrification et de nitrification (Seitzinger, 1988). Dans les réservoirs de Champagne, la nitrification est limitée en raison des faibles concentrations en NH_4^+ ; par conséquent, la dénitrification peut être considérée comme le processus dominant affectant les concentrations de N_2O dans les trois réservoirs. Le processus de dénitrification est un processus de réduction séquentielle de NO_3^- en NO_2^- , oxyde nitrique (NO), N_2O , et diazote (N_2), ce qui signifie que la concentration de N_2O dans l'eau est la résultante du processus de production et de consommation du N_2O (Beaulieu et al., 2014, 2015). La capacité des trois réservoirs à éliminer les nitrates a été montrée par des études précédentes (Garnier et al., 1999; Yan et al., 2021a) et ici de nouveau par la dynamique saisonnière des concentrations en NO_3^- (cf. Figure 3). Néanmoins, les concentrations en N_2O observées restent peu élevées et en équilibre avec l'atmosphère, les réservoirs étant même parfois en sous-saturation (Figure 3). Cela peut notamment s'expliquer par des taux de réduction du N_2O en diazote (N_2) élevés dans les trois réservoirs, c'est-à-dire une dénitrification complète. Beaulieu et al., 2015 et Deemer et al., 2011 ont indiqué une sous-saturation durable du N_2O dans l'hypolimnion des réservoirs stratifiés pour des concentrations de $[\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-]$ inférieures à $0,05 \text{ mg N L}^{-1}$, un seuil à partir duquel la dénitrification commence à réduire le N_2O en N_2 . Cependant, ici, les concentrations de $[\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-]$ sont beaucoup plus élevées que $0,05 \text{ mg N L}^{-1}$ dans les trois réservoirs, ce qui montre que la désoxygénation

est un facteur encore plus favorable à une dénitrification complète.

En ce qui concerne le CO_2 , les variations saisonnières dans les trois réservoirs résultent d'effets combinés des caractéristiques hydrologiques et des processus biogéochimiques qui s'y produisent. Les réservoirs sont alimentés en hiver par des rivières contenant de fortes concentrations en CO_2 et, malgré une production primaire relativement faible à cette époque de l'année, les concentrations en CO_2 observées dans les réservoirs en hiver et au printemps sont relativement fortes (cf. Figure 4). Les concentrations de CO_2 dans les rivières en amont sont en moyenne de $1119 \mu\text{g C L}^{-1}$ (allant de $734 \mu\text{g C L}^{-1}$ à $1426 \mu\text{g C L}^{-1}$, Yan et al., soumis), ce qui est beaucoup plus élevé que celles des réservoirs. Il est pourtant reconnu que la production primaire est un facteur de contrôle important des concentrations en CO_2 dans l'eau (Balmer and Downing, 2011; Gu et al., 2011), mais quand la production primaire est relativement faible (avec également une faible S_{DO} , Fig. 3a), le taux d'assimilation du CO_2 reste également faible. En revanche, en été, quand les réservoirs ne sont plus alimentés par la rivière, la concentration en oxygène est élevée (S_{DO} élevé) et est logiquement associée à de faibles concentrations de CO_2 , ce qui indique l'importante contribution de la production primaire sur les concentrations de CO_2 dans les réservoirs à cette époque estivale.

Les flux de GES des systèmes rivière-réservoir de Champagne sont beaucoup plus faibles que la valeur moyenne mondiale, de $16721 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ et $6833 \text{ mg CO}_2\text{eq m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ dans les rivières (Li et al., 2022) et les réservoirs (Deemer et al., 2016), respectivement. Par rapport aux autres retenues en France, le flux diffusif de CH_4 de nos systèmes étudiés est proche de celui de la retenue eutrophe d'Eguzon au centre de la France, mais le flux de N_2O est plus faible que celui de cette retenue, avec des valeurs de $12,5 \pm 19,8 \text{ mg C-CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ et $0,5 \pm 0,5 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, respectivement (Descloux et al., 2017). À l'inverse, les flux de CO_2 de nos trois réservoirs sont plus élevés que ceux des réservoirs alpins en France (réservoirs du Cos et du Saut), avec des valeurs moyennes de $56,4 \text{ mg C-CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ et $96 \text{ mg C-CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ j}^{-1}$, respectivement (Chanudet et al., 2020). Ces différences peuvent s'expliquer par les substrats géologiques d'origine cristalline et sédimentaire dans les Alpes et le bassin de la Seine, respectivement.

Bien que les émissions de GES soient caractérisées par de fortes variations spatiales au sein des réservoirs (Delsontro et al., 2011; Linkhorst et al., 2021; Paranaíba et al., 2018; Shi et al., 2017), la présente étude (avec une stratégie d'échantillonnage des eaux de surface à une station proche du barrage sur près de deux années hydrologiques) fournit une première évaluation des émissions annuelles de GES de ces trois réservoirs, soit des émissions de $13,6$ à $27,2 \text{ Gg CO}_2\text{eq an}^{-1}$, ce qui représente seulement $0,6\%$ à $1,2\%$ des émissions de l'ensemble du réseau hydrologique de la Seine ($2276 \text{ Gg CO}_2\text{eq an}^{-1}$, voir Marescaux et al., 2018).

4.3 Bilans et transformations des nutriments

Les bilans de nutriments dans les trois réservoirs estimés à l'aide de bilans de masse basés sur des mesures de fréquences temporelles inégales (bimensuelle, mensuelle et saisonnière) pendant les périodes 1993-1995 (Garnier et al., 1999) et 1998-2018 (Yan et al., 2021a) indiquent que les réservoirs jouent un rôle important dans la rétention des nutriments, quelle que soit la fréquence des mesures.

Ici, les processus biogéochimiques responsables des transformations des nutriments sont analysés avec le modèle Barman, et les taux de rétention des nutriments sont calculés à un pas de temps journalier. Nos résultats sont cohérents avec les résultats précédents, démontrant que les réservoirs présentent une forte capacité de rétention de nutriments (N, P, Si), mais aussi de DIC (Akbarzadeh et al., 2019; Maavara et al., 2014, 2015, 2017; Mendonça et al., 2017; Wang et al., 2020). Bien que des mesures irrégulières et à basse fréquence entraînent une incertitude dans l'évaluation des bilans de nutriments (voir Kong et al., 2019 pour le NO_3^-), les différentes séries de données recueillies dans les réservoirs de Champagne montrent que les taux de rétention restent similaires au cours du temps (Yan et al., 2021a) et également cohérents avec les résultats des simulations obtenus. Au total, de 1993 à 2020 (incluant donc cette étude), il n'y a pas eu d'évolution tendancielle de la qualité de l'eau des réservoirs.

Si les mesures à haute fréquence sont bien adaptées à la détermination des NEP, la disponibilité des sondes pour établir des bilans de nutriments est encore limitée, et la maintenance des sondes pour des mesures fréquentes (ou continues) reste coûteuse. Bien que plusieurs modèles statistiques aient été utilisés pour quantifier les taux de rétention des nutriments, de l'azote notamment, dans les lacs et les réservoirs (Alexander et al., 2002; Harrison et al., 2009; Seitzinger et al., 2002), les processus biologiques sous-jacents n'y sont pas complètement décrits. En nous basant sur le modèle Barman, incluant les processus biogéochimiques (voir TextS1, Fig. S2 suppl. mat. dans Yan et al., 2022a), le devenir du carbone et des nutriments et l'importance des processus physiques dans les trois réservoirs ont pu être explicités. Avec une compréhension approfondie des variations saisonnières des variables de la qualité de l'eau dans ces réservoirs, l'impact des réservoirs sur la qualité de l'eau en aval a également pu être quantifié.

Les scénarios explorant une gamme de concentrations en phosphore (P) indiquent que l'efficacité de la rétention de NO_3^- et de DSi varie aussi en fonction de ces apports. La dénitrification (principalement dans les sédiments) est le principal processus responsable de l'élimination de NO_3^- dans les trois réservoirs. Toutefois, en plus des niveaux de NO_3^- en conditions anaérobies, la disponibilité de la matière organique biodégradable est l'un des facteurs contrôlant les taux de dénitrification (Seitzinger et al., 2006). Comme à faible concentration en P, la biomasse phytoplanctonique et la matière organique qui rejoint les sédiments est également plus faible, le taux de dénitrification, et donc la rétention du NO_3^- , peuvent être limités par la disponibilité en carbone dans les réservoirs (Bernhardt, 2013; Finlay et al., 2013). De même, l'élimination en DSi étant principalement liée à la fabrication du frustule siliceux par les diatomées, elle est donc significativement affectée par les concentrations de DIP dans les réservoirs (Maavara et al., 2015; Xiao et al., 2019). L'augmentation des concentrations en P dans une fourchette de $1\text{-}25 \mu\text{gP L}^{-1}$ stimule en effet le développement des diatomées dans le réservoir de la Marne, et donc l'incorporation de DSi et sa rétention dans la biomasse. Cependant, d'autres groupes de phytoplancton (non-diatomées) présentent un avantage compétitif plus important que les diatomées dans les eaux douces à forte concentration en P (Burson et al., 2018), ce qui explique que la biomasse calculée des diatomées soit essentiellement constante pour des charges de P allant de 25 à $50 \mu\text{gP L}^{-1}$, se stabilisant ou même diminuant pour des concentrations au-delà de $50 \mu\text{gP L}^{-1}$ (voir texte S6, Fig. S15, suppl. mat. Yan et al., 2022a), ce qui conduit à une perte d'efficacité de rétention de DSi.

Ces explorations confirment que des changements de concentrations en P (suite par exemple à un désengagement des pouvoirs publics dans le traitement des effluents domestiques) pourraient clairement affecter les processus biogéochimiques et le fonctionnement écologique des réservoirs, sujet d'intérêt pour les grands axes de la Seine à l'aval des réservoirs, où la qualité de l'eau doit être compatible avec une production d'eau potable pour les 12 M d'habitants de l'agglomération parisienne (Flipo et al., 2020).

4.4 Intérêt et limites de l'étude

Dans l'ensemble, cette étude montre pour la première fois que les émissions de GES provenant des eaux de surface des trois réservoirs du bassin de la Seine en Champagne sont relativement faibles. Cependant, ces émissions de GES provenant des réservoirs étudiés pourraient être sous-estimées en raison de l'hétérogénéité spatiale probable et des multiples zones d'émission de GES, par exemple les émissions provenant des zones de marnage, le dégazage lors de la restitution, etc. (Chen et al., 2009; Barros et al., 2011; Zhu et al., 2015; Deemer et al., 2016; Harrison et al., 2017; Beaulieu et al., 2018). Keller et al. (2021) ont en effet estimé que les zones découvertes par le marnage des réservoirs mondiaux émettraient $26,2 \text{ Tg CO}_2\text{-C an}^{-1}$ et augmenteraient de 53 % les émissions mondiales actuelles de CO_2 provenant des réservoirs. En outre, le dégazage de GES à partir de l'eau restituée par les réservoirs pourrait être important (par exemple, atteindre 70 % du flux total de CH_4 dans le réservoir de Petit Saut) et dépendrait largement des concentrations de GES à la profondeur où l'eau est libérée du réservoir (Abril et al., 2005; Soued and Prairie, 2020; Calamita et al., 2021). Nous avons ici estimé les flux à partir des concentrations dans les eaux de surface, sans prendre en compte les teneurs en profondeur, en considérant une stratification estivale faible et intermittente en été (Garnier et al., 2000).

Le travail de modélisation avec le modèle Barman a toutefois montré des résultats de simulations satisfaisants pour les variables clés de la qualité de l'eau et la dynamique du CO₂ pendant la période 2019-2020 dans les trois réservoirs du bassin de la Seine, malgré quelques divergences (Fig. 2 et S5-S7 dans suppl. mat. Yan et al., 022a), ce qui tend à conforter notre stratégie de prélèvement des eaux en surface. Dans les trois réservoirs, la valeur maximale de Chl-a généralement observée à la fin de la période de vidange n'est toutefois pas bien rendue par le modèle. Il s'agit de la période avec des niveaux d'eau relativement bas, favorisant les échanges de nutriments des sédiments vers la colonne d'eau et augmentant la pénétration de la lumière, ce qui conduit ainsi à stimuler le développement du phytoplancton dans les réservoirs (Yan et al., 022b). Pour les concentrations de NO₃⁻, les valeurs les plus faibles sont également observées avec une faible profondeur d'eau, ce qui n'est pas non plus entièrement reproduit par le modèle. Une explication possible est que le processus de re-suspension, qui augmente les concentrations en matière en suspension (SM) dans la colonne d'eau lorsque les niveaux d'eau sont bas, n'est pas pris en compte dans le modèle, alors que la concentration en SM influence de manière significative le processus de dénitrification dans les écosystèmes aquatiques (Jia et al., 2016; Xia et al., 2017). De nouveau, bien qu'une stratification puisse occasionnellement se produire en été, lorsque la température et le niveau d'eau sont élevés dans ces réservoirs, elle n'est pas non plus prise en compte dans le modèle Barman où les réservoirs sont considérés comme parfaitement mélangés (cf. Garnier et al., 2000). Néanmoins, le modèle reproduit relativement bien la dynamique du NO₃⁻ et des autres nutriments dans la colonne d'eau, ce qui tend à montrer que les processus biogéochimiques de ces réservoirs sont correctement décrits.

Pour la simulation des variations des concentrations de CO₂, le coefficient de transfert de gaz (k_{600}), que nous n'avons pas traité dans ce rapport, joue un rôle important dans la simulation du CO₂ dans les trois réservoirs (par exemple, dans le réservoir de la Marne, Fig. S14 suppl. mat. Yan et al., 022a). La vitesse journalière du vent n'étant pas disponible, nous avons utilisé une vitesse moyenne mensuelle du vent à un seul site et avons choisi une valeur constante de k_{600} de 0,08 m h⁻¹ (valeur médiane calculée à partir de six méthodes différentes, voir Texte S5, suppl. mat. Yan et al., 022a). Compte tenu de l'importance de la vitesse de transfert des gaz (k) pour la modélisation de la dynamique du CO₂, une mesure à haute résolution du k semble, à l'avenir, nécessaire. Nous avons par ailleurs estimé les taux de précipitation et de dissolution du CaCO₃ (voir Texte S4 suppl. mat. Yan et al., 022a) sur la base de sept dates dans les trois réservoirs pendant l'année 2020. Malgré les résultats satisfaisants de la simulation du TA et du DIC dans les réservoirs de la Marne, de la Seine et de l'Aube (Lac du Temple), de nouveaux travaux sur les taux de précipitation et de dissolution du CaCO₃ dans ces réservoirs seront requis pour permettre d'implémenter des équations cinétiques génériques dans une prochaine version du modèle Barman.

Conclusions

L'étude des concentrations, des flux de GES et de leurs facteurs de contrôle ont montré que les concentrations en CH₄ étaient plus élevées et les concentrations en CO₂ plus faibles dans le réservoir que dans la rivière, et que les variations saisonnières des concentrations en CH₄ et en CO₂ dans le réservoir sont potentiellement régulées par des processus biogéochimiques intenses, en particulier une production primaire élevée dans les réservoirs. Bien que la capacité de rétention de NO₃⁻ dans les réservoirs soit élevée, les concentrations en N₂O ont fluctué autour des concentrations d'équilibre atmosphérique, ce qui indique que la dénitrification peut se produire sans intermédiaire, c'est-à-dire jusqu'à l'étape de production de N₂ inerte. Les processus biogéochimiques dans les réservoirs et les règles de gestion hydrologique des trois systèmes rivière-réservoir conduisent à un impact important des restitutions d'eau sur les caractéristiques hydrologiques et les variables biogéochimiques en aval, et induisent des variations saisonnières différentes des concentrations en CO₂, notamment entre les rivières en amont et en aval. Les trois systèmes réservoir-rivière sont des sources de GES, avec une contribution négligeable du N₂O. Les flux diffusifs de GES des réservoirs du bassin de la Seine sont plus faibles que les flux moyens de GES provenant des rivières et réservoirs mondiaux. Le modèle Barman a été appliqué avec succès aux trois réservoirs en dérivation du bassin de la Seine, démontrant sa capacité à reproduire les variations saisonnières

des concentrations en nutriments et en CO₂. Les processus biogéochimiques et le devenir des nutriments ont été systématiquement analysés et quantifiés pour chacun des trois réservoirs, et nous constatons que :

1. les trois réservoirs sont des écosystèmes autotrophes et montrent une efficacité élevée d'élimination du C et des nutriments pendant la période 2019-2020.
2. la dénitrification benthique est le processus le plus important, responsable de l'élimination du NO₃⁻ ; les diatomées réduisent les concentrations en DSi via la fabrication de leur frustule ; la précipitation et la dissolution du CaCO₃ et les émissions de CO₂ sont les principaux facteurs de la diminution du DIC ; et l'assimilation du PO₄³⁻ par le phytoplancton représente la principale source de rétention du TIP.
3. sur la base des résultats des scénarios, l'état trophique et la profondeur moyenne de l'eau des réservoirs ont un impact tant sur les processus biogéochimiques que sur l'efficacité de la rétention du NO₃⁻ et du DSi ; des modifications des règles de restitution de l'eau des réservoirs à ± un mois ont peu d'effet.

Dans l'ensemble, cette étude analyse le devenir du C et des nutriments dans trois réservoirs du bassin de la Seine à l'aide du modèle Barman, et les résultats des analyses de scénarios fournissent des références utiles pour la gestion de la qualité de l'eau dans les réservoirs et leurs impacts potentiels sur les rivières en aval.

Remerciements *Nous remercions Seine Grands Lacs pour avoir fourni les données hydrologiques. Le doctorat de Xingcheng Yan est financé par le China Scholarship Council (CSC, n° 201806860053) et l'ASDB de Sorbonne Université dans le cadre du programme PIREN-Seine (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENVironnement du bassin de la Seine, <https://www.piren-seine.fr/>).*

Références

- Abril, G., S. Bouillon, F. Darchambeau, C. Teodoru, T. Marwick, F. Tamooh, F. Ochieng Omengo, N. Geeraert, L. Deirmendjian, P. Polensaere, and A. Borges (2015). Technical note : Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences* 12, 67–78.
- Abril, G., F. Guérin, S. Richard, R. Delmas, C. Galy-Lacaux, P. Gosse, A. Tremblay, L. Varfalvy, M. Santos, and B. Matvienko (2005). Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). *Global Biogeochem Cycles* 19, 1–16.
- Akbarzadeh, Z., T. Maavara, S. Slowinski, and P. Van Cappellen (2019, November). Effects of Damming on River Nitrogen Fluxes : A Global Analysis. *Global Biogeochemical Cycles* 33(11), 1339–1357.
- Alexander, R. B., A. H. Elliott, U. Shankar, and G. B. McBride (2002, December). Estimating the sources and transport of nutrients in the Waikato River Basin, New Zealand. *Water Resources Research* 38(12).
- Balmer, M. and J. Downing (2011). Carbon dioxide concentrations in eutrophic lakes : undersaturation implies atmospheric uptake. *Inland Waters* 1, 125–132.
- Barros, N., J. Cole, L. Tranvik, Y. Prairie, D. Bastviken, V. Huszar, P. Del Giorgio, and F. Roland (2011). Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude. *Nat Geosci* 4, 593–596.
- Bastviken, D., L. J. Tranvik, J. A. Downing, P. M. Crill, and A. Enrich-Prast (2011, January). Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science* 331(6013), 50–50.
- Beaulieu, J., D. Balz, M. Birchfield, J. Harrison, C. Nietch, M. Platz, W. Squier, S. Waldo, J. Walker, K. White, and J. Young (2018). Effects of an Experimental Water-level Drawdown on Methane Emissions from a Eutrophic Reservoir. *Ecosystems* 21, 657–674.
- Beaulieu, J., T. DelSontro, and J. Downing (2019). Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. *Nat Commun* 10.

- Beaulieu, J., M. McManus, and C. Nietch (2016). Estimates of reservoir methane emissions based on a spatially balanced probabilistic-survey. *Limnol Oceanogr* 61, 27–40.
- Beaulieu, J., C. Nietch, and J. Young (2015). Controls on nitrous oxide production and consumption in reservoirs of the Ohio River Basin. *J Geophys Res Biogeosci* 120, 1995–2010.
- Beaulieu, J., R. Smolenski, C. Nietch, A. Townsend-Small, M. Elovitz, and J. Schubauer-Berigan (2014). Denitrification alternates between a source and sink of nitrous oxide in the hypolimnion of a thermally stratified reservoir. *Limnol Oceanogr* 59, 495–506.
- Benson, B. and D. Krause (1984). The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol Oceanogr* 29, 620–632.
- Bernhardt, E. S. (2013, October). Cleaner Lakes Are Dirtier Lakes. *Science* 342(6155), 205–206.
- Billen, G., J. Garnier, J. Némery, M. Sebilo, A. Sferratore, S. Barles, P. Benoit, and M. Benoit (2007, April). A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Science of The Total Environment* 375(1-3), 80–97.
- Billen, G., J. Garnier, and M. Silvestre (2015). A simplified algorithm for calculating benthic nutrient fluxes in river systems. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology* 51(1), 37–47.
- Bonnet, M. and M. Poulin (2004, December). DyLEM-1D : a 1D physical and biochemical model for planktonic succession, nutrients and dissolved oxygen cycling. *Ecological Modelling* 180(2-3), 317–344.
- Bouwman, L., K. K. Goldewijk, K. W. Van Der Hoek, A. H. W. Beusen, D. P. Van Vuuren, J. Willems, M. C. Rufino, and E. Stehfest (2013, December). Exploring global changes in nitrogen and phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900–2050 period. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110(52), 20882–20887.
- Burgos, M., A. Sierra, T. Ortega, and J. Forja (2015). Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment* 503–504, 179–189.
- Burson, A., M. Stomp, E. Greenwell, J. Grosse, and J. Huisman (2018, May). Competition for nutrients and light : testing advances in resource competition with a natural phytoplankton community. *Ecology* 99(5), 1108–1118.
- Calamita, E., D. Vanzo, B. Wehrli, and M. Schmid (2021, April). Lake Modeling Reveals Management Opportunities for Improving Water Quality Downstream of Transboundary Tropical Dams. *Water Resources Research* 57(4), e2020WR027465.
- Campeau, A. and P. Giorgio (2014). Patterns in CH₄ and CO₂ concentrations across boreal rivers : Major drivers and implications for fluvial greenhouse emissions under climate change scenarios. *Glob Chang Biol* 20, 1075–1088.
- Chanudet, V., J. Gaillard, J. Lambelain, M. Demarty, S. Descloux, J. Félix-Faure, A. Poirel, and E. Dambrine (2020). Emission of greenhouse gases from French temperate hydropower reservoirs. *Aquatic Sciences* 82(3), 1–16.
- Chen, H., Y. Wu, X. Yuan, Y. Gao, N. Wu, and D. Zhu (2009). Methane emissions from newly created marshes in the drawdown area of the Three Gorges Reservoir. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 114, 3–9.
- Chen, Q., W. Shi, J. Huisman, S. C. Maberly, J. Zhang, J. Yu, Y. Chen, D. Tonina, and Q. Yi (2020, September). Hydropower reservoirs on the upper Mekong River modify nutrient bioavailability downstream. *National Science Review* 7(9), 1449–1457.

- Chen, Z., P. Huang, and Z. Zhang (2019, May). Interaction between carbon dioxide emissions and eutrophication in a drinking water reservoir : A three-dimensional ecological modeling approach. *Science of The Total Environment* 663, 369–379.
- Cole, J. and N. Caraco (1998). Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF 6. *Limnol Oceanogr* 43, 647–656.
- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing, J. J. Middelburg, and J. Melack (2007, February). Plumbing the Global Carbon Cycle : Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10(1), 172–185.
- Deemer, B., J. Harrison, and E. Whitting (2011). Microbial dinitrogen and nitrous oxide production in a small eutrophic reservoir : An in situ approach to quantifying hypolimnetic process rates. *Limnol Oceanogr* 56, 1189–1199.
- Deemer, B. R., J. A. Harrison, S. Li, J. J. Beaulieu, T. DelSontro, N. Barros, J. F. Bezerra-Neto, S. M. Powers, M. A. dos Santos, and J. A. Vonk (2016, November). Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces : A New Global Synthesis. *BioScience* 66(11), 949–964.
- DelSontro, T., L. Boutet, A. St-Pierre, P. Giorgio, and Y. Prairie (2016). Methane ebullition and diffusion from northern ponds and lakes regulated by the interaction between temperature and system productivity. *Limnol Oceanogr* 61, 62– 77.
- DelSontro, T., M. Kunz, T. Kempter, A. Wüest, B. Wehrli, and D. Senn (2011). Spatial heterogeneity of methane ebullition in a large tropical reservoir. *Environ Sci Technol* 45, 9866–9873.
- DelSontro, T., D. McGinnis, S. Sobek, I. Ostrovsky, and B. Wehrli (2010). Extreme methane emissions from a swiss hydropower Reservoir : Contribution from bubbling sediments. *Environ Sci Technol* 44, 2419–2425.
- Descloux, S., V. Chanudet, D. Serça, and F. Guérin (2017). Methane and nitrous oxide annual emissions from an old eutrophic temperate reservoir. *Science of the Total Environment* 598, 959–972.
- Environmental Sciences Division, O. R. N. L. (2012). MS Excel Program Developed for CO2 System Calculations. Type : dataset.
- Finlay, J. C., G. E. Small, and R. W. Sterner (2013, October). Human Influences on Nitrogen Removal in Lakes. *Science* 342(6155), 247–250.
- Flipo, N., L. Lestel, P. Labadie, M. Meybeck, and J. Garnier (2020). Trajectories of the Seine River Basin. In N. Flipo, P. Labadie, and L. Lestel (Eds.), *The Seine River Basin*, Volume 90, pp. 1–28. Cham : Springer International Publishing. Series Title : The Handbook of Environmental Chemistry.
- Friedl, G. and A. Wüest (2002, April). Disrupting biogeochemical cycles - consequences of damming. *Aquatic Sciences* 64(1), 55–65.
- Garnier, J. and G. Billen (1994). Ecological interactions in a shallow sand-pit lake (Lake Créteil, Parisian Basin, France) : a modelling approach. *Hydrobiologia* 275/276, 97–114.
- Garnier, J., G. Billen, E. Hannon, S. Fonbonne, Y. Videnina, and M. Soulie (2002). Modeling transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. *Estuar. Coast. Shelf* 54, 285–308.
- Garnier, J., G. Billen, N. Sanchez, and B. Leporcq (2000, January). Ecological functioning of the Marne reservoir (upper Seine basin, France). *Regulated Rivers : Research & Management* 16(1), 51–71.
- Garnier, J., G. Billen, G. Vilain, A. Martinez, M. Silvestre, E. Mounier, and F. Toche (2009). Nitrous oxide (N2O) in the Seine river and basin : Observations and budgets. *Agric Ecosyst Environ* 133, 223–233.

- Garnier, J., J. Le Noë, A. Marescaux, A. Sanz-Cobena, L. Lassaletta, M. Silvestre, V. Thieu, and G. Billen (2019). Long-term changes in greenhouse gas emissions from French agriculture and livestock (1852–2014) : From traditional agriculture to conventional intensive systems. *Science of the Total Environment* 660, 1486–1501.
- Garnier, J., B. Leporcq, N. Sanchez, and X. Philippon (1999). Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France). *Biogeochemistry* 47, 119–146.
- Garnier, J., G. Vilain, M. Silvestre, G. Billen, S. Jehanno, D. Poirier, A. Martinez, C. Decuq, P. Cellier, and G. Abril (2013). Budget of methane emissions from soils, livestock and the river network at the regional scale of the Seine basin (France). *Biogeochemistry* 116, 199–214.
- Grizzetti, B., O. Vigiak, A. Udias, A. Aloe, M. Zanni, F. Bouraoui, A. Pistocchi, C. Dorati, R. Friedland, A. De Roo, C. Benitez Sanz, A. Leip, and M. Bielza (2021, July). How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Global Environmental Change* 69, 102281.
- Gu, B., C. Schelske, and M. Coveney (2011). Low carbon dioxide partial pressure in a productive subtropical lake. *Aquat Sci* 73, 317–330.
- Guérin, F., G. Abril, S. Richard, B. Burban, C. Reynouard, P. Seyler, and R. Delmas (2006). Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs : Significance of downstream rivers. *Geophys Res Lett* 33, 1–6.
- Harrison, J., B. Deemer, M. Birchfield, and M. O'Malley (2017). Reservoir Water-Level Drawdowns Accelerate and Amplify Methane Emission. *Environ Sci Technol* 51, 1267–1277.
- Harrison, J. A., R. J. Maranger, R. B. Alexander, A. E. Giblin, P.-A. Jacinthe, E. Mayorga, S. P. Seitzinger, D. J. Sobota, and W. M. Wollheim (2009, March). The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs. *Biogeochemistry* 93(1-2), 143–157.
- Harrison, J. A., Y. T. Prairie, S. Mercier-Blais, and C. Soued (2021, June). Year-2020 Global Distribution and Pathways of Reservoir Methane and Carbon Dioxide Emissions According to the Greenhouse Gas From Reservoirs (G-res) Model. *Global Biogeochemical Cycles* 35(6), e2020GB006888.
- Hertwich, E. (2013). Addressing biogenic greenhouse gas emissions from hydropower in LCA. *Environ Sci Technol* 47, 9604–9611.
- Hirsch, R. M., D. L. Moyer, and S. A. Archfield (2010, September). Weighted Regressions on Time, Discharge, and Season (WRTDS), with an Application to Chesapeake Bay River Inputs1 : Weighted Regressions on Time, Discharge, and Season (WRTDS), With an Application to Chesapeake Bay River Inputs. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 46(5), 857–880.
- Jensen, S., J. Webb, G. Simpson, H. Baulch, P. Leavitt, and K. Finlay (2022). Seasonal variability of CO₂, CH₄, and N₂O content and fluxes in small agricultural reservoirs of the northern Great Plains. *Front Environ Sci* 10, 895531.
- Jia, Z., T. Liu, X. Xia, and N. Xia (2016, January). Effect of particle size and composition of suspended sediment on denitrification in river water. *Science of The Total Environment* 541, 934–940.
- Jones, M. (1984). Nitrate reduction by shaking with cadmium Alternative to cadmium columns. *Water Research* 18(5), 643–646.
- Keller, P. S., R. Marce, B. Obrador, and M. Koschorreck (2021). Global carbon budget of reservoirs is overturned by the quantification of drawdown areas. *Nature Geoscience* 14(6), 402–408.
- Kong, X., Q. Zhan, B. Boehrer, and K. Rinke (2019, December). High frequency data provide new insights into evaluating and modeling nitrogen retention in reservoirs. *Water Research* 166, 115017.

- Lapierre, J., F. Guillemette, M. Berggren, and P. Del Giorgio (2013). Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO₂ emissions in boreal aquatic ecosystems. *Nat Commun* 4, 1–7.
- Li, Y., Y. Zhou, L. Zhou, Y. Zhang, H. Xu, K. Jang, D. Kothawala, R. Spencer, E. Jeppesen, J. Brookes, T. Davidson, and F. Wu (2022). Changes in Water Chemistry Associated with Rainstorm Events Increase Carbon Emissions from the Inflowing River Mouth of a Major Drinking Water Reservoir. *Environ Sci Technol* 56, 16494–16505.
- Lindenschmidt, K.-E., M. K. Carr, A. Sadeghian, and L. Morales-Marin (2019, December). CE-QUAL-W2 model of dam outflow elevation impact on temperature, dissolved oxygen and nutrients in a reservoir. *Scientific Data* 6(1), 312.
- Linkhorst, A., J. Paranaíba, R. Mendonça, D. Rudberg, T. DelSontro, N. Barros, and S. Sobek (2021). Spatially Resolved Measurements in Tropical Reservoirs Reveal Elevated Methane Ebullition at River Inflows and at High Productivity. *Global Biogeochem Cycles* 35, 2020 006717.
- Liss, P. and L. Merlivat (1986). Air-Sea Gas Exchange Rates : Introduction and Synthesis. In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, pp. 113–127. Dordrecht : Springer Netherlands.
- Liss, P. S. and P. G. Slater (1974, January). Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature* 247(5438), 181–184.
- Louis, V., C. Kelly, Duchemin, J. Rudd, and D. Rosenberg (2000). Reservoir Surfaces as Sources of Greenhouse Gases to the Atmosphere : A Global Estimate Reservoirs are sources of greenhouse gases to the atmosphere, and their surface areas have increased to the point where they should be included in global inventories of anthropogenic emissions of greenhouse gases. *Bioscience* 50, 766–775.
- Maavara, T., Z. Akbarzadeh, and P. Van Cappellen (2020, August). Global Dam-Driven Changes to Riverine N :P :Si Ratios Delivered to the Coastal Ocean. *Geophysical Research Letters* 47(15), e2020GL088288.
- Maavara, T., Q. Chen, K. Van Meter, L. E. Brown, J. Zhang, J. Ni, and C. Zarfl (2020, February). River dam impacts on biogeochemical cycling. *Nature Reviews Earth & Environment* 1(2), 103–116.
- Maavara, T., H. H. Dürr, and P. Van Cappellen (2014, August). Worldwide retention of nutrient silicon by river damming : From sparse data set to global estimate. *Global Biogeochemical Cycles* 28(8), 842–855.
- Maavara, T., J. L. Hood, R. L. North, L. E. Doig, C. T. Parsons, J. Johansson, K. Liber, J. J. Hudson, B. T. Lucas, D. M. Vandergucht, and P. Van Cappellen (2015). Reactive silicon dynamics in a large prairie reservoir (Lake Diefenbaker, Saskatchewan). *Journal of Great Lakes Research* 41, 100–109.
- Maavara, T., R. Lauerwald, P. Regnier, and P. Van Cappellen (2017, May). Global perturbation of organic carbon cycling by river damming. *Nature Communications* 8(1), 15347.
- Marcé, R., B. Obrador, J.-A. Morguá, J. Lluís Riera, P. López, and J. Armengol (2015). Carbonate weathering as a driver of CO₂ supersaturation in lakes. *Nat Geosci* 8, 107–111.
- Marescaux, A., V. Thieu, A. V. Borges, and J. Garnier (2018, September). Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River in France. *Scientific Reports* 8(1), 13961.
- Marescaux, A., V. Thieu, and J. Garnier (2018). Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France. *Science of The Total Environment* 643, 247–259.
- Marescaux, A., V. Thieu, N. Gypens, M. Silvestre, and J. Garnier (2020, May). Modeling inorganic carbon dynamics in the Seine River continuum in France. *Hydrology and Earth System Sciences* 24(5), 2379–2398.

- Mendonça, R., R. A. Müller, D. Clow, C. Verpoorter, P. Raymond, L. J. Tranvik, and S. Sobek (2017, November). Organic carbon burial in global lakes and reservoirs. *Nature Communications* 8(1), 1694.
- Mooij, W. M., D. Trolle, E. Jeppesen, G. Arhonditsis, P. V. Belolipetsky, D. B. R. Chitamwebwa, A. G. Degermendzhy, D. L. DeAngelis, L. N. De Senerpont Domis, A. S. Downing, J. A. Elliott, C. R. Fragoso, U. Gaedke, S. N. Genova, R. D. Gulati, L. Håkanson, D. P. Hamilton, M. R. Hipsey, J. 't Hoen, S. Hülsmann, F. H. Los, V. Makler-Pick, T. Petzoldt, I. G. Prokopkin, K. Rinke, S. A. Schep, K. Tominaga, A. A. Van Dam, E. H. Van Nes, S. A. Wells, and J. H. Janse (2010, September). Challenges and opportunities for integrating lake ecosystem modelling approaches. *Aquatic Ecology* 44(3), 633–667.
- Némery, J., J. Garnier, and C. Morel (2005, January). Phosphorus budget in the Marne Watershed (France) : urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry* 72(1), 35–66.
- Paranaíba, J., N. Barros, R. Mendonça, A. Linkhorst, A. Isidorova, F. Roland, R. Almeida, and S. Sobek (2018). Spatially Resolved Measurements of CO₂ and CH₄ Concentration and Gas-Exchange Velocity Highly Influence Carbon-Emission Estimates of Reservoirs. *Environ Sci Technol* 52, 607–615.
- Raymond, P., C. Zappa, D. Butman, T. Bott, J. Potter, P. Mulholland, A. Laursen, W. McDowell, and D. Newbold (2012). Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography : Fluids and Environments* 2, 41–53.
- Rodier, J. (1984). L'analyse de l'eau. Edition : 7ème édition, Dunot (Place : Paris (France).
- Sadeghian, A., S. C. Chapra, J. Hudson, H. Wheeler, and K.-E. Lindenschmidt (2018, March). Improving in-lake water quality modeling using variable chlorophyll *a*/algal biomass ratios. *Environmental Modelling & Software* 101, 73–85.
- Seitzinger, S. (1988). Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems : Ecological and geochemical significance. *Limnol Oceanogr* 33, 702–724.
- Seitzinger, S., J. A. Harrison, J. K. Böhlke, A. F. Bouwman, R. Lowrance, B. Peterson, C. Tobias, and G. V. Drecht (2006, December). DENITRIFICATION ACROSS LANDSCAPES AND WATERSCAPES : A SYNTHESIS. *Ecological Applications* 16(6), 2064–2090.
- Seitzinger, S. P., R. V. Styles, E. W. Boyer, R. B. Alexander, G. Billen, R. W. Howarth, B. Mayer, and N. van Breemen (2002). Nitrogen retention in rivers : model development and application to watersheds in the northeastern U.S.A. *Biogeochemistry* 57(1), 199–237.
- Shi, W., Q. Chen, Q. Yi, J. Yu, Y. Ji, L. Hu, and Y. Chen (2017). Carbon Emission from Cascade Reservoirs : Spatial Heterogeneity and Mechanisms. *Environ Sci Technol* 51, 12175–12181.
- Slawyk, G. and J. J. MacIsaac (1972, July). Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 19(7), 521–524.
- Sobek, S., T. DelSontro, N. Wongfun, and B. Wehrli (2012). Extreme organic carbon burial fuels intense methane bubbling in a temperate reservoir. *Geophys Res Lett* 39.
- Soued, C. and Y. Prairie (2020). The carbon footprint of a Malaysian tropical reservoir : measured versus modelled estimates highlight the underestimated key role of downstream processes. *Biogeosciences* 17, 515–527.
- Thieu, V., T. Guillon, G. Billen, J. Garnier, and M. Thouvenot (2006). Applicatif BARMAN - Notice d'utilisation. Technical report, PIREN-Seine.

- Tranvik, L. J., J. A. Downing, J. B. Cotner, S. A. Loiselle, R. G. Striegl, T. J. Ballatore, P. Dillon, K. Finlay, K. Fortino, L. B. Knoll, P. L. Kortelainen, T. Kutser, S. Larsen, I. Laurion, D. M. Leece, S. L. McCallister, D. M. McKnight, J. M. Melack, E. Overholt, J. A. Porter, Y. Prairie, W. H. Renwick, F. Roland, B. S. Sherman, D. W. Schindler, S. Sobek, A. Tremblay, M. J. Vanni, A. M. Verschoor, E. von Wachenfeldt, and G. A. Weyhenmeyer (2009, November). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54(6part2), 2298–2314.
- Van Cappellen, P. and T. Maavara (2016, May). Rivers in the Anthropocene : Global scale modifications of riverine nutrient fluxes by damming. *Ecohydrology & Hydrobiology* 16(2), 106–111.
- Venkiteswaran, J., M. Rosamond, and S. Schiff (2014). Nonlinear response of riverine N₂O fluxes to oxygen and temperature. *Environ Sci Technol* 48, 1566–1573.
- Wang, F., S. C. Maberly, B. Wang, and X. Liang (2018, April). Effects of dams on riverine biogeochemical cycling and ecology. *Inland Waters* 8(2), 130–140.
- Wang, W., S.-L. Li, J. Zhong, L. Wang, H. Yang, H. Xiao, and C.-Q. Liu (2021, April). CO₂ emissions from karst cascade hydropower reservoirs : mechanisms and reservoir effect. *Environmental Research Letters* 16(4), 044013.
- Wang, W., Y. Yi, J. Zhong, A. Kumar, and S.-L. Li (2020, December). Carbon biogeochemical processes in a subtropical karst river–reservoir system. *Journal of Hydrology* 591, 125590.
- Wang, X., Y. He, H. Chen, X. Yuan, C. Peng, J. Yue, Q. Zhang, and L. Zhou (2018). CH₄ concentrations and fluxes in a subtropical metropolitan river network : Watershed urbanization impacts and environmental controls. *Science of the Total Environment* 622–623, 1079–1089.
- Wanninkhof, R. (2014). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnol Oceanogr Methods* 12, 351–362.
- Weber, M., K. Rinke, M. Hipsey, and B. Boehrer (2017, July). Optimizing withdrawal from drinking water reservoirs to reduce downstream temperature pollution and reservoir hypoxia. *Journal of Environmental Management* 197, 96–105.
- Wiesenburg, D. and N. Guinasso (1979). Equilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in Water and Sea Water. *J Chem Eng Data* 24, 356–360.
- Winton, R. S., C. R. Teodoru, E. Calamita, F. Kleinschroth, K. Banda, I. Nyambe, and B. Wehrli (2021). Anthropogenic influences on Zambian water quality : hydropower and land-use change. *Environmental Science : Processes & Impacts* 23(7), 981–994.
- Wu, X., Z. Wang, X. Xiang, H. Yang, C. Li, S. Li, and L. Wu (2022, October). Dynamic simulation of CO₂ flux in a hydropower reservoir in Southwest China. *Journal of Hydrology* 613, 128354.
- Xia, X., T. Liu, Z. Yang, G. Michalski, S. Liu, Z. Jia, and S. Zhang (2017, February). Enhanced nitrogen loss from rivers through coupled nitrification-denitrification caused by suspended sediment. *Science of The Total Environment* 579, 47–59.
- Xiao, J., B. Wang, X.-L. Qiu, M. Yang, and C.-Q. Liu (2021, June). Interaction between carbon cycling and phytoplankton community succession in hydropower reservoirs : Evidence from stable carbon isotope analysis. *Science of The Total Environment* 774, 145141.
- Xiao, W., Y. Huang, W. Mi, H. Wu, and Y. Bi (2019, July). Variation of Diatoms and Silicon in a Tributary of the Three Gorges Reservoir : Evidence of Interaction. *Water* 11(7), 1369.

- Yan, X., J. Garnier, G. Billen, S. Wang, and V. Thieu (2022a). Unravelling nutrient fate and CO₂ concentrations in the reservoirs of the Seine Basin using a modelling approach. *Water Research* 225, 119135.
- Yan, X., V. Thieu, and J. Garnier (2021a, July). Long-term assessment of nutrient budgets for the four reservoirs of the Seine Basin (France). *Science of The Total Environment* 778, 146412.
- Yan, X., V. Thieu, and J. Garnier (2021b, July). Long-Term Evolution of Greenhouse Gas Emissions From Global Reservoirs. *Frontiers in Environmental Science* 9, 705477.
- Yan, X., V. Thieu, S. Wu, and J. Garnier (2022b, April). Reservoirs change pCO₂ and water quality of downstream rivers : Evidence from three reservoirs in the Seine Basin. *Water Research* 213, 118158.
- Yang, L., F. Lu, X. Wang, X. Duan, W. Song, B. Sun, Q. Zhang, and Y. Zhou (2013). Spatial and seasonal variability of diffusive methane emissions from the Three Gorges Reservoir. *J Geophys Res Biogeosci* 118, 471–481.
- Yindong, T., X. Xiwen, Q. Miao, S. Jingjing, Z. Yiyan, Z. Wei, W. Mengzhu, W. Xuejun, and Z. Yang (2021, January). Lake warming intensifies the seasonal pattern of internal nutrient cycling in the eutrophic lake and potential impacts on algal blooms. *Water Research* 188, 116570.
- Zhang, Q. and J. D. Blomquist (2018, April). Watershed export of fine sediment, organic carbon, and chlorophyll-a to Chesapeake Bay : Spatial and temporal patterns in 1984–2016. *Science of The Total Environment* 619-620, 1066–1078.
- Zhu, G., Y. Cui, X. Han, H. Li, M. Zhu, J. Deng, H. Li, and W. Chen (2015). Response of phytoplankton to nutrient reduction in Shahe Reservoir, Taihu catchment, China. *J Freshw Ecol* 30, 41–58.



La phase 8 du PIREN-Seine

Lancée en 2020, la phase 8 du PIREN-Seine s'achève fin 2023.

Structurée par cinq axes de recherche thématiques et un axe de transfert des connaissances et données, elle s'inscrit dans le prolongement des travaux menés par le programme depuis 1989 tout en renouvelant les approches pour répondre aux grands enjeux contemporains.

Les rapports de synthèse, réunis en dix volumes, proposent un bilan des recherches conduites pendant quatre ans grâce au soutien des partenaires institutionnels et scientifiques.

- Volume 1 Scénarios agri-alimentaires et urbains
- Volume 2 Impacts des pratiques agricoles sur la qualité de l'eau
- Volume 3 Trajectoires hydrologiques passée, présente et futures du bassin de la Seine
- Volume 4 Transferts de chaleur et températures des eaux du bassin de la Seine
- Volume 5 Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique**
- Volume 6 Petites rivières urbaines
- Volume 7 Interdisciplinarité en Bassée-Voulzie
- Volume 8 Baignade en Seine et en Marne
- Volume 9 Dynamique des contaminants à l'échelle du bassin versant de la Seine
- Volume 10 Processus biophysicochimiques et interactions biote-contaminants à l'échelle locale

Retrouvez tous les
rapports sur
www.piren-seine.fr

