

# Métabolisme

dans les **eaux** du

# bassin de la Seine

au regard de la

# matière organique





# Métabolisme dans les eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique

Sous la direction de :  
Josette Garnier<sup>[1]</sup> et Nicolas Flipo<sup>[2]</sup>

## Contributeurs-trices :

Josette Garnier<sup>[1]</sup>, Nicolas Flipo<sup>[2]</sup>, Fulvia Baratelli<sup>[1]</sup>, Édith Parlanti<sup>[3]</sup>, Gilles Varrault<sup>[4]</sup>, Gwendoline Bourdon<sup>[3]</sup>,  
Nicolas Escoffier<sup>[1]</sup>, Angélique Goffin<sup>[4]</sup>, Sabrina Guérin-Rechdaoui<sup>[5]</sup>, Masihullah Hasanyar<sup>[2]</sup>, Zoé Hayet<sup>[3]</sup>,  
Audrey Marescaux<sup>[1]</sup>, Anun Martinez<sup>[1]</sup>, Benjamin Mercier<sup>[1]</sup>, Nadège Musabimana<sup>[4]</sup>, Romane Nespoulet<sup>[1]</sup>,  
Phuong Thanh Ngyuen<sup>[3]</sup>, Armand Poirier<sup>[4]</sup>, Thomas Romary<sup>[2]</sup>, Antoine Raoult<sup>[4]</sup>, Vincent Rocher<sup>[5]</sup>, Marie Silvestre<sup>[1]</sup>,  
Mahaut Sourzac<sup>[3]</sup>, Vincent Thieu<sup>[1]</sup>, Shuaitao Wang<sup>[1,2]</sup>, Xingxeng Yan<sup>[1]</sup>

[1] Sorbonne Université, CNRS, EPHE, UMR Metis 7619, 75005 Paris, France - [2] Centre de Géosciences, Mines Paris, Université PSL, Fontainebleau, France -  
[3] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, EPOC, UMR 5805, 33600 Pessac, France - [4] LEESU, Univ Paris Est Créteil, ENPC, Institut Polytechnique de Paris, Créteil, France -  
[5] SIAAP - Direction Innovation, Colombes, France

# Le socio-hydrosystème Seine en bref



Le bassin de la Seine s'étend sur plus de 76 000 km<sup>2</sup>, dont 65 000 km<sup>2</sup> en amont de son estuaire, l'exutoire du bassin étant situé à Poses. La Seine prend sa source sur le plateau de Langres, en Côte-d'Or, avant de se jeter dans la Manche, entre le Havre et Honfleur. Représentatif de l'Anthropocène, le bassin versant de la Seine est fortement influencé par la société humaine. Depuis plusieurs siècles, il subit et continue de subir une forte pression anthropique, en raison de son industrie et de l'agriculture liées notamment au développement de l'agglomération parisienne, creuset économique et social de la France.

Entre 1901 et 2016, la densité de population de la région Île-de-France, et plus particulièrement de l'agglomération parisienne, n'a cessé de croître et de s'étendre spatialement (Figure A). Dans cette région, elle varie entre 1 000 et 5 000 habitants par km<sup>2</sup> dans les zones urbaines, alors que la densité moyenne est de 250 habitants par km<sup>2</sup> pour l'ensemble du bassin, et est inférieure à 20 habitants par km<sup>2</sup> dans les zones en amont. Actuellement, environ 18 millions de personnes, soit plus du quart de la population française, y habitent.

Cette évolution de la densité de la population se traduit par une pression urbaine sur le réseau hydrographique qui augmente d'amont en aval, pour culminer à l'aval de l'agglomération parisienne. Elle se traduit notamment par

des modifications des niveaux d'oxygène, des teneurs en matières organiques, en nitrites, ainsi qu'en bactéries fécales (importantes lors d'événements orangeux). À ces pressions urbaines s'ajoutent des pressions agricoles qui se manifestent par des pollutions diffuses, plus difficiles à contrôler que des pollutions ponctuelles en aval de points de rejet. En effet, après la Seconde Guerre mondiale, l'agriculture française a subi une transformation profonde sous l'impulsion de grandes politiques telles que le plan Monnet (1945), le plan Marshall (1947), et la Politique agricole commune (1962). Ces décisions avaient alors pour but de favoriser des exploitations à la fois plus grandes et plus productives pour répondre à la demande parisienne de plus en plus forte, mais également aux demandes européenne et mondiale.

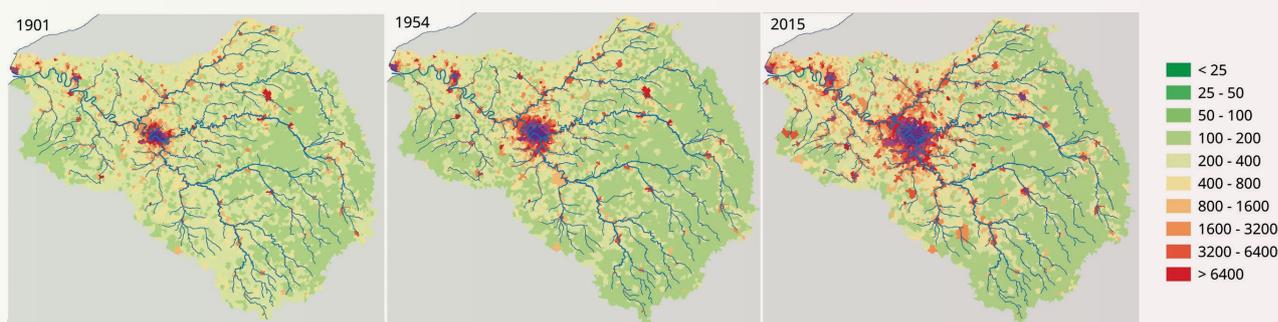


Figure A : Évolution de la densité de population du bassin de la Seine (en hab/km<sup>2</sup>) en 1901, 1954 et 2015 (d'après Flipo et al., 2020).

Ces politiques se traduisent aujourd’hui par une occupation du sol du bassin de la Seine très contrastée avec près de 8 % de sols artificialisés, principalement avec l’agglomération parisienne et les métropoles de Rouen et du Havre (Figure B). Soixante pour cent de la surface du bassin est, quant à elle, dédiée à l’agriculture, dont la très grande

majorité est occupée par des terres arables. La prédominance de grandes cultures, couplée à un usage étendu des pesticides et des engrais azotés, a largement contribué à la dégradation de nombreuses masses d’eau souterraines et de surface. Une pression qui risque de s’accroître avec le changement climatique et la raréfaction de la ressource en eau.

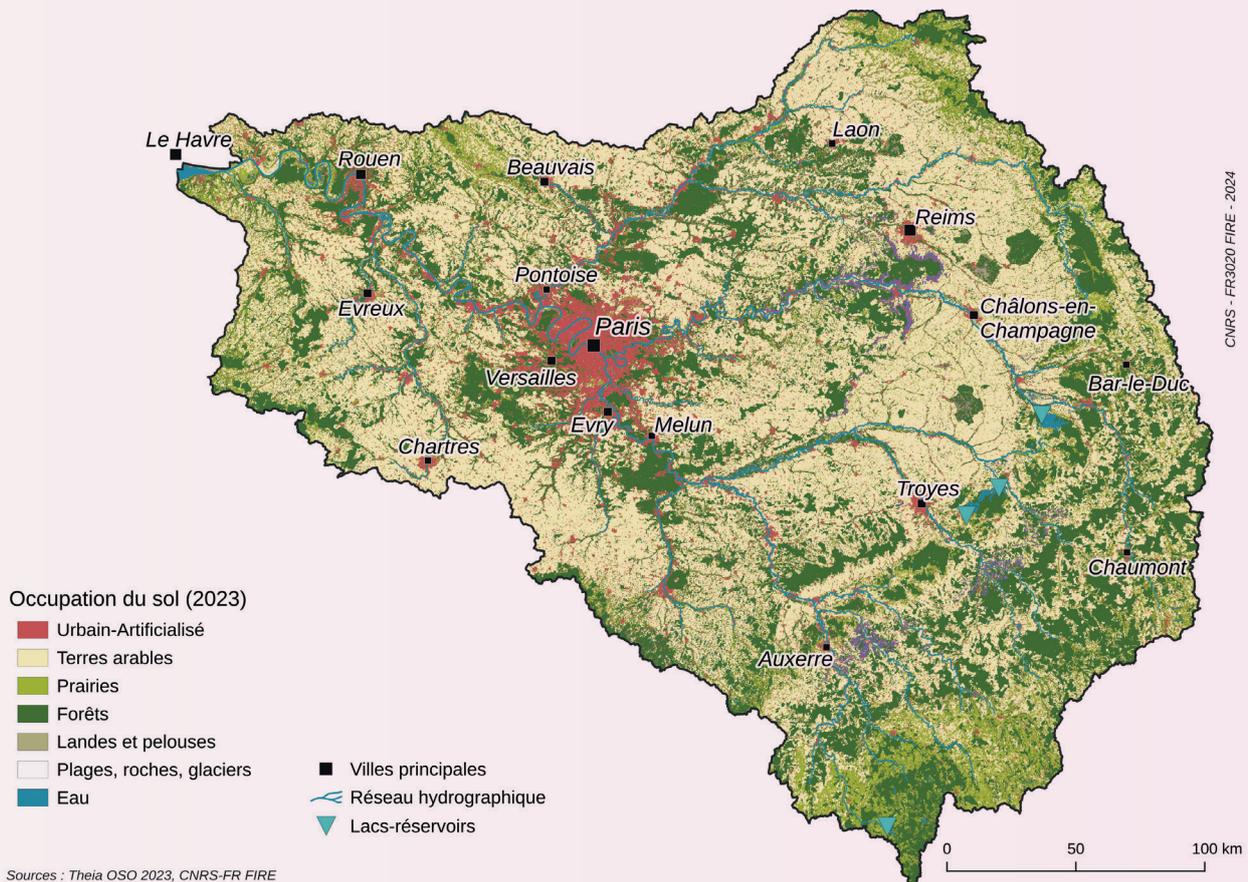


Figure B : Occupation du sol du bassin versant de la Seine (d’après Théia OSO, 2023).

Type de sol	Occupation du sol (en %)
Terres arables	45,7
Urbain-Artificialisé	8
Prairies	13,5
Cultures permanentes	1
Forêts	30
Landes et pelouses	0,5
Plages, roches, glaciers	0,04
Surfaces en eau	0,8
Serres	0,01

Tableau : Statistiques de l’occupation du sol sur le bassin de la Seine (données Theia OSO 2023).

## L'hydrogéologie du bassin de la Seine en bref

Le bassin versant de la Seine coiffe une grande partie du bassin sédimentaire de Paris, ce dernier abritant l'un des plus grands réservoirs d'eau souterraine d'Europe. De ce fait, les ressources en eau dans le bassin de la Seine y sont très importantes. Le bassin de Paris est composé d'un empilement de roches calcaires, argileuses et sableuses déposées lors des ères secondaires, tertiaires et quaternaires (Figure C). Les nombreuses nappes phréatiques et alluviales qui le composent contribuent significativement à l'alimentation des cours d'eau et des rivières suivant le pendage naturel du bassin du sud-est vers le nord-ouest, son relief étant peu marqué avec une altitude moyenne inférieure à 300 m. L'ensemble de ces rivières et cours d'eau représente un linéaire de 27 500 km.

La pluviométrie du bassin (en moyenne sur la période 2003-2020) est d'environ 760 mm/an, avec, cependant, de fortes disparités régionales. En effet, son centre (Beauce, Gâtinais, etc.) ne reçoit que 550 mm/an en moyenne, contre plus de 1 200 mm/an pour les côtes normandes et secteurs amonts comme le Morvan. De cette eau apportée par les précipitations,

70 % repartent dans l'atmosphère par évapotranspiration, et 17 % rechargent les nappes, qui en retour contribuent aux deux tiers du débit de la Seine à l'entrée de son estuaire à Poses. Par ailleurs, la saisonnalité de l'évapotranspiration est marquée entre l'hiver et l'été, jouant également sur le débit saisonnier des rivières.

À titre d'exemple, le débit moyen de la Seine à la station de Paris, Pont Austerlitz est de 310 m<sup>3</sup>/s, avec des extrêmes hydrologiques marqués : d'un minimum de 20 m<sup>3</sup>/s pour la sécheresse historique de 1921 à un maximum de 2 600 m<sup>3</sup>/s pour la crue historique de 1910.

Cette variabilité spatiotemporelle des débits (Figure D) est aujourd'hui, en grande partie, compensée par quatre grands lacs-réservoirs disposés à l'amont du bassin. Ces « Grands Lacs de Seine », gérés par l'EPTB Seine Grands Lacs, peuvent stocker 840 millions de m<sup>3</sup>. Construits durant la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle, ils ont pour but de réguler le débit de la Seine, en le soutenant lors des étiages et en écrétant les crues. Ce dispositif permet également de maintenir un niveau d'eau plus ou moins constant nécessaire aux activités humaines.



Figure C : Géologie à l'affleurement du bassin de la Seine et réseau hydrographique principal.

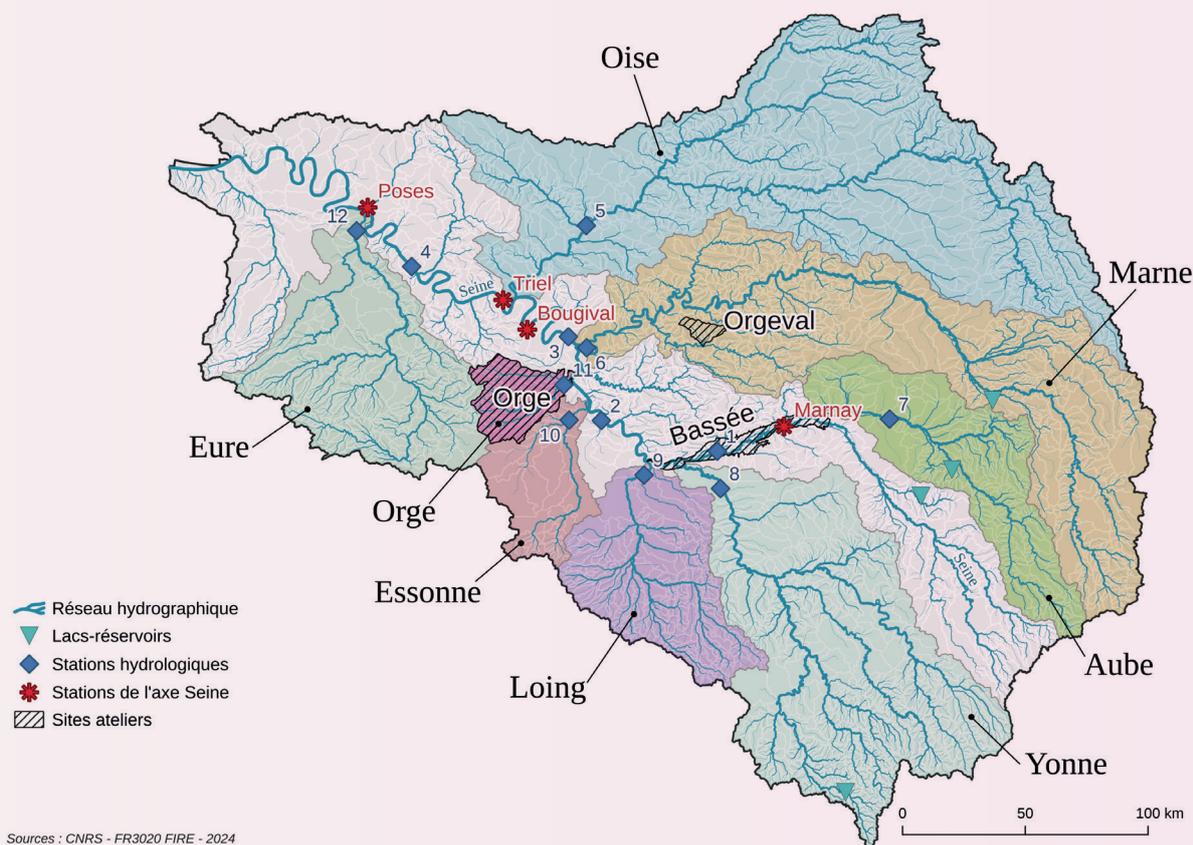


Figure D : Réseau hydrographique du bassin de la Seine et principaux sous-bassins versants.

Numéro sur la carte	Station	Nom du cours d'eau	Débit moyen (2007-2023) en m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
1	Bazoches-lès-Bray	Seine	70,9
2	Saint-Fargeau	Seine	199,1
3	Austerlitz	Seine	307,9
4	Vernon	Seine	462,5
5	Creil	Oise	101,4
6	Créteil	Marne	100,2
7	Arcis-sur-Aube	Aube	32,5
8	Pont-sur-Yonne	Yonne	88,7
9	Épisy	Loing	19
10	Ballancourt	Essonne	8
11	Morsang	Orge	3,9
12	Louviers	Eure	21,2

Tableau : Débits moyens sur la période 2007-2023 aux différentes stations hydrologiques de la Seine et celle à l'aval des sous-bassins du bassin de la Seine (d'après les données Hydroportail / EauFrance).

Les pratiques anthropiques influencent fortement le devenir de la ressource en eau souterraine. Outre les pollutions liées aux activités humaines, 1,15 milliards de m<sup>3</sup> sont prélevés chaque année dans les aquifères, ce qui représente un tiers des prélèvements totaux pour les usages anthropiques (alimentation en eau potable, secteur industriel et agriculture). Les deux autres tiers correspondent aux prélèvements qui ont lieu directement en rivière.

La gestion de la ressource en eau se trouve actuellement confrontée à des tensions significatives. Cette pression est appelée à s'intensifier, d'une part, en raison de la croissance démographique au sein du bassin, et d'autre part, sous l'effet des bouleversements climatiques affectant le bassin de la Seine. Face à ces défis croissants, il devient impératif d'interroger nos stratégies collectives afin d'anticiper ces évolutions, d'atténuer les impacts du changement climatique et, *in fine*, d'assurer une adaptation durable à ces transformations.



# Sommaire



## CHAPITRE 1 : Caractéristiques de la matière organique dissoute dans le bassin de la Seine

12

1. Introduction : qu'est-ce que la matière organique? 14
2. Échantillonnage de la diversité de la matière organique du bassin de la Seine 15
3. Le carbone organique dissous dans le bassin de la Seine 20
4. Conclusion 31

## CHAPITRE 2 : Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dans l'agglomération parisienne : vers une estimation *in situ* et à haute fréquence par spectrométrie de fluorescence

34

1. Introduction : la matière organique influencée par les rejets urbains 36
2. Les sources de carbone organique dissous biodégradable dans les rivières sous forte pression urbaine 37
3. Estimer la concentration en carbone organique dissous biodégradable à partir de la spectrométrie de fluorescence 42
4. Estimer la concentration en carbone organique dissous à partir de la spectrométrie de fluorescence 45
5. Conclusion 47

## CHAPITRE 3 : Émissions de CO<sub>2</sub> et métabolisme Production versus Respiration dans le réseau hydrographique de la Seine

48

1. Introduction : photosynthèse et respirations, processus dominants du métabolisme des eaux de surface 50
2. Les têtes de bassin, source de CO<sub>2</sub> : respiration du sol et apports diffus 52
3. Les réservoirs : une production primaire autochtone consommatrice de CO<sub>2</sub> 56
4. Le réseau hydrographique : une sursaturation en CO<sub>2</sub> d'origine diffuse et ponctuelle 62
5. Le concept de Production vs. Respiration, quantifié dans le continuum aquatique de la Seine 66
6. Conclusion 69

## CHAPITRE 4 : Évaluation du métabolisme de la basse Seine par assimilation de mesures en continu d'oxygène avec ProSe-PA

70

1. Introduction : le métabolisme des eaux de surface au prisme de mesures en continu d'oxygène 72
2. De la thermodynamique à la représentation dynamique des communautés de microorganismes aquatiques via l'assimilation de données 72
3. La Seine à la traversée de l'agglomération parisienne en 2011 74
4. Une simulation du métabolisme illustrée par la reproduction des chroniques d'oxygène 76
5. Une bonne représentation des efflorescences algales 77
6. Évaluation de la fraction biodégradable du carbone organique dissous à partir de données d'oxygène 79
7. Le métabolisme Production vs. Respiration de la basse Seine 80
8. Conclusion 81

Conclusion générale 82

Références 84

Glossaire 97

Sigles 99



# Introduction

**Le cycle du carbone est fondamentalement lié au vivant. Il 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 onze mille sept cents.**

Le carbone est un élément constitutif du métabolisme des organismes, du métabolisme des rivières au sens d'équilibre 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 types de 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 (GES) comme le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ou le méthane ( $\text{CH}_4$ ).

Depuis 2006, un bilan du carbone émis à l'échelle globale est produit annuellement par une large communauté scientifique. Pour sa dernière version en 2023, il apparaît que les émissions de  $\text{CO}_2$  atteignent des sommets jamais égalés à hauteur de 10 GtC/an. En moyenne, sur la période 2013-2022, le bilan carbone global identifie 9,6 GtC/an d'émissions de  $\text{CO}_2$  par combustion, et 1,1 GtC/an 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/an), et les océans (-2,8 GtC/an). 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 par exemple à l'élevage, dont le pouvoir réchauffant est bien supérieur à celui du dioxyde de carbone, mais avec une durée de vie dans l'atmosphère beaucoup plus courte.

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/an supplémentaire vers l'atmosphère (Cole et al., 2007). Les émissions de  $\text{CO}_2$  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 et 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 aux cours d'eau (Abril et Borges, 2019). Les grands axes des systèmes fluviaux sous un climat tempéré semblent sursaturés en  $\text{CO}_2$ , 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, qui contrôle les processus biologiques, et les pressions anthropiques. Mais avec le changement climatique, tous ces processus sont susceptibles de changer (Marescaux et al., 2018). En ce qui concerne le  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  (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 :  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ), 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 et en particulier l'activité des microorganismes. En retour, ces changements dans la composition du carbone organique influencent également l'activité hétérotrophe, la libération de  $\text{CO}_2$ , la biogéochimie des nutriments et des polluants, et la formation de sous-produits de désinfection (Zhuang et Yang, 2018).

La qualité de l'eau, les fonctionnements biogéochimique et écologique du bassin de la Seine ont été largement étudiés au cours des dernières décennies dans le cadre du programme scientifique interdisciplinaire PIREN-Seine notamment par des bilans de matières, des suivis de contaminants chimiques et microbiologiques, la production, la respiration ou encore les émissions (Garnier et Billen, 2007; Vilmin et al., 2016; Varrault et al., 2020). Malgré leur rôle clé dans les processus environnementaux, la

composition et la réactivité de la matière organique (MO) sont encore mal comprises. Il est notamment essentiel d'améliorer les connaissances sur les propriétés physico-chimiques des différentes formes de la MO. En effet, non seulement la quantité de carbone organique dissous (COD), mais aussi et surtout sa qualité, reflètent l'interaction dynamique entre les sources de MO et les processus biogéochimiques (Jaffé et al., 2008) et sont susceptibles d'avoir des répercussions écologiques (Cory et al., 2011; Jaffé et al., 2014).

La connaissance de la matière organique et de sa chimiodiversité est nécessaire pour étudier 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 et réservoirs, les zones humides et les interfaces nappe-rivière. Le présent fascicule fait ainsi état des travaux menés par le PIREN-Seine sur ce lien étroit entre métabolisme des rivières et matière organique, structuré autour des deux axes de la démarche scientifique du programme : observations (Chapitres 1 et 2) et modélisations (Chapitres 3 et 4).





# CHAPITRE 1





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



## 1. Introduction : qu'est-ce que la matière organique ?

La matière organique (MO) dans l'environnement est un mélange très complexe et dynamique de composés organiques provenant à la fois de sources naturelles et d'apports anthropiques (Artifon et al., 2019; Cawley et al., 2012; Bauer et Bianchi, 2011) (Encart 1.1 : La matière organique). Dans les écosystèmes aquatiques, l'origine allochtone (détritiques de plantes terrestres et sols) ou autochtone (production aquatique *in situ*) de la MO naturelle détermine sa composition et ses propriétés, qui sont à l'origine de la transformation microbienne, du cycle du carbone et de sa réactivité (Besemer et al., 2009; Lambert et al., 2017). La MO naturelle est principalement formée par des processus biogéochimiques tels que la photosynthèse, l'excrétion ou la sécrétion par les organismes, la décomposition de la biomasse ou la **diagenèse**<sup>1</sup> (Artifon et al., 2019).

Ubiquiste dans l'environnement, la MO est composée essentiellement de carbone (C), d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, mais aussi plus rarement de phosphore et de soufre (Hedges et al., 2000) (voir Encart 1.1 : La matière organique). Le C est présent dans les grands réservoirs naturels de la planète : l'atmosphère, la lithosphère (sols et sous-sols), l'hydrosphère (mers, océans, lacs et rivières) et la biosphère (végétaux, animaux et autres organismes vivants). La répartition du C varie entre ces compartiments et est soumise à des réactions biologiques, chimiques ou géologiques et des échanges permanents selon des cycles d'émission (notamment de dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub> et de méthane, CH<sub>4</sub>) et de stockage à différentes échelles de temps (Amiotte Suchet, 2013). Les bassins versants représentent des systèmes clés pour les transferts de C organique exporté par les fleuves du continent vers l'océan.

La concentration et la composition de la matière organique dissoute (MOD), incluant la MO **colloïdale**, et de la matière organique particulaire (MOP) dépendent du bassin hydrographique environnant et de la connectivité hydrologique entre le chenal principal, les bras morts et les eaux souterraines, qui contrôlent les transferts de la MO d'origine terrestre et aquatique dans les écosystèmes d'eau douce (Besemer et al., 2009). Le carbone organique dissous (COD) y est plus abondant que le carbone organique

particulaire (COP) (Alvarez-Cobelas et al., 2012). Le carbone organique terrestre a longtemps été considéré comme récalcitrant et transporté de manière conservatrice le long des cours d'eau avec une faible contribution au métabolisme aquatique. Des études indiquent que ce carbone organique terrestre est beaucoup moins **réfractaire** qu'anticipé et qu'il a donc une plus grande biodisponibilité que ce qui était admis auparavant (Besemer et al., 2009; Battin et al., 2008; Wiegner et al., 2009). Par ailleurs, les activités humaines modifient les propriétés de la MO fluviale avec des apports provenant des pratiques agricoles et forestières ainsi que des eaux usées urbaines, domestiques et industrielles (Artifon et al., 2019; Cawley et al., 2012).

La MO joue un rôle important dans les écosystèmes aquatiques (Stedmon et al., 2003) en raison du nombre de processus dans lesquels elle est impliquée. Quelles que soient ses sources, elle est essentielle dans l'équilibre autotrophie/hétérotrophie des systèmes fluviaux et est également bien connue pour influencer la **spéciation**, la solubilité, la toxicité et le transport des polluants organiques et inorganiques (Buffle, 1988; Campbell, 2011). La MOD est également impliquée dans les réactions photochimiques, le cycle et la disponibilité des nutriments (Bormann et Likens, 1967; Nebbioso et Piccolo, 2013). Les mécanismes mis en jeu dans tous ces processus dépendent fortement non seulement de la concentration globale en MO, mais aussi de sa nature chimique, de ses propriétés physico-chimiques et de sa composition dans l'environnement aquatique.

C'est notamment le cas de la matière organique biodégradable qui joue un rôle prépondérant sur la qualité de l'eau dans les fleuves. Des apports importants de cette dernière sont susceptibles de déséquilibrer le cycle de l'oxygène dissous pouvant entraîner une anoxie transitoire ou permanente des eaux (Tusseau-Vuillemin et Le Reveillé, 2001). La concentration en carbone organique biodégradable, dissous (CODB) et particulaire (COPB), est calculée par différence entre les concentrations en COD et COP initiales et finales mesurées après 45 jours d'incubation à 20 °C et dans l'obscurité (Servais et al., 1995; cf. Chapitre 2). Les concentrations finales en COD et COP correspondent au carbone organique réfractaire à la biodégradation (CODR et COPR).

Depuis une quinzaine d’années, des campagnes de prélèvements sont menées dans le cadre du PIREN-Seine afin de caractériser le carbone et la matière organique dans l’hydrosystème de la Seine. Les échantillons ont été collectés dans différents sites ateliers du bassin et représentent des types d’eau variés (eaux de surface, eaux souterraines et rejets des stations de traitement des eaux usées, STEU) et des sites avec des occupations du sol diverses (agricoles et urbaines). Ces campagnes ont permis de constituer un jeu de données pour caractériser la matière organique dissoute à l’échelle du bassin fluvial de la Seine sur une période de 14 ans (2011-2024). Ce jeu de données, accessible à la communauté scientifique, pourra contribuer à répondre à de nombreuses questions concernant le métabolisme des rivières, les sources, la dynamique et les transformations de la matière organique à l’interface entre les eaux de surface et les eaux souterraines, ainsi que le cycle du carbone dans un bassin à l’échelle régionale.

## 2. Échantillonnage de la diversité de la matière organique du bassin de la Seine

Les études sur la matière organique dans le bassin de la Seine ont été menées entre 2011 et 2024 sur différents sites ateliers du PIREN-Seine (Encart 1.2 : Les sites ateliers). Ces sites sont représentatifs de diverses occupations du sol (agricole et urbain) : la plaine alluviale de la Bassée, le bassin versant de l’Orgeval, l’axe fluvial de la Seine et certains de ses principaux affluents (la Marne, l’Oise,

l’Orge), ainsi que quelques affluents mineurs. Les effluents traités de certaines STEU ont également été analysés.

L’ensemble des échantillons collectés est représentatif de différents compartiments de l’hydrosystème Seine : eaux souterraines provenant d’aquifères de différentes profondeurs (nappes des alluvions ou colluvions, de la Brie du Tertiaire, de la Craie du Crétacé supérieur), eaux de surface (rivières, gravières, sources, bras morts, mares, drains agricoles) et rejets de STEU de différentes capacités. Au total, 1050 échantillons ont été collectés et analysés, dont 180 échantillons d’eau souterraine, 812 échantillons d’eau de surface et 58 échantillons de rejets de STEU (Tableau 1.1). Les campagnes ont été réalisées dans des conditions hydrodynamiques contrastées (crue, étiage).

Pour tous ces échantillons, la matière organique dissoute a été caractérisée tant du point de vue quantitatif (mesure de la concentration en COD) que qualitatif à travers l’analyse des propriétés optiques de la MOD par spectroscopie optique (absorbance UV-Visible et fluorescence 3D). Ces techniques sont décrites dans l’encart 1.3 : La spectrométrie optique pour la caractérisation de la matière organique dissoute. La teneur en CODB a été également estimée pour 28 % des échantillons. Les variables physico-chimiques standards de l’eau ont été mesurées afin de mieux comprendre leur lien avec la matière organique : température, **conductivité** électrique, pH, concentration en oxygène dissous, **alcalinité**. Les protocoles d’échantillonnage suivis lors des campagnes et les protocoles d’analyse en laboratoire sont détaillés dans le rapport de synthèse de la phase 8 du PIREN-Seine (Baratelli et al., 2023).

Bassée		Orgeval		Seine et affluents	
Alluvions	77	Eaux souterraines	62	Rivières	649
Craie	41	Rivières	25	Rejets STEU	58
Rivières	46	Mare	8		
Bras mort	17	Drain agricole	4		
Gravières	40	Sources	23		
Total	221	Total	122	Total	707

**Tableau 1.1. Échantillons collectés et analysés pour la caractérisation de la matière organique dissoute. Classification par site et type d’eau. Nombre d’échantillons dans le jeu de données : 1050**



## Encart 1.1 : La matière organique

La MOD est omniprésente et ses caractéristiques dépendent de ses divers précurseurs et des nombreux processus auxquels elle est soumise dans l'écosystème environnant. C'est un mélange extrêmement hétérogène de composés couvrant de très larges gammes de propriétés chimiques, notamment leur poids moléculaire, leur hydrophilie (forte affinité pour l'eau) ou au contraire leur hydrophobie, leur polarité, leur aromaticité (liée à la structure électronique des molécules présentant un ou plusieurs cycles **aromatiques** (représentés par exemple en vert Figure 1A.E1.1)) ou leurs composés aliphatiques (chaîne hydrocarbonée linéaire (représentée par exemple en violet Figure Figure 1B.E1.1)). La MOD contient ainsi des composés chimiques complexes (Figure 1.E1.1) avec des structures hydrocarbonées aromatiques et aliphatiques auxquelles sont attachés divers groupes fonctionnels (Leenheer et Croué, 2003) tels que les groupes carboxyle (représentés par exemple en jaune Figure 1A,B,F,E E1.1), hydroxyle (représentés par exemple en bleu clair Figure 1F.E1.1) ou encore phénolique (représentés par exemple en bleu Figure 1B.E1.1).

Dans les eaux naturelles, la MOD contient de nombreux composés complexes, de tailles moléculaires et de structures chimiques différentes comprenant certaines substances de petite taille moléculaire comme les acides aminés et les monosaccharides, ainsi que des macromolécules telles que les enzymes, les sucres aminés, les polyphénols (Fu et al., 2020 ; Li et al., 2024 ; Zhang et al., 2024).

La MOD est impliquée dans de nombreux processus biogéochimiques, et la taille de ses molécules affecte beaucoup ces processus. La taille des molécules est ainsi souvent utilisée comme critère de fractionnement de la MOD classifiée alors en fractions de poids moléculaire élevé (>1000 Dalton) ou faible (<1000 Dalton). La première a une stabilité biologique plus élevée que la seconde, ce qui signifie que la MOD à faible poids moléculaire est plus sensible à la biodégradation que la MOD à poids moléculaire élevé. La MOD fraîchement produite dans le milieu est généralement constituée de molécules de petites tailles. Ces composés de faible poids moléculaire vont soit être rapidement utilisés par les organismes vivants, soit évoluer en se recombinant et transformant dans le temps par polymérisation conduisant, pour la MOD plus ancienne, à des molécules plus complexes de grande taille et aromatiques (nombreux cycles aromatiques). Bien que considérée comme plus réfractaire, la MOD de haut poids moléculaire est également susceptible de libérer des composés de faible poids moléculaire par photodégradation (Bowen et al., 2020). Il a d'autre part été montré que la MOD est aussi constituée d'agrégats de composés de petite taille qui renforcent la stabilité structurelle des molécules grâce à leur effet **hydrophobe** et aux liaisons hydrogène (Sutton et Sposito, 2005; Sun et al., 2022) et leur confèrent des caractéristiques macromoléculaires (Piccolo, 2002; Piccolo et al., 2002). Ces agrégats moléculaires hétérogènes augmentent la taille et la complexité de la MOD et diminuent sa biodégradabilité.

Plus l'aromaticité, correspondant au nombre de cycles aromatiques (par exemple en vert Figure 1A.E1.1), et le nombre d'insaturations (doubles liaisons représentées par exemple Figure 1D.E.1.1) présents dans les molécules seront élevés, plus la MOD sera dite aromatique et aura la capacité d'absorber les rayonnements UV-Visible, colorant l'eau d'une couleur jaune-brun (semblable à celle du thé), et de réémettre un signal de fluorescence, permettant l'utilisation des techniques de spectroscopie optique pour sa caractérisation.

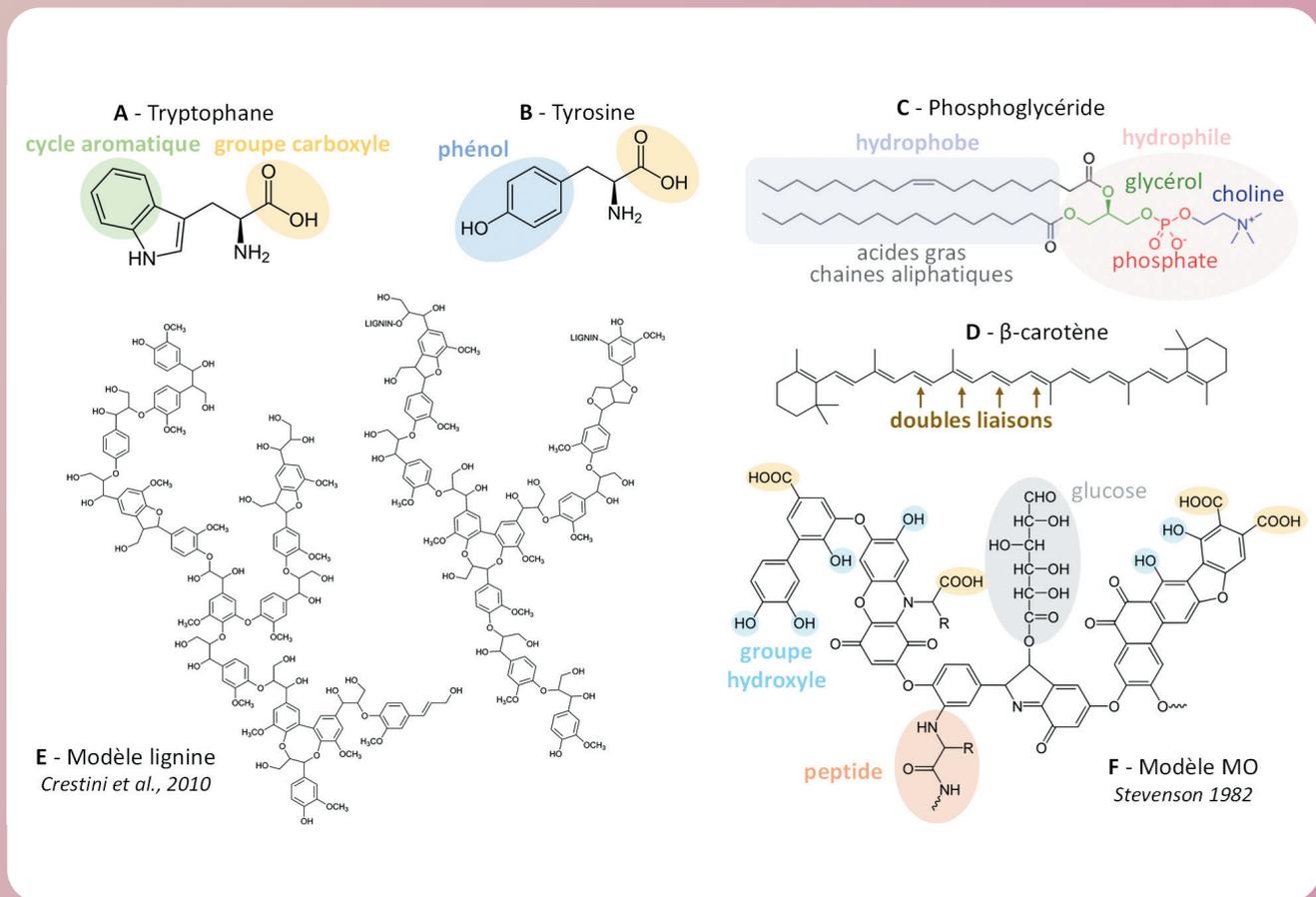


Figure 1.E1.1. Exemples de structure chimique de quelques composés organiques. A) acide aminé Tryptophane ; B) acide aminé Tyrosine ; C) Phosphoglycéride ; D) β-carotène ; E) modèle de lignine (Crestini et al., 2010) ; F) modèle de MO (Stevenson, 1982).

Le terme « matière organique (MO) » est utilisé de manière générique pour désigner l'ensemble de cette matière organique ou lorsque la composition de l'échantillon n'a pas été suffisamment caractérisée pour être nommée par des composés ou des classes de composés spécifiques. Bien que des sources anthropiques (agricoles, industrielles ou domestiques) existent, la MO est majoritairement d'origine naturelle et le terme « matière organique » est employé pour l'ensemble des composés organiques à l'exception des familles spécifiques de contaminants organiques (HAP, PCB, pesticides, PFAS...).

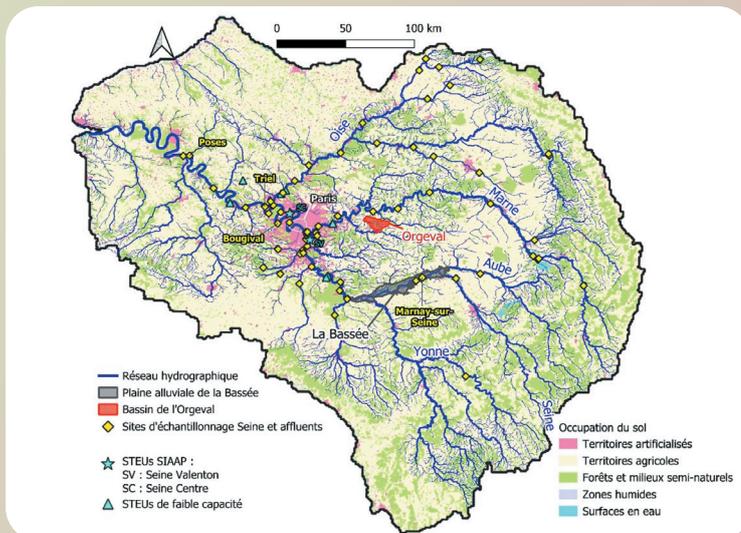
Dans les systèmes aquatiques, la MOD est définie comme la fraction traversant le filtre utilisé (historiquement de porosité 0,45 µm) pour retenir la phase particulaire. Différentes tailles de pores (variant de 0,1 à 1 µm) peuvent être utilisées en fonction des disciplines. Dès lors que l'on s'intéresse à la quantification du COD ou à la caractérisation de la MOD, les filtres en fibre de verre de porosité 0,70 µm, préalablement pyrolysés à 450 °C, sont recommandés afin d'éviter toute contamination des échantillons. La MOD est ainsi composée des molécules réellement dissoutes et, majoritairement, des colloïdes (taille de 1 nm à 1 µm).



### Encart 1.2 : Les sites ateliers du PIREN-Seine

Les sites ateliers de référence pour l'étude de la matière organique ont été ceux de la plaine alluviale de la Bassée, le bassin agricole de l'Orgeval, ainsi que l'axe fluvial de la Seine et ses affluents (Figure 1.E1.2).

Figure 1.E1.2. Bassin de la Seine et sites d'échantillonnage pour les études sur la matière organique : plaine alluviale de la Bassée (en gris), bassin de l'Orgeval (en rouge), axe fluvial de la Seine et affluents (en jaune) et stations de traitement des eaux usées (en bleu clair). Le réseau hydrographique est représenté par des courbes en bleu foncé, avec une épaisseur proportionnelle à l'ordre de Strahler.



### 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 (Figures Figure 1.E1.2 et Figure 2.E1.2). Elle s'étend sur une longueur de 60 km et une largeur de 8 km environ, pour une surface de 320 km<sup>2</sup>. Du point de vue géologique, la plaine alluviale repose sur l'aquifère de 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 excréteurs 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).

Un réseau de stations MOLONARI (MONitoring LOCAL des échanges NAppe-Rivière) a été installé 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 (Figure 3.E1.2), tous équipés de capteurs pour mesurer en continu la pression et la température dans les eaux de surface (rivière, gravière ou bras mort), dans la nappe alluviale et, pour certains sites, également dans la nappe de la craie sous-jacente (Baratelli et al., 2021).



Figure 2.E1.2 La Bassée : un secteur de la plaine alluviale de la Seine, riche en zones humides, en gravières et en terres agricoles.

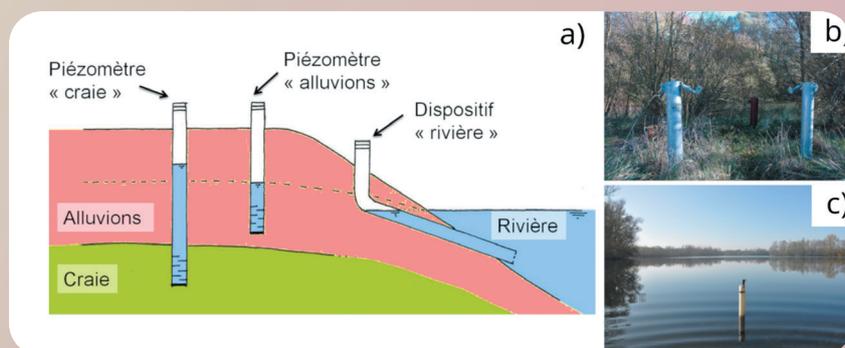


Figure 3.E1.2 Schéma d'une station MOLONARI (a). Une station sur la Seine (b). Le dispositif de mesure dans une gravière (c).

## Le bassin de l'Orgeval

Le bassin versant de l'Orgeval (Figures 1.E1.2 et 4.E1.2) est situé à 70 km à l'est de Paris et a une surface de 104 km<sup>2</sup> (Garnier et al., 2014; Mouhri et al., 2013). Le système aquifère du bassin de l'Orgeval est composé de deux unités géologiques principales : l'aquifère du calcaire de Brie et l'aquifère du calcaire de Champigny, plus profond. L'utilisation des sols est essentiellement agricole (82 %), dominée par les cultures céréalières. Le reste de la surface est couvert par des forêts (17 %) et des zones urbaines ou des routes (1 % de la surface). Le bassin versant de l'Orgeval est représentatif de l'amont de l'hydrosystème Seine, caractérisé par une couverture agricole importante. Il est également représentatif d'un système aquifère multicouche qui échange de l'eau et des nutriments avec un réseau fluvial dans des conditions climatiques tempérées. Le bassin versant de l'Orgeval est un observatoire des zones critiques qui fait partie de l'infrastructure de recherche française OZCAR (Floury et al., 2019; Gaillardet et al., 2018). C'est un observatoire expérimental à long terme et un site de recherche depuis 60 ans (<https://gisoracle.inrae.fr/>). Ce site est instrumenté depuis des décennies avec des stations de suivi d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques. Des stations MOLONARI ont été installées pour mesurer la pression et la température dans les rivières et dans les aquifères sous-jacents afin de comprendre les interactions entre les eaux souterraines et les eaux de surface.



Figure 4.E1.2 Le bassin de l'Orgeval : une zone essentiellement agricole avec de petits cours d'eau.

## L'axe fluvial de la Seine et ses affluents

La matière organique dans le réseau hydrographique de la Seine a été étudiée sur plusieurs sites situés le long des axes fluviaux de la Seine, de certains de ses principaux affluents (la Marne, l'Oise, l'Orge), ainsi que de quelques affluents mineurs (Figure 1.E1.2). Ces sites d'échantillonnage sont représentatifs des différents niveaux d'urbanisation et de pression anthropique sur l'environnement. Les échantillons collectés sont de deux types : les échantillons d'eau de rivière et les rejets des stations de traitement des eaux usées. Les sites d'échantillonnage principaux le long de l'axe Seine sont : Marnay-sur-Seine, Bougival, Triel et Poses (Figure 5.E1.2). 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 de Poses est situé à l'entrée de l'estuaire de la Seine, dans une zone à dominante agricole. D'autres sites ont été étudiés le long de la Seine, de la Marne, de l'Oise, de l'Orge et de quelques affluents mineurs lors de campagnes spécifiques. Certains de ces sites appartiennent au réseau MeSeine du SIAAP (le service public d'assainissement de la région du Grand Paris). Les STEU dont les eaux traitées ont été analysées sont de différentes capacités : deux STEU de grande capacité, gérées par le SIAAP (Seine centre, Seine Valenton) et sept STEU de relativement faible capacité (Boissette, Dammaries, Saint-Thibault, Butry, Auvers, Magny-en-Vexin, Rosny).



Figure 5.E1.2. Sites le long de l'axe Seine. De gauche à droite : Marnay-sur-Seine, Triel-sur-Seine, Poses.



### 3. Le carbone organique dissous dans le bassin de la Seine

#### Le carbone organique dissous et sa fraction biodégradable

La concentration en COD dans les eaux du bassin de la Seine est variable selon le site, la période de mesure et le type d'eau échantillonnée (Figure 1.1). Les rejets des STEU présentent une teneur en COD plus élevée (6,8 mgC/L en médiane) que celle des eaux naturelles (2,9 mgC/L en médiane). Les teneurs sont dans l'ensemble plus élevées pour les STEU de petite capacité que pour celles de grande capacité. Parmi les eaux naturelles, les eaux de surface sont généralement plus riches en COD que les eaux souterraines. Cela est particulièrement évident dans la plaine alluviale de la Bassée, où les concentrations médianes en COD sont de 1,4 mgC/L dans les aquifères et

de 2,6 mgC/L dans les échantillons provenant des rivières et des bras morts. Les nombreuses gravières présentes dans la Bassée sont très riches en COD (5 mgC/L en médiane) en raison de l'activité de production primaire qui est source de matière organique. Dans le bassin versant de l'Orgeval, les concentrations en COD sont plus similaires entre eaux souterraines et eaux de surface (2,1 mgC/L et 2,6 mgC/L, respectivement, en médiane). En effet, l'Orgeval est une région essentiellement agricole avec peu de zones humides et les eaux de surface sont représentées par des rus avec peu de production primaire. Les échantillons collectés dans la Seine et dans ses affluents présentent une grande variabilité des concentrations en COD, due à la fois à la diversité des conditions hydrologiques de prélèvement et à l'hétérogénéité de ces échantillons, allant des petits cours d'eau aux rivières à fort débit. Les teneurs en COD dans les rivières se situent généralement entre 1 et 7 mgC/L, avec une valeur médiane de 3,3 mgC/L (Figure 1.1).

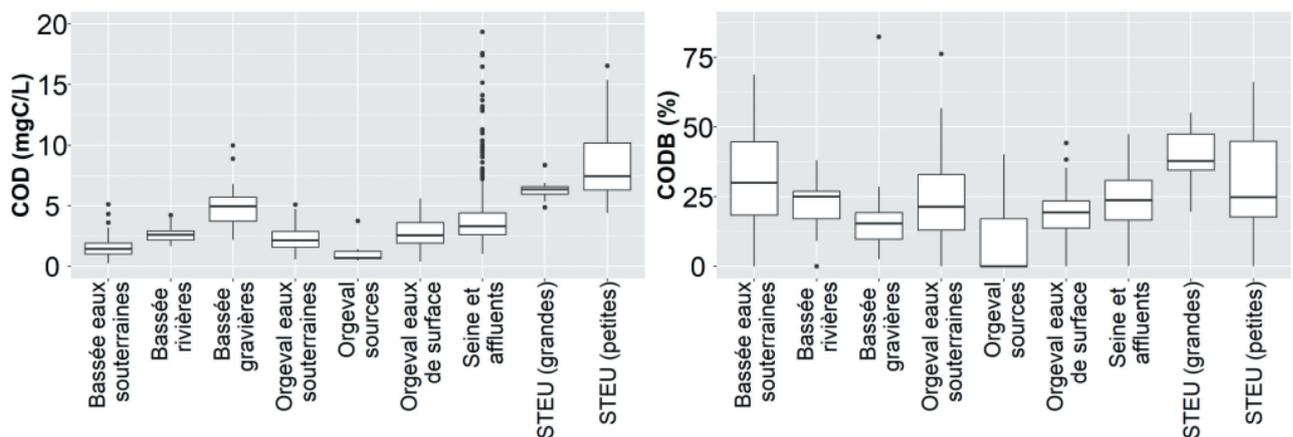


Figure 1.1. Concentrations en COD et des fractions biodégradables CODB pour les différents sites et types d'eau.

	COD (mgC/L)	CODB (mgC/L)	CODB/COD (%)
Bassée : eaux souterraines	1,4	0,5	30
Bassée : rivières	2,6	0,6	25
Bassée : gravières	5,0	0,8	15
Orgeval : eaux souterraines	2,1	0,5	21
Orgeval : sources	0,7	0	0
Orgeval : eaux de surface	2,6	0,6	19
Axe Seine et affluents	3,3	0,6	24
STEU (grande capacité)	6,3	2,4	38
STEU (petite capacité)	7,4	1,6	25

Tableau 1.2. Valeurs médianes du COD, du CODB et de la proportion de CODB (%).

La fraction biodégradable du carbone organique dissous dans les eaux du bassin est caractérisée par une forte variabilité avec des valeurs mesurées variant entre 0 et 82 % (Figure 1.1). La variabilité reste importante pour chaque type d'eau, notamment pour les STEU et les eaux souterraines de la Bassée. Cette variabilité semble donc être liée surtout aux caractéristiques des sites de mesure ainsi qu'aux conditions hydrologiques et météorologiques des campagnes. Les pourcentages en CODB sont généralement plus élevés dans les STEU de grande capacité (38 % en médiane, Tableau 1.2, Figure 1.1) que dans les STEU de petite capacité (25 % en médiane). Les eaux naturelles du bassin ont généralement des valeurs plus faibles (21 % en médiane), à l'exception des eaux souterraines de la Bassée, qui ont des valeurs plus proches de celles des STEU de grande capacité (30 % en médiane). Dans la Bassée, les pourcentages de CODB sont même plus élevés dans les eaux souterraines que dans les rivières (25 %) et les valeurs minimales sont mesurées dans les gravières (15 %). Cette configuration pourrait indiquer la présence d'une activité bactérienne importante dans les eaux de surface de la Bassée, et notamment dans les gravières, avec la dégradation d'une bonne partie de la matière organique produite. Comme pour les teneurs en COD, les fractions biodégradables entre eaux de surface et eaux souterraines du bassin de l'Orgeval sont proches (20 % environ en médiane). La matière organique des eaux de source contient généralement une fraction biodégradable plus faible que dans les autres compartiments. Dans l'axe Seine et ses affluents, les proportions de CODB varient entre 0 et 47 %, avec une médiane de 24 %.

### Une variété de matière organique dissoute aux différentes propriétés

La grande diversité des constituants de la MOD, leur complexité et leur hétérogénéité font que la caractérisation de leurs propriétés et de leur évolution spatio-temporelle dans les milieux aquatiques a toujours été un défi pour les scientifiques. La teneur en COD comme seule variable ne permet pas de rendre compte du type de MOD présent, de son rôle environnemental et des multiples transformations qu'elle peut subir dans les milieux aquatiques. Plusieurs indicateurs sont ainsi mobilisés pour caractériser plus finement la MO, tels que les indices issus des analyses spectroscopiques (Encart 1.3 : La spectroscopie optique pour la caractérisation de la matière organique dissoute) :

l'indice d'aromaticité HIX, l'indice d'activité biologique BIX, l'indice FI qui discrimine entre sources terrestres et microbiennes, l'indice SR lié à la taille de la matière organique et l'indice SUVA, associé au pourcentage d'aromaticité. À ces indicateurs, s'ajoutent les composants identifiés par l'analyse multivariée PARAFAC (Encart 1.4 : PARAFAC : un outil d'analyse des spectres de fluorescence) des spectres de fluorescence 3D, où chaque composant représente un certain type de matière organique contribuant à la fluorescence totale de l'échantillon et de l'ensemble du jeu de données.

La matière organique dissoute dans le bassin de la Seine est relativement peu aromatique et plutôt hydrophile (cf. Encart 1.1 : La matière organique). En effet, les valeurs de l'indice d'aromaticité HIX sont généralement comprises entre 3 et 10 pour tous les compartiments étudiés (Figure 1.2). Cette gamme de valeurs indique la présence d'une contribution autochtone récente significative de matière organique (Tableau 1.3). Le caractère aromatique est légèrement plus significatif dans les eaux souterraines (HIX = 6,9 en médiane) que dans les eaux de surface (HIX = 5,7 en médiane).





### Encart 1.3 : La spectroscopie optique pour la caractérisation de la matière organique dissoute

La communauté scientifique ne se contente plus, depuis de nombreuses années, de simples analyses élémentaires pour déterminer les teneurs en C, lesquelles n'apportent pas d'information quant à l'origine (naturelle ou anthropique) ou à la réactivité de la MOD, mais met en œuvre des méthodes optiques, notamment de spectroscopie UV-Visible et fluorescence (Figure 1.E1.3). Depuis plusieurs décennies, ces techniques de spectroscopie optique ont fourni des informations utiles sur les propriétés générales de la MOD et ont été largement appliquées à sa caractérisation et à l'évaluation de la qualité de l'environnement aquatique (Catalán et al., 2021; Derrien et al., 2019; Goffin et al., 2017; Huguet et al., 2009; Jaffé et al., 2014; Minor et al., 2014; Parlanti et al., 2000).

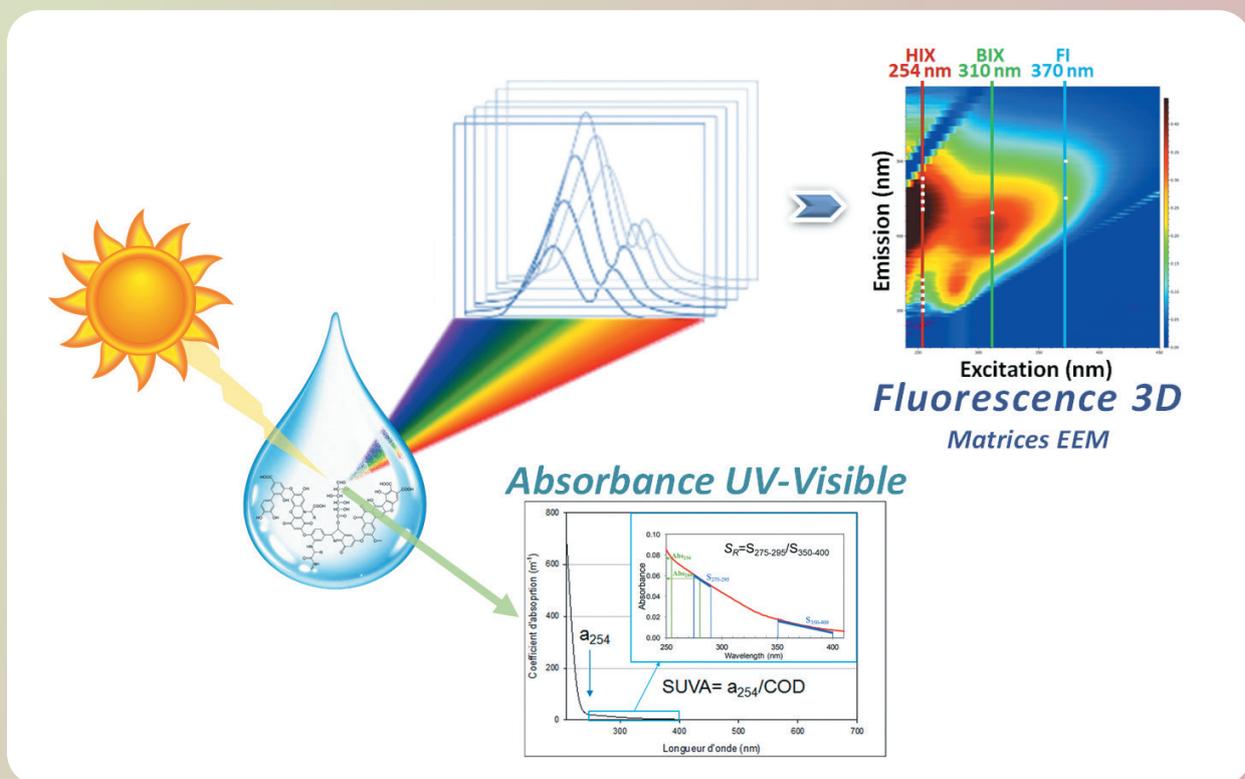


Figure 1.E1.3. La spectroscopie optique pour l'étude de la matière organique dissoute en milieu aquatique.

La spectroscopie optique, jeu de lumière et de couleurs, s'intéresse aux interactions entre la matière et la lumière, telles que, entre autres, l'absorption et l'émission de fluorescence (Figure 1.E1.3). Les **chromophores** (groupements d'atomes comportant une séquence de doubles liaisons chimiques ou de cycles benzéniques (composés aromatiques)) absorbent l'énergie lumineuse lorsqu'ils sont exposés à la lumière, ce qui peut donner aux molécules une couleur visible, complémentaire à celle absorbée. La fraction de la MOD qui absorbe à la fois dans les Ultraviolets (UV) et le visible est appelée matière organique colorée ou chromophorique. Plus précisément, les électrons dans ces molécules absorbent l'énergie et passent à un état excité (niveau d'énergie plus élevé). Cet état excité n'est pas stable, et les électrons reviennent

rapidement à leur état d'énergie initial. En retournant à cet état de base, l'énergie absorbée est réémise sous forme de lumière fluorescente à une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière absorbée (perte d'énergie). Ce décalage de longueur d'onde donne les couleurs caractéristiques de la fluorescence. La fraction de MOD colorée constituée de **fluorophores** capables de réémettre de la lumière lorsqu'ils sont excités par une source lumineuse représente la MOD fluorescente. Ces techniques de spectroscopie optique, rapides et non invasives, présentent l'avantage d'une sensibilité et d'une sélectivité très élevées et permettent une caractérisation globale des composés optiquement actifs de la MOD sans nécessiter de concentration ou d'extraction de l'échantillon (Fellman et al., 2010; Li et Hur, 2017).

**Absorbance UV-Visible de la MOD :** La spectroscopie d'absorption UV-Visible est utilisée pour la détermination rapide des propriétés générales de la MOD. 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) dont le rapport de pentes spectrales (SR) et le SUVA (Specific UV-Absorbance).

Le rapport SR est inversement corrélé à la taille de la MOD, quand l'indice SR augmente le poids moléculaire moyen diminue (Helms et al., 2008).

L'indice SUVA (Zsolnay et al., 1999) 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 3D (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; Goffin 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 renseignent 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; Musabimana et al., 2023; Parlanti et al., 2000).

Les données semi-quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité de fluorescence (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. Des indices de fluorescence (HIX, BIX et FI) sont, d'autre part, déterminés afin de caractériser les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente (Parlanti et al., 2019). L'indice d'humification HIX (Zsolnay et al., 1999) permet d'estimer le degré d'aromaticité et d'évolution de la MOD. De fortes valeurs de HIX indiquent la présence d'un matériel organique de forte aromaticité ayant subi des processus de transformation, polymérisation, polycondensation, alors que des valeurs faibles indiquent une MOD plus récente et moins aromatique (Tableau 1.3). L'indice d'activité biologique (BIX) permet d'évaluer la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu (Huguet et al., 2009), des valeurs élevées indiquant une activité biologique forte et donc une origine autochtone récente de la MOD (Tableau 1.3). L'indice FI (McKnight et al., 2001) permet de discriminer les sources microbiennes (FI  $> 1,9$ ) des végétaux supérieurs (FI  $< 1,3$ ).



Valeurs HIX	Caractéristiques de la MOD	Valeurs BIX
> 12	Fort caractère aromatique, hydrophobe — contribution terrigène importante — faible composante autochtone	<0.6
6-12	Caractère aromatique important et contribution autochtone récente intermédiaire	0.6-0.8
4-6	Faible caractère aromatique et importante contribution autochtone récente	0.8-1
<4	Origine bactérienne, biologique ou aquatique prépondérante	>1

**Tableau 1.3. Caractéristiques de la MOD associées aux gammes de valeurs des indices d'humification (HIX) et de contribution autochtone récente (BIX) (adapté de Huguet et al. (2009)).**

Les gravières de la Bassée et les STEU sont notamment caractérisées par une matière organique très faiblement aromatique (les HIX médians sont de 2,7 et 3,1, respectivement), ce qui indique que la contribution autochtone récente est particulièrement importante dans ces deux compartiments. Les échantillons collectés dans la Seine et dans ses affluents présentent une forte variabilité des valeurs de HIX, comme déjà observé pour le COD.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs de l'indice d'activité biologique BIX (Figure 1.2). En effet, les valeurs de BIX sont très élevées pour tous les sites et tous les types d'eau, ce qui révèle une forte à très forte activité biologique dans tous les compartiments (Tableau 1.3). L'activité biologique est particulièrement importante dans les rejets des STEU, notamment des STEU de petite capacité (BIX = 1,1, en médiane) ainsi que dans les eaux souterraines et dans les gravières de la Bassée (BIX = 0,9). Les eaux de surface, à l'exception des gravières, sont caractérisées par une activité biologique légèrement moins forte que les eaux souterraines. En effet, pour les échantillons prélevés dans la Seine et ses affluents, le BIX médian est de 0,7.

L'indice FI (Figure 1.2), qui discrimine entre sources terrestres et microbiennes (cf. Encart 1.3 : La spectroscopie optique pour la caractérisation de la matière organique dissoute), est proche de 1,5 pour les eaux de la Bassée et de l'Orgeval, ce qui indique que la matière organique est constituée par un mélange de composants d'origine terrestre (végétaux supérieurs) et microbienne (activité biologique). Les rejets des STEU sont caractérisés par une origine microbienne plus importante, les valeurs de FI étant plus élevées (1,7 en médiane), notamment pour les STEU de petite capacité. En revanche, dans la Seine et ses affluents, l'origine terrestre est majoritaire (FI = 1,3 en médiane).

Les valeurs de l'indice SUVA, associé au pourcentage d'aromaticité (cf. Encart 1.3 : La spectroscopie optique pour la caractérisation de la matière organique dissoute), sont plutôt faibles dans les nappes et dans les gravières et légèrement plus élevées pour les eaux de rivière, les eaux de source et les rejets des STEU. Les valeurs sont cependant généralement 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 STEU.

Les propriétés physico-chimiques de l'eau, telles que la concentration en oxygène dissous, la conductivité électrique et le pH, peuvent aussi être étudiées afin de mieux comprendre leur lien avec les propriétés de la matière organique dissoute (Figure 1.3).



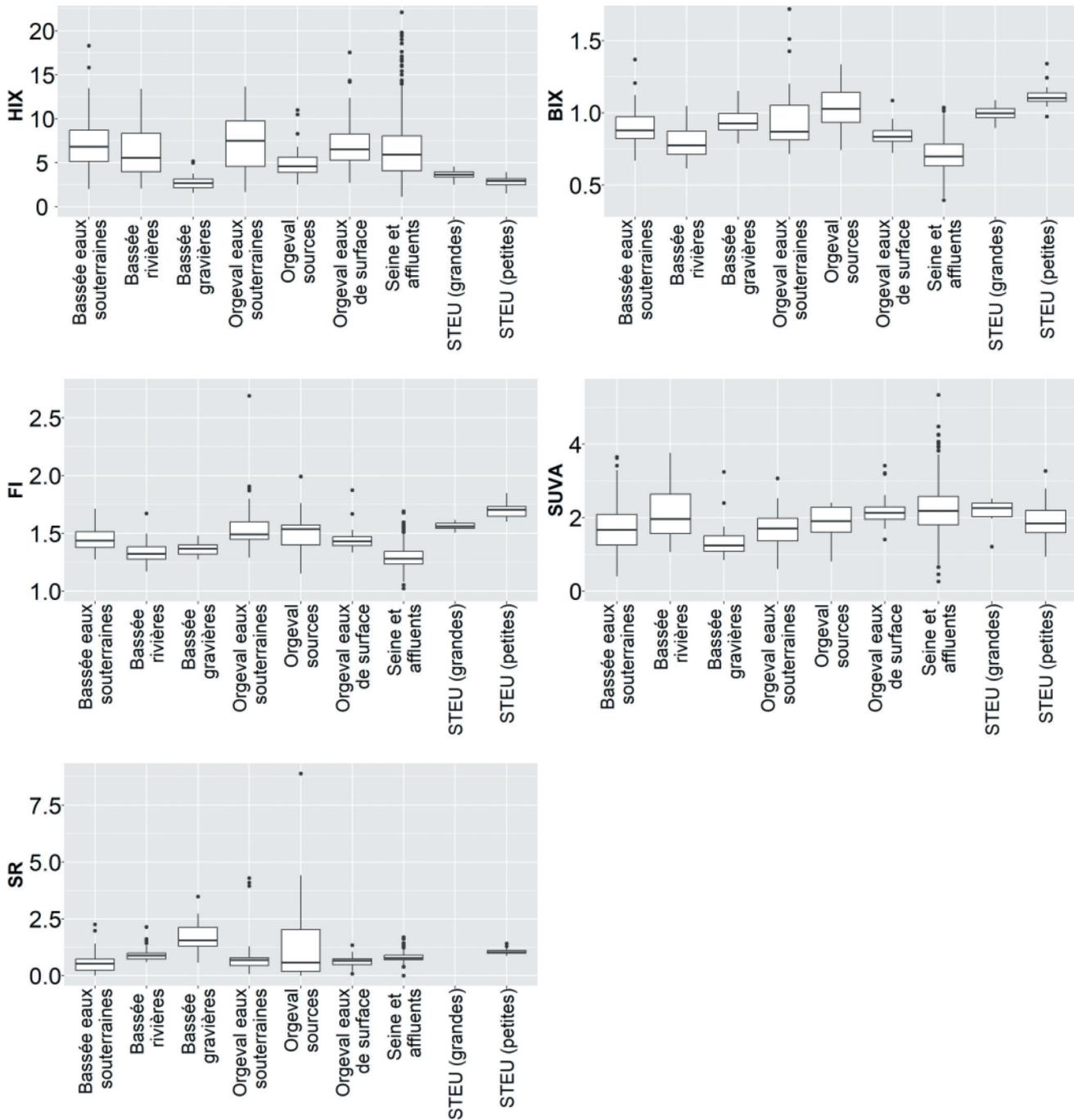


Figure 1.2. Distributions des principaux indices de qualité de la matière organique dissoute.

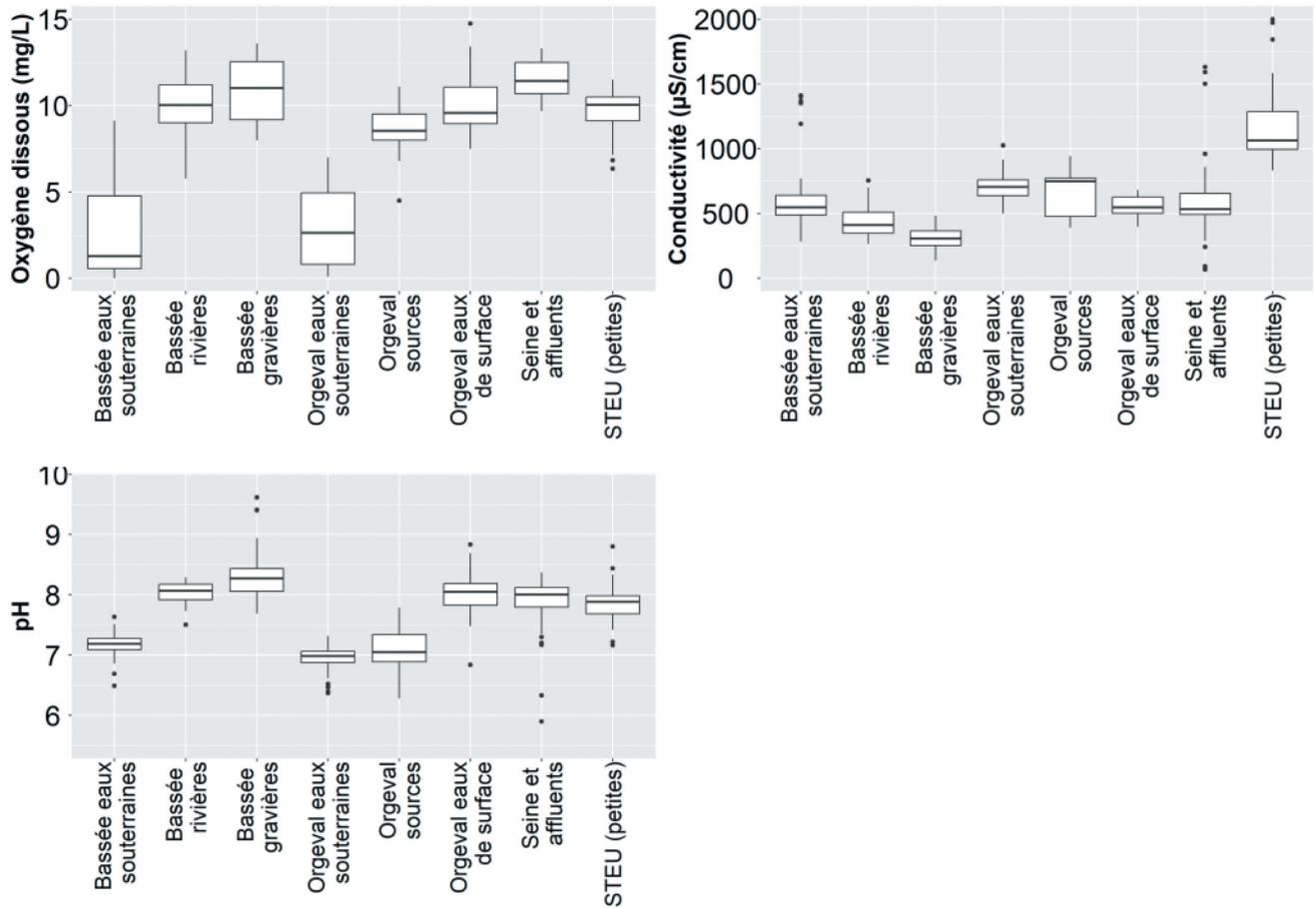


Figure 1.3. Distributions des principaux paramètres physico-chimiques pour les différents sites et types d'eau.

Les eaux de surface dans le bassin de la Seine sont bien oxygénées (autour de 10 mg/L d'oxygène dissous), 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 1.3). Les rejets des STEU présentent une conductivité médiane de 1063  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , valeur nettement plus élevée que pour les eaux naturelles (534  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en médiane). La conductivité des eaux souterraines est supérieure à celle des eaux de surface avec des valeurs médianes respectivement de 609 et de 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Le pH est proche de la neutralité dans les eaux souterraines et dans les eaux des sources, mais basique dans les eaux de surface (8 en médiane). Par ailleurs, des valeurs particulièrement fortes (jusqu'à 9,6) sont observées dans les gravières de la Bassée, en raison de l'activité photosynthétique importante, qui consomme du  $\text{CO}_2$ .

La caractérisation des propriétés de la matière organique des différents échantillons d'eau peut être approfondie à travers une analyse en composantes principales (ACP). Cette méthode permet d'étudier les relations entre les différentes variables mesurées sur les échantillons et d'identifier des groupes d'échantillons relativement homogènes du point de vue des propriétés de la matière organique. Les variables sélectionnées pour cette analyse sont les suivantes : conductivité, pH, concentration en oxygène dissous, température, COD, CODB, HIX, BIX, FI, SUVA, SR et les fluorescences relatives des quatre composants déterminés par PARAFAC (Encart 1.4 : PARAFAC : un outil d'analyse des spectres de fluorescence), exprimées en pourcentage de fluorescence de chacun des composants par rapport à la somme des intensités de fluorescence des quatre composants pour chaque échantillon. La variabilité expliquée par le premier plan est de 49 % de la variabilité totale du jeu de données (Figure 1.4).

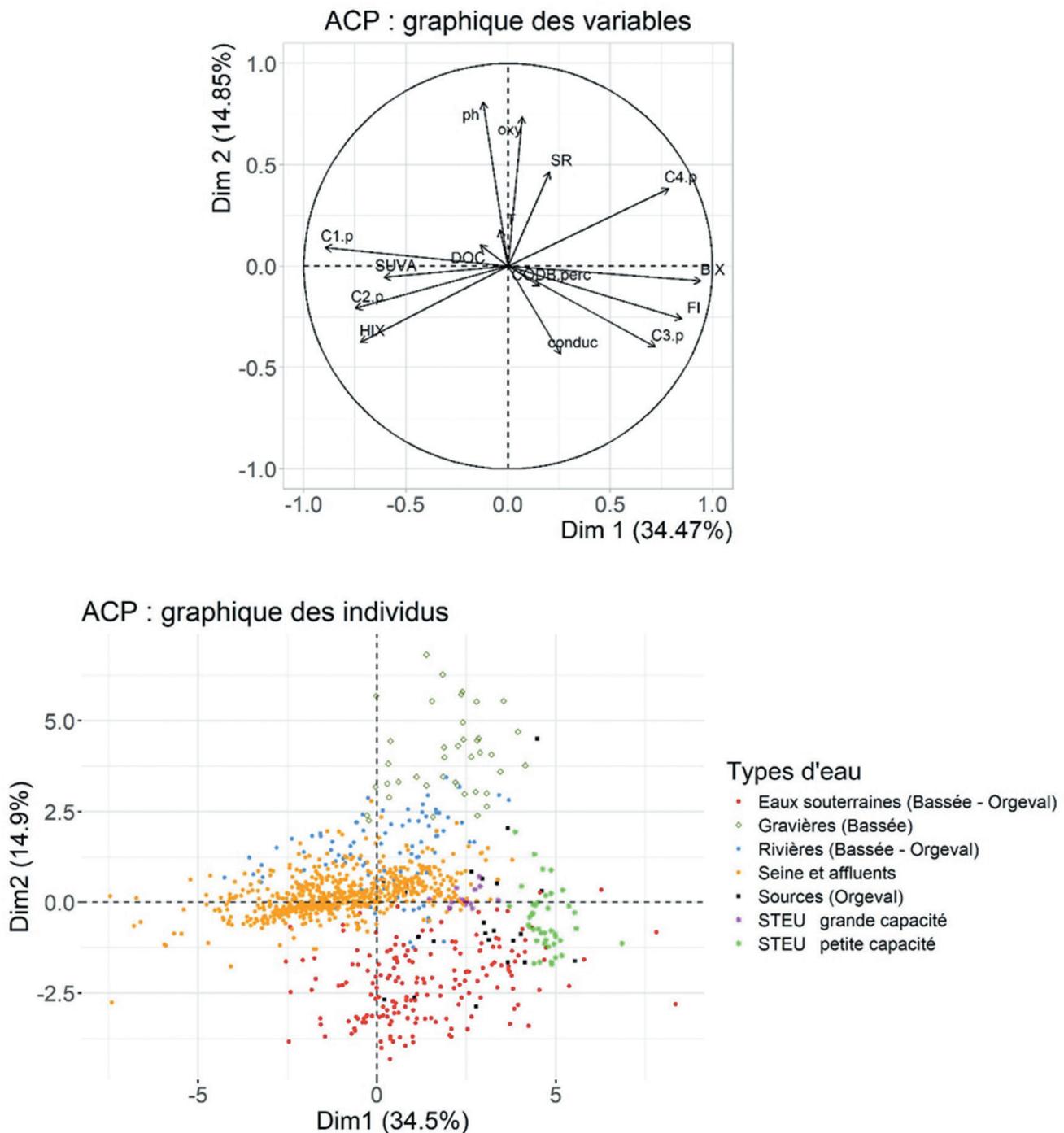


Figure 1.4. Analyse en composantes principales : graphiques des variables et graphiques des individus pour les deux premières dimensions.

Selon le graphique des variables, l'axe 1 (35 %) est principalement défini, dans le sens positif, par les indices BIX, FI et les pourcentages de fluorescence des composés C3 et C4, de type biologique, microbien/bactérien. Dans le sens négatif, l'axe 1 est plutôt défini par les indices HIX, SUVA, et les pourcentages de fluorescence des composés C1 et C2, d'origine terrestre. Cet axe semble donc être

associé à la qualité de la matière organique : dans la direction positive, la MO est autochtone, fraîchement produite, dégradable, avec une forte signature biologique et microbienne. Dans la direction négative, la MO est plus aromatique, mature, hydrophobe et d'origine terrestre. L'axe 2 (15 %) est surtout représenté, dans le sens positif, par le pH et la concentration en oxygène dissous.

## Encart 1.4 : PARAFAC : un outil d'analyse des spectres de fluorescence

Dans un spectre de fluorescence 3D, les pics des différents fluorophores se superposent et interfèrent les uns avec les autres. Afin d'extraire plus d'informations de ces spectres EEM, une méthode numérique de traitement de ces données a été développée et permet l'identification et la quantification des signaux fluorescents sous-jacents indépendants, appelés « composants » (Murphy et al., 2013). Cette approche statistique de modélisation (Figure 1.E1.4) nommée PARAFAC (PARALLEL FACTOR analysis) est devenue incontournable pour traiter les spectres EEM de la MOD en milieux naturels (Stedmon et al., 2003; Stedmon et Bro, 2008; Chen et al., 2013; Osburn et al., 2016) et peut conduire à l'identification mathématique et à la quantification de fluorophores variant de manière indépendante.

L'ensemble des spectres EEM des échantillons du bassin de la Seine ont été traités par cette analyse multivariée exécutée pour 3 à 8 composants avec des contraintes de non-négativité en utilisant la boîte à outils DOMFluor (version 1.7) pour MATLAB (R2021b) comme décrit par Stedmon et Bro (2008). 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 analyse multivariée PARAFAC a permis de déterminer et valider un modèle à quatre composants (Figure 2.E1.4.), expliquant 99,45 % de la variabilité de l'ensemble du jeu de données (1050 spectres EEM). Les composants C1, C2, C3 et C4 ainsi déterminés ont ensuite été comparés à ceux décrits dans la littérature et à ceux enregistrés dans la base de données OpenFluor (Murphy et al., 2014 b), ce qui a permis de générer des correspondances (coefficient de congruence de Tucker > 0,97 pour l'excitation et l'émission) avec les spectres précédemment rapportés de 22, 34, 22 et 28 études respectivement (à la date de septembre 2024).

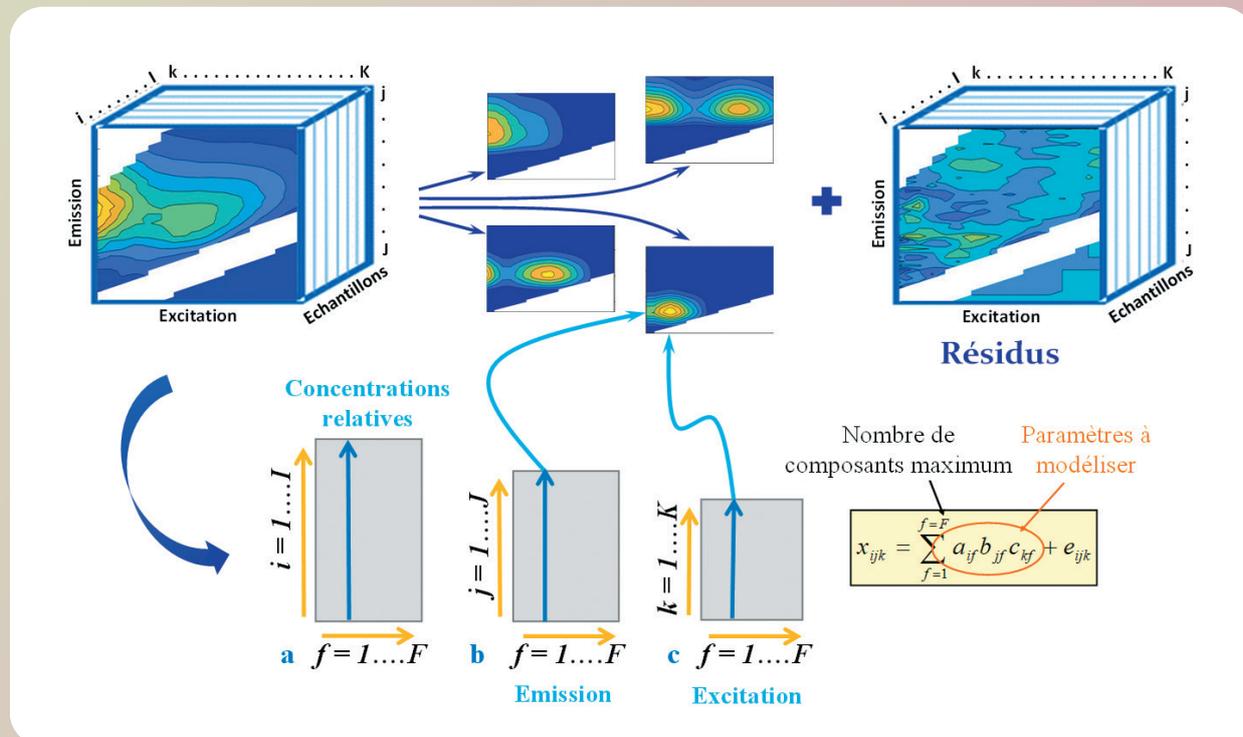


Figure 1.E1.4. Analyse multivariée PARAFAC (PARALLEL FACTORS analysis) d'un jeu de données trilineaire de dimensions I (nombre de spectres de fluorescence EEM), J (longueurs d'onde d'émission) et K (longueurs d'onde d'excitation) (Stedmon et Bro, 2008).  $x_{ijk}$  est l'intensité de fluorescence de l'échantillon i mesurée à la longueur d'onde d'émission j et à la longueur d'onde d'excitation k. Les paramètres a, b et c sont modélisés, pour chacun des Fluorophores sous-jacents, en minimisant la somme des carrés des résidus ( $e_{ijk}$ ) : a) concentration par échantillon; b) spectre d'émission; c) spectre d'excitation.  $e_{ijk}$  : résidus (bruit et autres variations non expliquées par le modèle).

Le composant C1 a fréquemment été observé dans les eaux douces, en zones forestières et agricoles (Calderó-Pascual et al., 2022 ; Marcé et al., 2021 ; Stedmon and Markager, 2005), et attribué à de la MOD d'origine terrestre, sol ou plante, produite par photo-transformation ou dégradation microbienne (DeFrancesco and Guéguen, 2021 ; Eder et al., 2022 ; Murphy et al., 2014b) (Figure 2.E1.4). Ce composant a été décrit comme correspondant à des quinones oxydées (Cory et McKnight, 2005 ; Groeneveld et al., 2020), dont une proportion plus élevée en zones urbaines a été expliquée par une accumulation possible des quinones dérivées des microbes, induite par l'activité anthropique (Chai et al., 2019).

Le composant C2 correspond à des composés d'origine terrigène couramment trouvés dans les eaux douces et généralement associés à des masses moléculaires élevées et du matériel aromatique (Dainard et al., 2015 ; Du et al., 2021 ; Murphy et al., 2014b ; Peleato et al., 2017). Il a également été attribué à des quinones réduites d'origine terrestre en zones forestières, bassins versants agricoles et zones humides (Cory et McKnight, 2005 ; Eder et al., 2022 ; Graeber et al., 2012 ; Yamashita et al., 2011) (Figure 2.E1.4).

Le troisième composant (C3) est associé à des composés d'origine majoritairement autochtone et liés à la croissance et la production microbienne ou algale (Coble, 2007 ; Meilleur et al., 2023 ; Parlanti et al., 2000 ; Stedmon et al., 2003). Il correspond aussi à un produit de dégradation et/ou re-minéralisation microbienne associé à l'activité biologique du milieu (Devresse et al., 2023 ; Sharma et al., 2017) (Figure 2.E1.4). Il a également été observé dans des effluents de stations d'épuration et donc lié à l'activité humaine (Marcé et al., 2021).

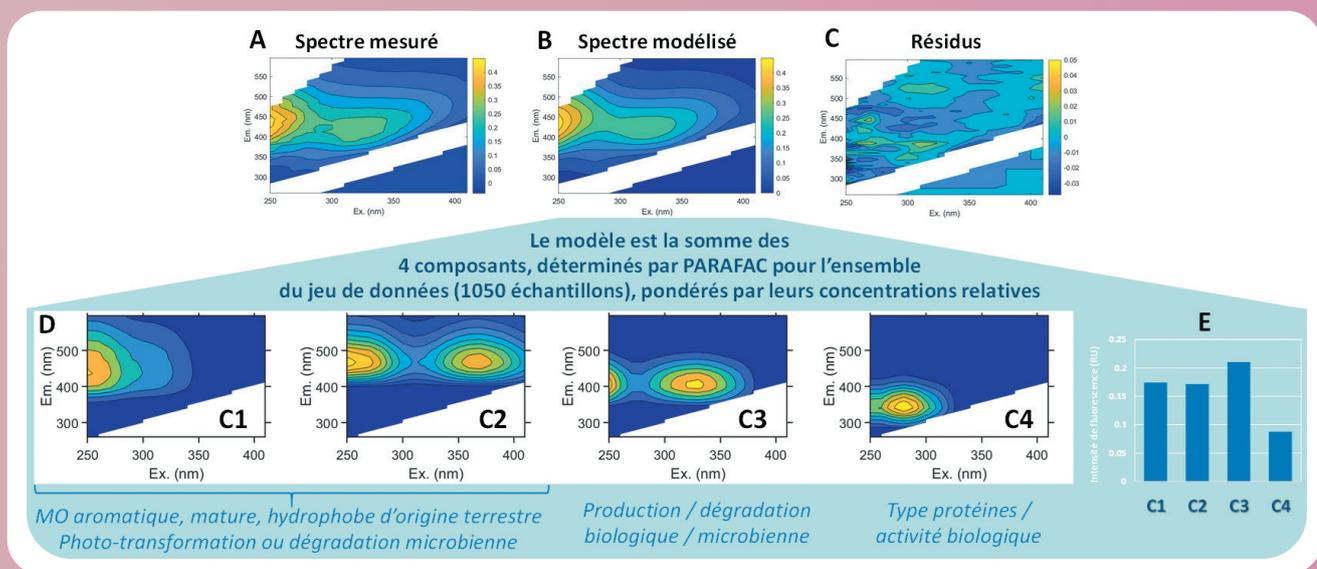


Figure 2.E1.4. Modèle à 4 composants déterminé par PARAFAC et expliquant 99,45 % de la variabilité du jeu de données (1050 échantillons) : A) spectre mesuré (échantillon de la Bassée - PZ29a (Vieille Seine - Alluvion) du 10/09/2021 pris comme exemple) ; B) spectre modélisé à partir des 4 composants ; C) résidus obtenus par soustraction des spectres modélisé et mesuré ; D) spectres des 4 composants (C1, C2, C3 et C4) ; E) concentration relative (intensité de fluorescence) de chacun des 4 composants pour l'échantillon.

Le composant C4 correspond à du matériel de type protéique. Il est associé à l'activité biologique dans le milieu et est décrit comme un élément majeur de la dégradation de la MOD (Devresse et al., 2023 ; Murphy et al., 2008 ; Parlanti et al., 2000 ; Walker et al., 2013), mais est aussi issu de sources anthropiques comme des effluents de stations d'épuration (Lee et al., 2023 ; Marcé et al., 2021) (Figure 2.E1.4). Il a également été proposé comme traceur de la biodisponibilité de la MOD (Moona et al., 2021).



Dans le sens négatif, l'axe 2 est principalement défini par la conductivité. La variabilité des données est principalement liée au type de MO et aux paramètres environnementaux (pH, conductivité, oxygène dissous, température), plutôt qu'à la quantité de COD.

Les échantillons des STEU se trouvent à droite dans le premier plan du graphique des individus (Figure 1.4). Ils sont regroupés en deux groupes distincts selon leur provenance des rejets des STEU de petite ou grande capacité : (i) les échantillons des STEU de petite capacité sont caractérisés par une forte activité biologique, une matière organique biodégradable et d'origine microbienne, représentée par les composants caractéristiques de sources microbiennes et/ou bactériennes C3 et C4 et des valeurs élevées de conductivité ; (ii) les échantillons des STEU de grande capacité ont des propriétés plus proches de certains échantillons de la Seine et de ses affluents, l'origine microbienne de la MO et l'activité biologique apparaissant en effet moins fortes que pour les petites STEU. En ce qui concerne les eaux naturelles, chacune présente des caractéristiques propres : (i) les eaux des gravières sont bien oxygénées, avec des valeurs de pH plutôt basiques et une matière organique représentée surtout par les composés de type protéique caractéristiques d'une activité biologique (C4) ; (ii) les eaux souterraines sont caractérisées par des conductivités élevées, une activité biologique assez importante et une matière organique représentée principalement par le composé C3, de type biologique/microbien ; (iii) les échantillons de la Seine et de ses affluents présentent une matière organique plutôt aromatique et d'origine terrestre (composés C1 et C2). Cependant, le nuage des observations est assez dispersé, ce qui indique que les propriétés de ces échantillons sont très variables selon le site et la période de mesure ; en effet, des échantillons moins aromatiques et avec plus d'activité biologique ont été également observés.

### **Les trois sous-bassins Seine, Marne et Oise : variabilité des propriétés de la matière organique**

La variabilité spatio-temporelle des caractéristiques de la MO a été évaluée d'un point de vue quantitatif et qualitatif lors de la phase 6 du programme PIREN-Seine. Des échantillons d'eau de surface ont été prélevés lors de campagnes synchrones dans 23 et 39 sites à l'étiage ((respectivement en novembre 2011 et en

septembre 2012)) et 40 sites en crue (février 2013), dans la Seine, l'Oise, la Marne et son principal affluent, le Grand Morin, en amont de l'agglomération parisienne, ainsi que dans la Seine en aval de l'agglomération parisienne et en aval du plus grand point de rejet d'eaux usées par les effluents de la STEU Seine aval à Achères (Varrault et al., 2016 ; Figure 1.5).

Un suivi mensuel a par ailleurs été réalisé sur une période d'un an, en amont et en aval de l'agglomération parisienne, afin d'étudier l'impact des rejets urbains sur la quantité et la qualité de la MOD de la Seine. Neuf campagnes d'échantillonnage ont ainsi été réalisées d'octobre 2010 à septembre 2011. Huit autres campagnes d'échantillonnage ont été menées en période d'étiage entre 2011 et 2014 et lors de la crue de février 2013 afin de déterminer les profils longitudinaux des concentrations en COP, COD et CODB.

Les concentrations en COD n'ont pas montré de différences significatives pour les trois campagnes synchrones entre les sous-bassins de la Seine, de la Marne et de l'Oise, que ce soit en basses ou en hautes eaux (environ 3 mgC/L), avec cependant des valeurs légèrement plus élevées observées pour le sous-bassin de l'Oise. Pour la basse Seine, les concentrations en COD étaient plus élevées en aval de Paris, avec une augmentation plus marquée en basses eaux entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. De fortes variations de la fraction biodégradable ont logiquement été observées (28 % en basses eaux — en période d'activité biologique — contre 6 % en hautes eaux — en période de dilution par les débits). La rivière Oise s'est par ailleurs clairement différenciée par sa teneur plus élevée en COP dans les matières en suspension lors de la crue de février 2013, bien plus forte que les valeurs obtenues pour les autres sous-bassins.

L'augmentation des teneurs en COD observée d'amont en aval de la zone de l'agglomération parisienne pour les campagnes mensuelles était plus importante en période d'étiage du fait d'une plus faible dilution des effluents de STEU par le débit de la rivière. Cette augmentation était particulièrement forte pour la fraction la plus hydrophile de la MOD, en cohérence avec la distribution du COD dans les effluents de STEU. L'étude des propriétés optiques de la MOD a permis de déterminer une signature biologique/microbienne plus élevée pour les échantillons prélevés en aval de Paris, traduisant l'impact des rejets urbains sur ces caractéristiques.

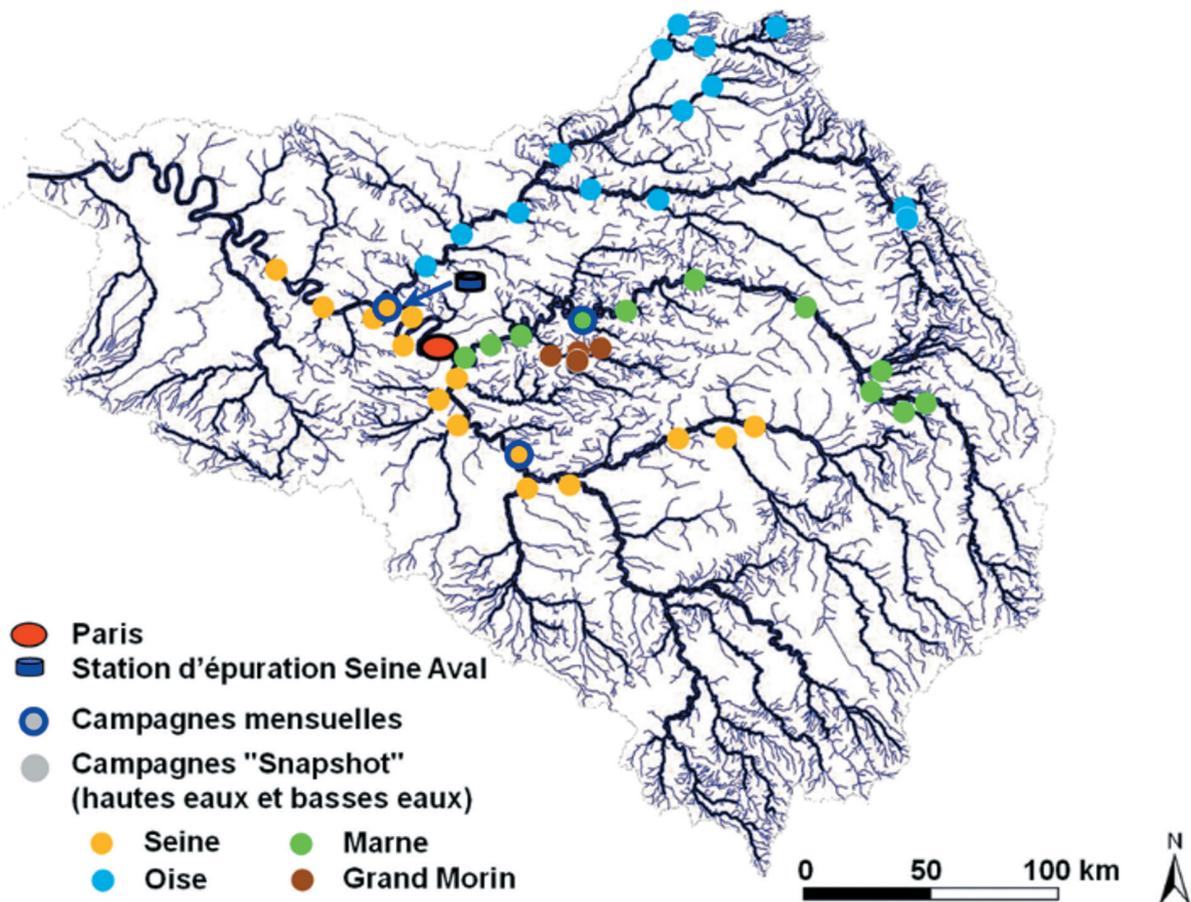


Figure 1.5. Localisation des différents sites de prélèvements d'eau de surface lors de la phase 6 du programme PIREN-Seine. Cercles pleins : campagnes « Snapshot » — échantillonnage en périodes d'étiage (novembre 2011 et septembre 2012) et de crue (février 2013) de la Seine et de ses principaux affluents, l'Oise, la Marne et le Grand-Morin. Cercles bleus ouverts : campagnes mensuelles en amont et en aval de l'agglomération parisienne (9 campagnes entre octobre 2010 et septembre 2011 ainsi que 8 campagnes en étiage entre 2011 et 2014 et lors de la crue de 2013).

Les échantillons collectés dans les sous-bassins de la Seine et de la Marne en périodes d'étiage (2011 et 2012) étaient caractérisés par la contribution de constituants issus de l'activité biologique autochtone, à la différence des échantillons de la période de crue présentant une MOD mature, hydrophobe et d'origine terrestre. Cependant, l'Oise s'est encore distinguée des autres sous-bassins par une forte signature terrestre y compris en période d'étiage. Au final, en situation hydrologique de hautes eaux, des propriétés optiques similaires ont été observées pour tous les échantillons, quel que soit le sous-bassin considéré, démontrant une source prédominante de MOD terrigène dans l'ensemble du bassin versant en période de crue.

## 4. Conclusion

La quantité et les propriétés de la MO dans les eaux du bassin de la Seine sont très variables selon le site, la période de mesure et le type d'eau échantillonnée. Les teneurs en COD sont plus élevées dans les rejets des stations de traitement des eaux usées (cf. STEU de l'agglomération parisienne : Chapitre 2) que dans les eaux naturelles. Parmi ces dernières, les eaux souterraines sont généralement moins riches en COD que les eaux de surface. Les nombreuses gravières présentes dans la plaine alluviale de la Bassée sont particulièrement riches en COD en raison de l'activité de production primaire, source de matière organique.



De même, la fraction biodégradable du carbone organique dissous semble plus élevée dans les STEU (cf. Chapitre 2) et dans les eaux souterraines de la Bassée, bien que la variabilité spatio-temporelle soit importante.

La matière organique dissoute dans les eaux du bassin est généralement peu aromatique, plutôt hydrophile, caractéristique d'une forte activité biologique. Cette activité biologique est particulièrement significative dans les rejets des STEU, dans les sources du bassin de l'Orgeval, ainsi que dans les eaux souterraines et dans les gravières de la Bassée. L'activité biologique est légèrement plus importante dans les eaux souterraines que dans les rivières, peut-être en raison d'une activité biologique en conditions sub-oxiques permettant à la fois une respiration aérobie et la dénitrification.

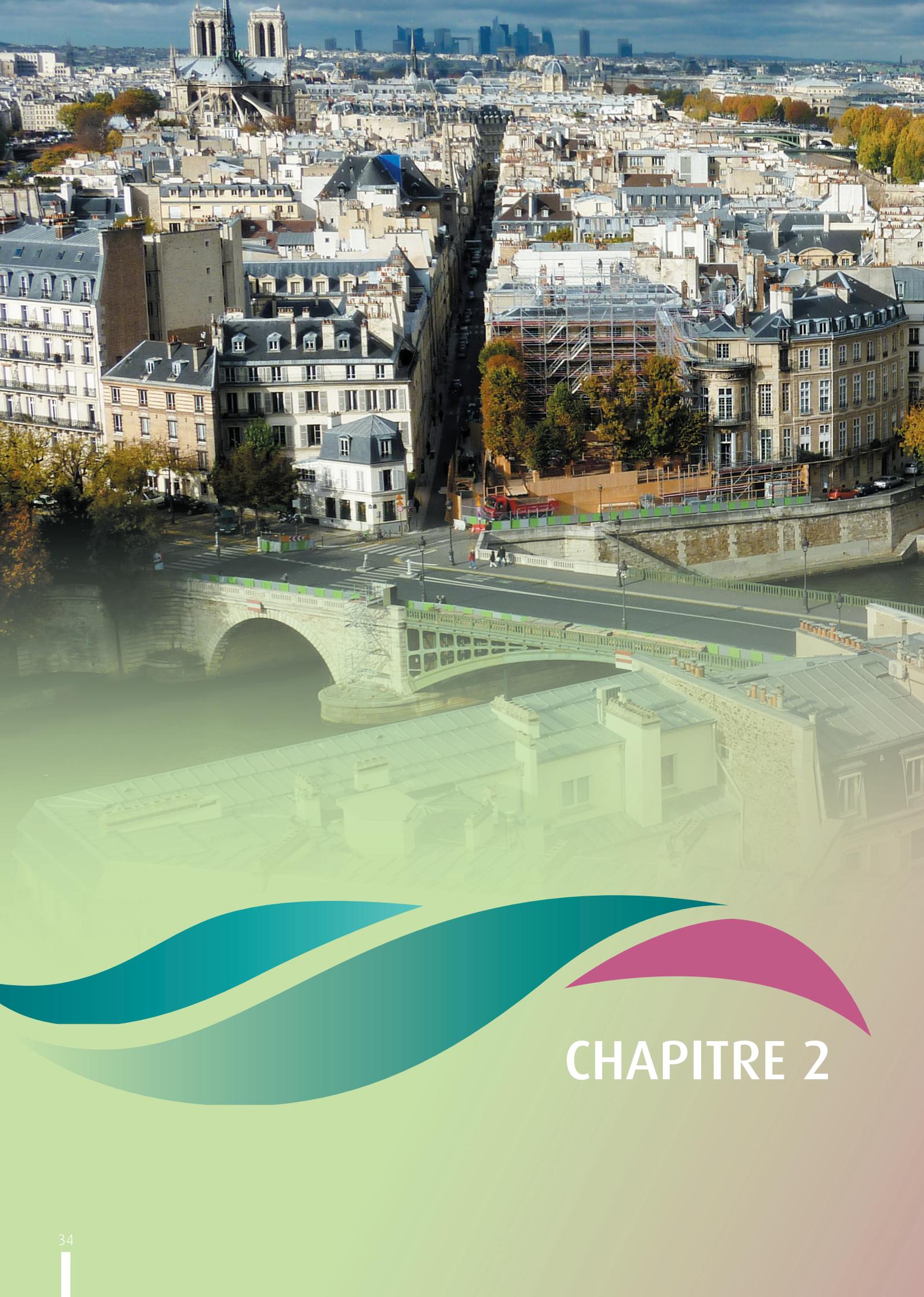
Les variations qualitatives et quantitatives de la MOD ont pu être mises en relation avec les conditions hydrologiques (crue, étiage) et la localisation géographique des prélèvements. Les résultats obtenus montrent une plus grande contribution de constituants d'origine terrigène

en période de hautes eaux, en particulier pour l'Oise. Les différences de propriétés de la MOD les plus importantes entre les trois sous-bassins fluviaux ont été observées en périodes d'étiage avec une proportion de MOD d'origine terrestre significativement plus faible et une contribution relative plus élevée de matériel produit par l'activité biologique/microbienne ; ceci indique une production récente de MOD autochtone et/ou une contribution de composés provenant d'effluents de STEU, en particulier dans la Seine en aval de Paris.

Ces travaux montrent aussi, que même avec l'amélioration très significative du traitement des eaux usées au cours des dernières années, les effluents de l'agglomération parisienne restent une source de MOD importante pour la Seine, qui influence tant la quantité que la qualité de la MOD en aval de l'agglomération parisienne (Varrault et al., 2016, 2020). Le chapitre 2 se concentre donc sur les secteurs urbanisés des exutoires des principaux tributaires de la Seine et de la Basse Seine, fortement influencée par les effluents urbains.







## CHAPITRE 2



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



## 1. Introduction : la matière organique influencée par les rejets urbains

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été menés au sein des programmes de recherche Piren-Seine et MeSeine Innovation. Dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine, comme la Seine à l'aval de l'agglomération parisienne, les rejets urbains et en particulier les rejets de STEU augmentent l'activité bactérienne hétérotrophe et les taux de respiration de l'écosystème (Seidl et al., 1998; Ruggiero et al., 2006; Izagirre et al., 2008; Tank et al., 2010; Bernot et al., 2010; Landa et al., 2013; Garnier et al., 2020). Cela peut conduire à la désoxygénation de la colonne d'eau et donc 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; Diamond et al., 2023). En outre, le carbone organique dissous biodégradable (CODB), en tant que substrat pour la respiration bactérienne, est d'un intérêt majeur pour l'estimation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ) dans les rivières et l'émission de  $\text{CO}_2$  en tant que gaz à effet de serre (GES) (Vilmin et al., 2016; Marescaux et al., 2018; 2020). Quelle que soit sa source, la matière organique (MO), notamment sa fraction rapidement biodégradable, joue un rôle central sur la nature du métabolisme (hétérotrophe ou autotrophe) des cours d'eau. Le CODB est une variable essentielle pour modéliser l'activité bactérienne (Garnier et al., 1992; Servais et al., 1995) et donc pour comprendre le fonctionnement des écosystèmes aquatiques et le flux de carbone biodégradable des rivières vers les zones côtières (Wiegner et al., 2009).

En période de basses eaux, en raison de la faible dilution, les flux de matière organique biodégradable via les différents types de rejets urbains peuvent dépasser les flux naturels (Matar, 2012) et jouer un rôle majeur sur la dégradation de la qualité de l'eau et sur le métabolisme (Flipo et al., 2021). La Seine est hétérotrophe en aval des principaux rejets urbains pendant la période d'étiage (Garnier et Billen, 2007; Vilmin et al. 2016; Wang et al., 2022) et constitue donc une source nette de carbone pour l'atmosphère.

Le CODB peut être divisé en fractions rapidement (R) et lentement (L) biodégradables (CODRB et CODLB) qui sont des données d'entrée importantes des modèles de qualité de l'eau puisque la consommation des bactéries se produit d'abord par la dégradation du CODRB, la dégradation du CODLB nécessitant l'apparition d'une activité exoenzymatique (Billen, 1991). Le modèle RIVE du PIREN-Seine (Encart 3.1 : RIVE, le cœur de calcul biogéochimique des modèles du PIREN Seine, cf. chapitre 3), inclus dans le modèle ProSE-PA (Encart 4.1 : ProSe-PA, cf. chapitre 4) dédié précisément à l'axe Seine et les exutoires de grands tributaires, emploie ce fractionnement du CODB (Billen et al., 1994; Flipo et al., 2007).

D'après Wang et al. (2022), parmi les paramètres qui contrôlent la concentration en oxygène dissous, les incertitudes liées à la paramétrisation de la cinétique de dégradation de la MO et de sa biodégradabilité aux limites du système (rivières tributaires, stations d'épuration et déversoirs d'orage) pourraient jouer un rôle majeur dans les écarts observés pendant les périodes de faible débit. Des travaux récents ont confirmé cette hypothèse en montrant que les incertitudes liées aux concentrations en CODB dans les rivières tributaires et dans les différents types de rejets urbains pouvaient être une cause de la surestimation des concentrations en oxygène dissous en période de faibles débits (Hasanyar, 2023). L'impact des rejets de temps de pluie est particulièrement important en période transitoire de temps de pluie dans la mesure où ces rejets durent généralement moins de 10 heures et génèrent des flux importants de CODB vers les milieux aquatiques qui vont induire une chute rapide des concentrations en oxygène dissous tout en stimulant l'activité bactérienne (Wang al., 2022). Il est donc important d'estimer les flux de CODB et de CODRB entrants en Seine via les différents types de rejets urbains, si possible à l'aide de mesures à haute fréquence.



## 2. Les sources de carbone organique dissous biodégradable dans les rivières sous forte pression urbaine

Les différentes sources de matière organique dissoute (MOD), aux exutoires des tributaires majeurs de la Seine, à l'aval de l'agglomération parisienne, les effluents traités des stations de traitement des eaux usées (STEU), les rejets urbains de temps de pluie en réseau unitaire et les rejets des réseaux d'eaux pluviales en réseau séparatif par temps sec (mauvais branchements) ont été caractérisées en termes de biodégradabilité du carbone organique (Encart 2.1 : Les échantillons prélevés pour la caractérisation de la biodégradabilité du carbone organique dissous en rivière et Encart 2.2 : Caractérisation de la biodégradabilité du carbone organique).

Il s'agit des rejets traités des STEU gérées par le SIAAP, service public de l'assainissement francilien, des 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 et de l'Oise à Méry-sur-Oise. En outre, nous avons également caractérisé la MO provenant des rejets pluviaux en réseau séparatif par temps sec, c'est-à-dire des eaux usées domestiques présentes dans le réseau d'eaux pluviales à la suite de mauvais branchements. La biodégradabilité de la MOD contenue dans les rejets urbains de temps de pluie, prélevés au niveau de l'entrée de la STEU Seine-Centre à Colombes, a également été caractérisée.

La détermination du CODRB et du CODB est obtenue après des incubations de 5 et 45 jours respectivement. Le CODRB à 5 jours représente une variante de la méthode développée par Servais et al. (1987; 1995) : elle correspond aux cinq jours d'incubation utilisés couramment pour la demande biologique en oxygène (DBO5).

### Concentrations en COD dans les différentes sources de MOD

Les échantillons de rivière à leur exutoire (Seine amont, Marne et Oise) présentent logiquement la plus faible concentration de COD parmi les différentes sources de MOD étudiées (Figure 2.1) avec une moyenne de 2,5 mgC/L. Les échantillons d'effluents de STEU présentent une concentration de COD plus élevée avec une valeur moyenne de 6,1 mgC/L. Pour ces deux types d'échantillon, la dispersion est faible, avec moins d'un facteur 2 entre les valeurs minimales et maximales. Les rejets des réseaux d'eaux pluviales de temps sec (mauvais branchements) présentent les valeurs de concentration en COD les plus élevées parmi les différentes sources de MOD étudiées, avec une valeur moyenne de 36,7 mgC/L et une très grande dispersion des valeurs (facteur 7 entre les valeurs les plus faibles et les valeurs les plus élevées). Ces valeurs élevées sont cohérentes avec le fait que ces rejets sont constitués pour une grande part d'eaux usées brutes comme en attestent leurs conductivités élevées ( $> 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Les concentrations en COD des rejets de temps de pluie en réseau unitaire sont de l'ordre de 15 mgC/L avec une variabilité assez faible entre les événements qui dépend de la proportion d'eaux usées brutes dans le mélange avec les eaux de ruissellement pluviales.

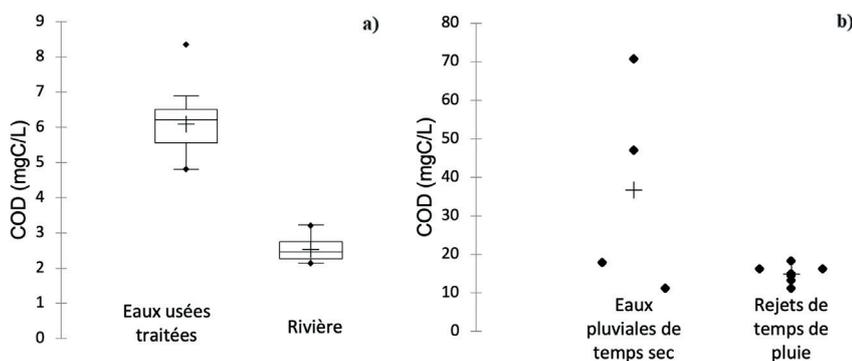


Figure 2.1. a) Boîtes à moustaches représentant la distribution des valeurs de concentrations en COD pour les échantillons d'eaux usées traitées et de rivière (Seine amont, Marne et Oise) et b) diagramme de dispersion des valeurs de concentrations en COD (◆) et la moyenne (+) dans les rejets des réseaux d'eaux pluviales par temps sec et dans les rejets de temps de pluie en réseau unitaire.



## Encart 2.1 : Les échantillons prélevés pour la caractérisation de la biodégradabilité du carbone organique dissous en rivière

Différents types d'échantillons (58), représentatifs des différentes sources de matière organique dissoute en rivière à l'aval de l'agglomération ont été prélevés lors de campagnes menées entre 2021 et 2024 :

### Les rivières à l'amont de l'agglomération parisienne

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. Dans le cas de l'Oise, les prélèvements ont été effectués à Méry-sur-Oise. Vingt-quatre échantillons ont été prélevés dans ces rivières.

### Les eaux usées traitées

L'agglomération parisienne compte six grandes STEU gérées par le SIAAP qui rejettent leurs effluents dans la Seine et la Marne. Seuls les rejets des STEU Seine Valenton, Seine centre et Seine aval ont été prélevés, car les STEU Seine Grésillons, Marne aval et Seine Morée utilisent des traitements similaires à ceux des STEU Seine centre et Seine aval. Vingt-deux échantillons ont été prélevés en sortie de ces 3 STEU.

### Les réseaux d'eaux pluviales par temps sec en réseau séparatif

Dans les réseaux d'assainissement séparatifs, des eaux usées domestiques non traitées 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. Cinq échantillons ont été prélevés dans le réseau d'eaux pluviales à l'aide d'un échantillonneur automatique. Les prélèvements ont été réalisés par temps sec, sans dilution par des eaux pluviales, comme l'indiquent les conductivités mesurées (1100 µS/cm environ).

### Les rejets de temps de pluie en réseau unitaire

Dans les réseaux unitaires, par temps de pluie, afin de limiter le débit d'eaux usées brutes mélangées à des eaux pluviales en STEU, des déversements sont effectués dans le milieu récepteur via les déversoirs d'orage. Sept prélèvements correspondant à 7 événements de temps de pluie différents ont été effectués en entrée de la STEU Seine centre.

Un récapitulatif des échantillons collectés entre 2022 et 2024 est présenté dans le Tableau 1.E2.1.

Exutoires des grands tributaires		
Rivière	Lieu	Nombre
Oise	Méry-sur-Oise	3
Seine	Choisy-le-Roi	11
Marne	Neuilly-sur-Marne	10
Rejet de STEU		
Type	STEU	Nombre
Sortie STEU	Seine centre	9
Sortie filière membranaire	Seine aval	4
Sortie STEU	Seine Valenton	9
Réseau d'eaux pluviales par temps sec en réseau séparatif		
Type	Lieu	Nombre
Canalisation d'eaux pluviales	Noisy-le-Grand	1
Canalisation d'eaux pluviales	Sucy-en-Brie	2
Déversoir d'orage	Champigny-sur-Marne	2
Réseau unitaire par temps de pluie		
Type	Lieu	Nombre
Entrée STEU	STEU Seine centre	7

Tableau 1.E2.1. Les échantillons prélevés pour la caractérisation du carbone organique dissous biodégradable en Seine lors des campagnes d'échantillonnage menées entre 2021 et 2024.

## Encart 2.2 : Caractérisation de la biodégradabilité du carbone organique

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 CODB selon le protocole mis en place par Pierre Servais (Servais et al., 1987, 1995).

Très rapidement après le prélèvement, les échantillons ont été filtrés à 0,2 µm pour éliminer les bactéries et arrêter la biodégradation. Cinq cents millilitres d'échantillon filtré ont été placés dans un bioréacteur puis inoculés (0,5 % en volume). L'inoculum est préparé en filtrant l'échantillon à 2 µm : cette filtration permet d'éliminer les protozoaires tout en laissant les bactéries.

La biodégradation de la MOD 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 en maintenant des conditions aérobies. Au cours de la période d'incubation de 45 jours, des aliquotes ont été recueillies dans les bioréacteurs à différents temps (0, 15 h ; 30 h ; 45 h ; 120 h ; 1080 h) afin de suivre l'évolution de la teneur en carbone organique dissous et l'intensité de fluorescence des échantillons incubés.

Les concentrations de CODB ont été calculées selon l'équation suivante.

$$\text{CODB} = \text{COD}_{t_{0h}} - \text{COD}_{t_{1080h}}$$

Les concentrations de CODRB ont été calculées selon l'équation suivante.

$$\text{CODRB} = \text{COD}_{t_{0h}} - \text{COD}_{t_{120h}}$$

## Concentrations et proportions en CODB dans les différentes sources de MOD

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 2.2) avec une moyenne de 0,8 mgC/L. Les échantillons d'effluents de STEU présentent une concentration de CODB (Figure 2.2) environ trois fois plus élevée avec une valeur moyenne de 2,2 mgC/L. 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 différentes sources de MOD étudiées, avec une valeur moyenne de 31,7 mgC/L, une quinzaine de fois supérieures aux valeurs de CODB en sortie de STEU. Elles sont également plus élevées que celles mesurées dans les rejets de temps de pluie en réseau unitaire (11,4 mgC/L). Encore une fois, les échantillons de mauvais branchements présentent une dispersion importante des concentrations en CODB.



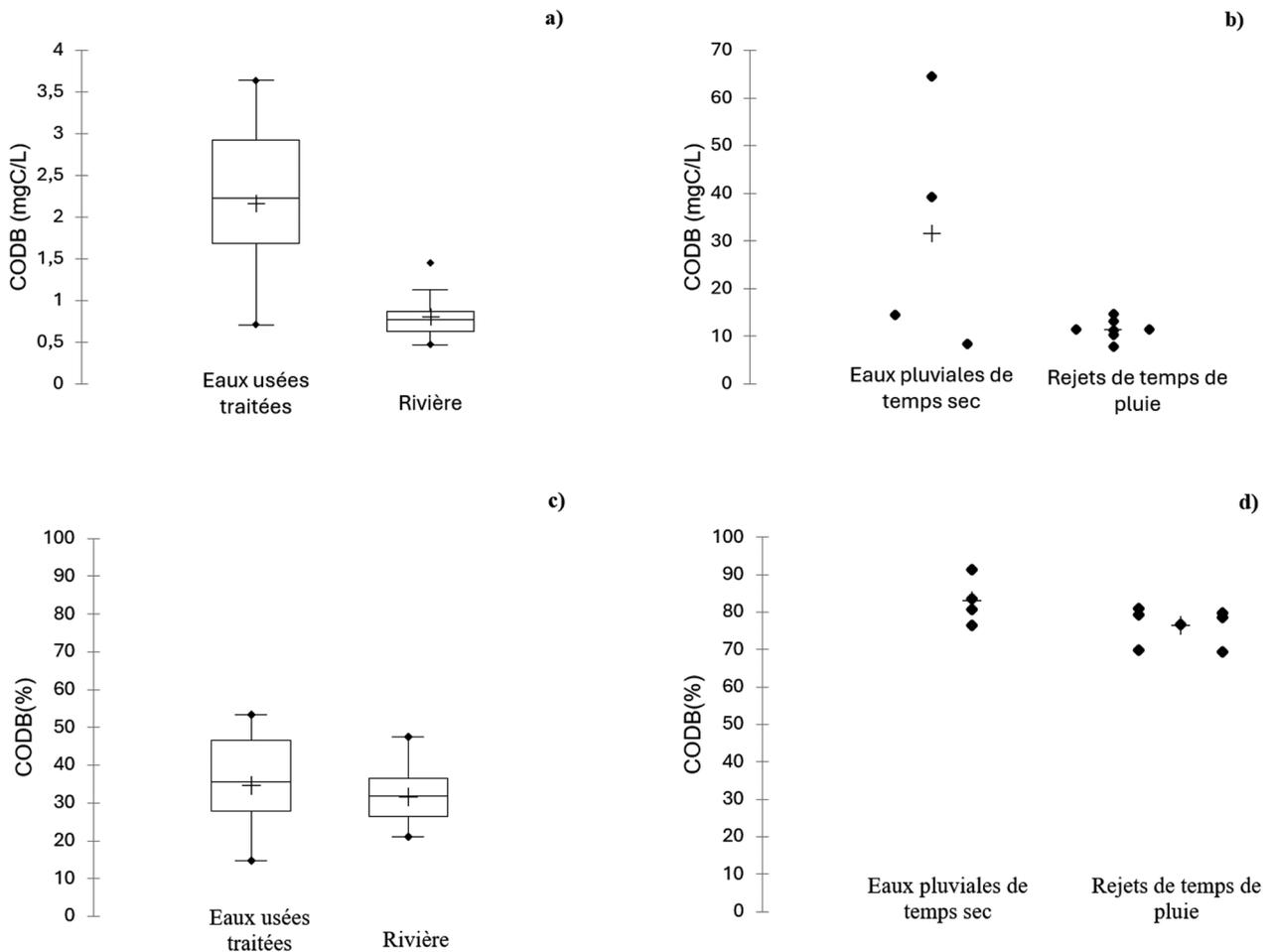


Figure 2.2. Boîtes à moustaches représentant (a) la distribution des valeurs de concentrations en CODB et (c) la distribution des fractions de concentrations en CODB (en % du COD) pour les échantillons d'eaux usées traitées et de rivière (Seine amont, Marne et Oise). Diagrammes de dispersion représentant (b) les valeurs de concentrations en CODB (♦) et la moyenne (+) et (d) les valeurs de fractions de concentrations (%) en CODB (♦) et la moyenne (+) dans les rejets des réseaux d'eaux pluviales par temps sec et dans les rejets de temps de pluie en réseau unitaire.

En proportion du COD, le CODB (%) des échantillons de rivières et d'effluents de STEU se situe à des niveaux similaires, entre 30 % et 35 % (Figure 2.2). Les échantillons d'eaux pluviales par temps sec (mauvais branchements) ainsi que ceux provenant des rejets de temps de pluie des réseaux unitaires présentent assez logiquement une très forte biodégradabilité puisqu'environ 80 % du COD est sous forme de CODB. Cela est cohérent avec le fait que ces rejets sont constitués au moins pour partie d'eaux usées brutes. La fraction de CODB observée pour les sorties de STEU est sensiblement inférieure aux valeurs de 50 % à 60 % mesurées dans les années 90 à la sortie de la STEU Seine aval (Servais et al., 1995).

### Concentrations et proportions en CODB dans les différentes sources de MOD

Comme pour les concentrations en COD et CODB, les échantillons de rivière présentent logiquement la plus faible concentration de CODB parmi les différentes sources de MOD étudiées (Figure 2.3) avec une moyenne de 0,4 mgC/L contre des valeurs un peu plus de 2 fois plus élevées (0,9 mgC/L) pour les échantillons d'effluents de STEU ; leur dispersion est nettement plus élevée que dans le cas du CODB.

Les échantillons d'eaux pluviales par temps sec présentent à nouveau les valeurs de concentration en CODRB les plus élevées des différentes sources de MOD étudiées, avec une valeur moyenne de 26,4 mgC/L, soit une trentaine de fois supérieures aux valeurs de CODRB en sortie de STEU. Elles sont également sensiblement plus élevées que celles mesurées dans les rejets de temps de pluie en réseau unitaire (8,5 mgC/L), elles-mêmes environ 10 fois supérieures aux concentrations de CODRB mesurées en sortie de STEU. Encore une fois, les échantillons d'eaux pluviales par temps sec présentent une dispersion importante des concentrations en CODRB.

La proportion de CODRB (%) par rapport au COD des échantillons de rivière et des effluents de STEU se situe à des niveaux similaires, autour de 15 % (Figure 2.3); elle est légèrement inférieure pour les échantillons de STEU. Les échantillons d'eaux pluviales par temps sec ainsi que ceux provenant des rejets de temps de pluie des réseaux unitaires présentent une très forte proportion de CODRB avec environ 60 % du COD.

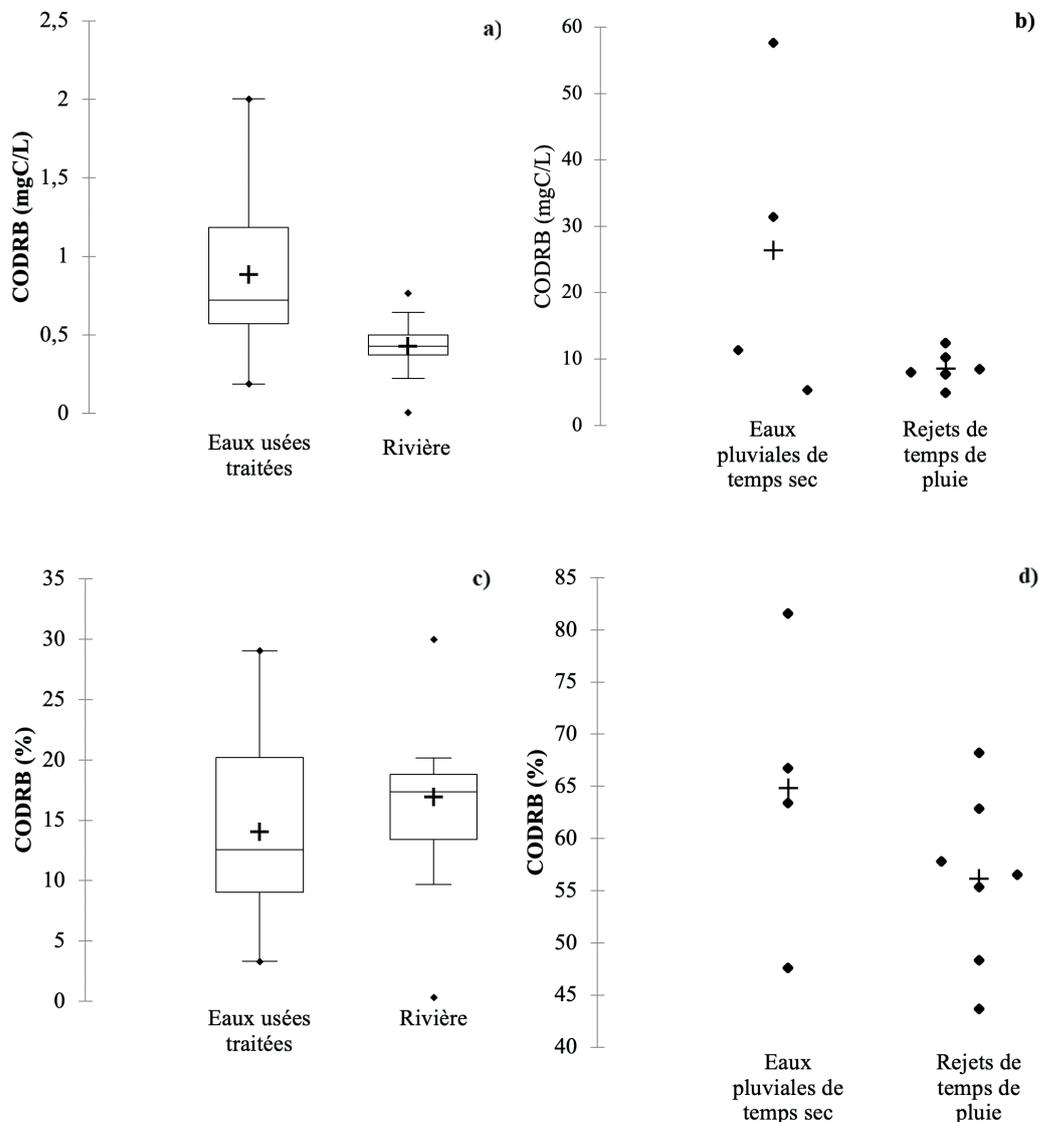


Figure 2.3. Boîtes à moustaches représentant (a) la distribution des valeurs de concentrations en CODRB et (c) la distribution des fractions de concentrations en CODRB (en % du COD) pour les échantillons d'eaux usées traitées et de rivière (Seine amont, Marne et Oise). Diagrammes de dispersion représentant (b) les valeurs de concentrations en CODRB (♦) et la moyenne (+) et (d) les valeurs de fractions de concentrations (%) en CODRB (♦) et la moyenne (+) dans les rejets des réseaux d'eaux pluviales par temps sec et dans les rejets de temps de pluie en réseau unitaire.



Globalement, les plus faibles concentrations en carbone organique dissous et en carbone organique biodégradable sont observées pour les échantillons des exutoires des tributaires principaux (Seine, Marne et Oise) en amont des principaux rejets de l'agglomération parisienne. Les fractions de CODB du COD y sont assez faibles, environ 30 %. Les échantillons prélevés en sortie de STEU ont des concentrations nettement supérieures en COD et CODB. La biodégradabilité du COD en sortie de STEU est également assez faible, avec une proportion moyenne de CODB de l'ordre de 35 %, à peine supérieure à ce qui est observé pour la Seine et la Marne à l'amont de Paris et moindre que ce qui était observé dans les années 1990 avec des traitements essentiellement basés sur les procédés des boues activées (> 50 %, Servais et al., 1995). Les concentrations moyennes des échantillons issus des réseaux pluviaux par temps sec (mauvais branchements) sont de 36 mgC/L en COD et de 32 mgC/L en CODB, des valeurs de loin les plus élevées, qui s'expliquent par une absence de traitement; les fractions en CODB sont de 83 %. Pour les rejets de temps de pluie en réseau unitaire, les concentrations moyennes en COD sont de 15 mgC/L, celles en CODB de 11,5 mgC/L, avec une proportion en CODB élevée aussi (76 %). Les rejets des réseaux pluviaux par temps sec ou de temps de pluie en réseau unitaire ont des teneurs en carbone organique dissous supérieures d'un facteur 3 à 6 par rapport aux rejets traités des STEU. Les concentrations en CODRB et leur proportion par rapport au COD présentent les mêmes tendances que pour le CODB, ce qui s'explique de nouveau par la proportion importante d'eaux usées brutes dans les rejets de réseaux pluviaux en réseau séparatif par temps sec et ceux de temps de pluie en réseau unitaire.

Le traitement des eaux usées permet donc une diminution importante des concentrations de COD dans les effluents de STEU, mais aussi une diminution importante de ses fractions biodégradables et rapidement biodégradables. Ces travaux ont donc permis de déterminer la biodégradabilité du carbone organique dans des sources diverses et de réactualiser les données acquises dans les années 90 pour les effluents de STEU. Ces nouveaux paramètres caractéristiques de la matière organique, inclus au modèle RIVE devraient permettre d'améliorer la simulation des concentrations en oxygène dissous en période d'étiage (cf. chapitre 4).



### 3. Estimer la concentration en carbone organique dissous biodégradable à partir de la spectrométrie de fluorescence

#### Évolution de la fluorescence pendant la biodégradation de la MOD

De manière générale, pour tous les échantillons incubés dont la biodégradation a été suivie pendant 45 jours, nous avons pu observer que la fluorescence de la MOD pouvait évoluer fortement au cours de la biodégradation. Pour certains fluorophores (Excitation 275 nm/Émission 300 nm) dont la zone de fluorescence correspond à la fluorescence des protéines (type tyrosine), une forte décroissance de l'intensité de fluorescence est obtenue ( $R^2=0.92$ ), en lien avec avec la décroissance du COD (Figure 2.4). Il apparaît donc que ce type de MOD est consommé lors de la biodégradation. À l'inverse pour d'autres fluorophores (Excitation 365 nm/Émission 435 nm) dont la zone de fluorescence correspond à celle d'une MO plus mature, aromatique et hydrophobe (type humique<sup>2</sup>), l'intensité de fluorescence varie peu pendant la biodégradation malgré la décroissance de la concentration en COD indiquant un type de MO peu modifié durant l'incubation (Figure 2.4). L'intensité de fluorescence mesurée pour les composés de type tyrosine pourrait donc être un bon indicateur de la concentration en CODB dans les eaux de rivière et les différents rejets urbains.

2 Le terme «humique» même s'il est encore largement employé fait référence à un fractionnement de la matière organique qui ne fait plus consensus (Lehmann et al., 2015). Ce terme ne sera donc plus utilisé dans la suite de ce document pour caractériser certaines fractions de la MO que l'on préférera nommer selon leurs caractéristiques physico-chimiques.

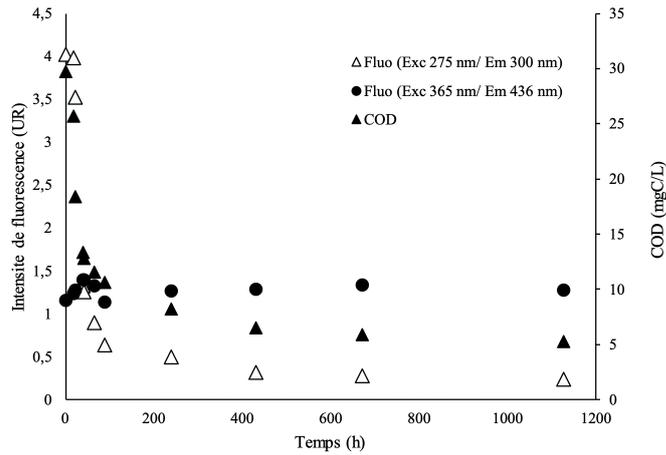


Figure 2.4. Intensités de fluorescence pour les fluorophores Excitation 275 nm/Émission 300 nm (type tyrosine) et Excitation 365 nm / Émission 436 nm (type MO aromatique hydrophobe) et concentrations en COD mesurées pendant l'incubation d'un échantillon d'entrée de la STEU Seine centre (prélevé le 14 juin 2021).

## Les modèles prédictifs de la concentration en CODB

L'intensité de fluorescence mesurée pour les composés de type tyrosine peut d'ailleurs être utilisée comme seule variable explicative dans un modèle linéaire simple pour estimer la concentration en CODB dans les 58 échantillons étudiés ici (cf. Encart 2.1) pour la caractérisation de la biodégradabilité, mais avec une erreur significative de l'ordre de 30 %.

Un modèle prédictif satisfaisant du CODB, adapté à l'agglomération parisienne par temps sec, a en revanche pu être calibré et validé (Figure 2.5). Il permet d'estimer les concentrations en CODB avec une meilleure précision, les résidus médians étant de l'ordre de 20 %.

Les concentrations en CODB peuvent donc être estimées avec une incertitude raisonnable (20 %) grâce à la spectrométrie de fluorescence compte tenu des incertitudes relativement importantes (~20-30 %) qui pèsent sur la détermination expérimentale du CODB avec le protocole classique (après 45 jours d'incubation), notamment pour les valeurs faibles en rivière.

L'analyse par spectrométrie de fluorescence peut être réalisée en laboratoire avec un temps de préparation de l'échantillon et d'analyse de l'ordre d'une trentaine de minutes, ce qui constitue un gain de temps considérable par rapport à des incubations. Il est également possible de combiner l'utilisation de ces modèles prédictifs et de la sonde Fluocopée® pour déterminer *in situ*, à haute fréquence et en temps réel les concentrations en CODB (Encart 2.3 : La sonde de fluorescence Fluocopée).

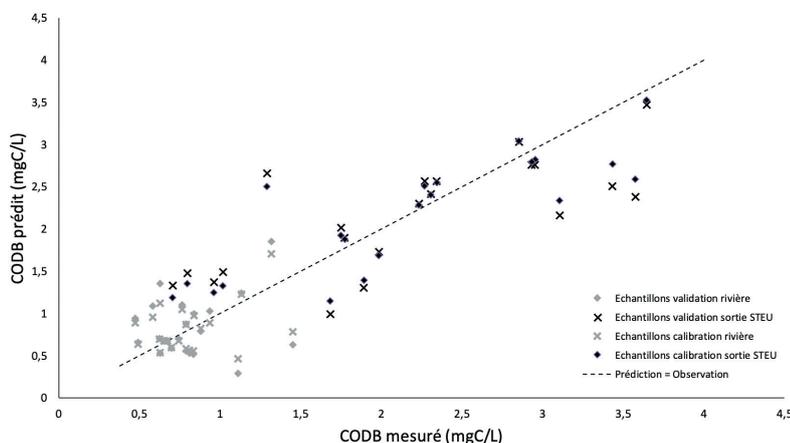


Figure 2.5. Corrélations entre les valeurs de CODB prédites par le modèle prédictif (PLS-R) et les valeurs de CODB mesurées dans les sorties de STEU et en rivière.

### Encart 2.3 : La sonde de fluorescence Fluocopée

La spectrométrie de fluorescence est une technologie à faible coût, facile d'implémentation et rapide de mise en œuvre. De précédents travaux et la littérature ont démontrés que généralement 6 à 10 fluorophores liés à la matière organique (MO) étaient observés dans les eaux usées et les milieux aquatiques (Goffin et al., 2017). Après avoir établi la pertinence de cet outil pour le suivi de la qualité et la quantité de la MO et devant l'absence de solution commerciale pertinente, le LEESU et le SIAAP ont développé depuis 2018 une sonde de fluorescence nommée « Fluocopée » (Figure 1.E2.3).



Figure 1.E2.3 : Sonde de fluorescence Fluocopée® avec le capteur immergé (A) le module de surface (B). La longueur de la connexion optique et électrique entre le module de surface et le capteur immergé peut atteindre 15 mètres.

Fluocopée® permet un suivi efficace de la MO dans différents milieux aquatiques (station de potabilisation, STEU, milieux récepteurs) grâce à sa capacité de mesure de 25 fluorophores *in situ*, à haute fréquence (toutes de 15 min) et en temps réel (Goffin et al., 2025).

L'usage de Fluocopée® ne se limite pas aux suivis de qualité et quantité de la MO, cet outil peut également être employé comme méthode de mesure alternative *in situ* et à haute fréquence de nombreux paramètres dont les mesures normées s'avèrent complexes et chronophages (CODB, DCO, DBO5, etc.). Le déploiement de Fluocopée® dans les milieux récepteurs apportera un nouvel éclairage sur les couplages entre les processus hydrologiques, biogéochimiques et écologiques contrôlant la qualité de l'eau.

Après plusieurs années de mise au point et d'amélioration de leur robustesse, le déploiement des sondes Fluocopée® dans le bassin de la Seine de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne (observatoire MeSeine du SIAAP) a commencé en 2024 dans le cadre du programme de recherche MeSeine Innovation. Cinq sondes sont actuellement déployées en Seine, Marne et Oise de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne.

L'ensemble des sondes installées constitue l'observatoire de la MATière Organique en Seine (MATOS) qui est labellisé par l'OSU Efluve (UPEC). Elles permettront de mieux comprendre les nombreux processus biogéochimiques en lien avec la matière organique se déroulant dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine.

## 4. Estimer la concentration en carbone organique dissous à partir de la spectrométrie de fluorescence

Dans le cadre du réseau de mesure MeSeine opéré par le SIAAP, un suivi hebdomadaire des concentrations en COD a été réalisé en Seine entre juillet 2015 et juin 2016 permettant la collecte et l'analyse de 369 échantillons de l'amont à l'aval de Paris (Encart 2.4 : Les échantillons prélevés pour l'établissement du modèle de prédiction du COD en Seine) (Goffin, 2017). Ces échantillons ont été analysés à la fois pour le COD via un analyseur de carbone et également en spectrométrie de fluorescence (les concentrations en COD mesurées sont incluses chapitre 1, § 1.3.1). Cette double analyse avait pour objectif de construire des modèles prédictifs et ainsi estimer les concentrations en COD d'un échantillon de rivière à partir d'une simple analyse en spectrométrie de fluorescence à la place des protocoles classiques de détermination de ces paramètres, plus délicats et chronophages à mettre en place. Avec ces 369 paires de données, un modèle de régression linéaire multiple a été développé pour établir un modèle prédictif des concentrations en COD observées à partir de la spectrométrie de fluorescence et de la spectroscopie UV-visible (Absorbance à 254 nm). Les fluorophores utilisés comme variables explicatives pour établir ces modèles prédictifs sont au nombre de 25.

Sur les 369 échantillons, 269 ont été utilisés pour la calibration du modèle (apprentissage du modèle) et 100 ont été choisis de manière aléatoire pour valider le modèle. Le coefficient de corrélation obtenu pour les échantillons de validation est très satisfaisant ( $R^2 = 0,869$ ;  $p < 0,0001$ , Figure 2.6.). L'écart entre la valeur prédite par le modèle et la valeur observée est en moyenne de 9 % pour les 100 échantillons de validation.

L'analyse en spectrofluorescence d'un échantillon de rivière permet donc de déterminer sa concentration en COD avec une précision tout à fait acceptable. Ce type de mesure peut être réalisée en laboratoire, mais également directement sur le terrain à l'aide de la sonde de fluorescence Fluocopée® et permet donc l'estimation *in situ* à haute fréquence et en temps réel du COD en rivière.

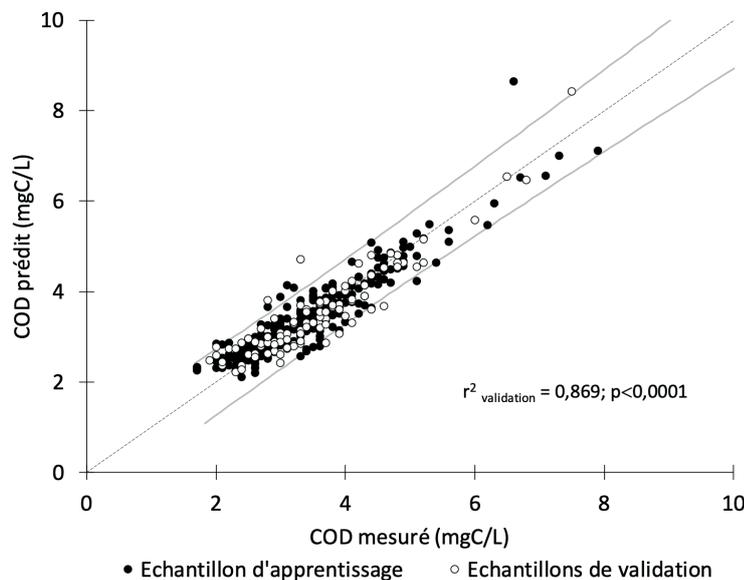


Figure 2.6. Corrélations entre les valeurs prédites du COD par le modèle prédictif (régression linéaire multiple) et les valeurs mesurées en Seine, Marne et Oise.

## Encart 2.4 : Les échantillons prélevés pour l'établissement du modèle de prédiction du COD

Un suivi hebdomadaire de la MOD a été réalisé en Seine du 05 juillet 2015 au 28 juin 2016, pour un total de 369 échantillons. L'ensemble des prélèvements a été réalisé dans le cadre de l'observatoire du SIAAP (<https://inneauvation.fr/decouvrir-inneauvation/observatoires-environnementaux/observatoire-riviere-1>).

Les 13 sites d'échantillonnage couvrent la Seine de Choisy à Triel-sur-Seine, la Marne de Champigny-sur-Marne à Alfortville et enfin l'Oise avec un site à Conflans-Sainte-Honorine. L'emplacement des points de prélèvements de cette étude est présenté dans la figure 1.E2.4.

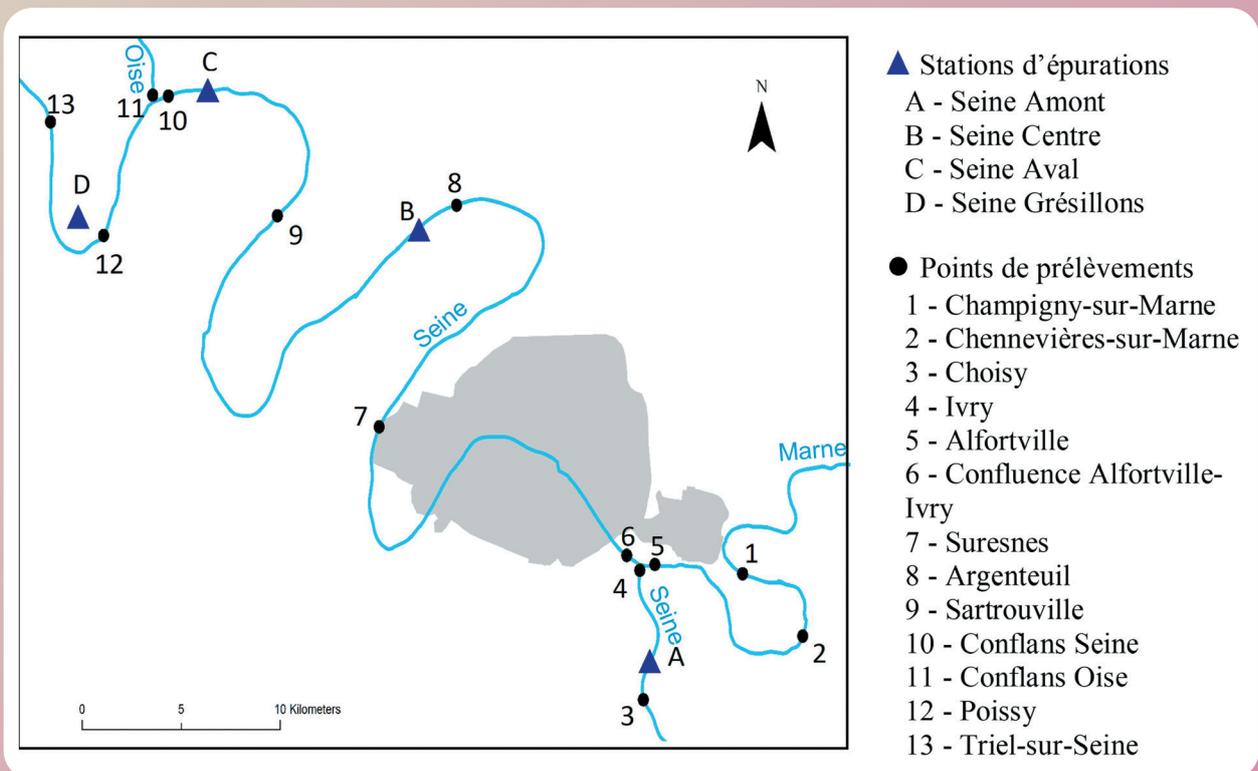


Figure 1.E2.4 : carte des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne (zone grisée) dans le cadre du suivi de la MO (réseau de mesure MeSeine opéré par le SIAAP).

Les échantillons prélevés ont été filtrés avec des filtres GF/F grillés à 500 °C, d'une porosité de 0,7 µm (Whatman) en fibre de verre. L'analyse des paramètres optiques (spectroscopie UV-visible et spectrofluorescence 3D) a été réalisée en parallèle des paramètres globaux (Goffin, 2017).

## 5. Conclusion

En raison de la présence d'eaux usées non traitées, les rejets de temps de pluie en réseau unitaire et les rejets d'eaux pluviales de temps sec (mauvais branchements) présentent de fortes concentrations en COD respectivement ( $\approx 15$  et  $35$  mgC/L) avec également des proportions très élevées de CODB ( $\approx 80$  % du COD) et de CODRB  $\approx 60$  % du COD) et donc un impact potentiellement important sur les milieux récepteurs.

Le traitement des eaux usées en STEU permet une diminution importante des concentrations de COD dans les effluents de STEU ( $\approx 5$  mgC/L), mais aussi une diminution importante de ses fractions biodégradables et rapidement biodégradables qui représentent environ 35 % et 15 % du COD. C'est sensiblement moins que ce qui avait été observé dans les années 1990 avec des traitements essentiellement basés sur les procédés des boues activées (CODB > 50 %,

Servais et al., 1995). Les échantillons de rivière présentent des valeurs de COD nettement plus faibles ( $\approx 2.5$  mgC/L) avec des proportions de CODB et CODRB similaires à celles observées dans les rejets de STEU.

La spectrométrie de fluorescence permet d'estimer les concentrations de COD et de CODB avec des incertitudes relativement faibles de l'ordre de 10 % pour le COD et de 20 % pour l'estimation du CODB. Dans le cas du CODB, cela représente un gain de temps considérable dans la mesure où l'analyse au laboratoire en spectrométrie de fluorescence nécessite une trentaine de minutes alors que la détermination du CODB par la méthode classique nécessite une incubation de 45 jours ainsi que l'analyse du COD au début et à la fin de l'incubation. En outre, l'utilisation combinée de la sonde de fluorescence Fluocopée® et des modèles prédictifs développés dans le cadre de ces travaux, permettra de déterminer *in situ* et à haute fréquence les concentrations en COD et en CODB en rivière.





# CHAPITRE 3



# Émissions de CO<sub>2</sub> et métabolisme Production *versus* Respiration dans le réseau hydrographique de la Seine



## 1. Introduction : photosynthèse et respirations, processus dominants du métabolisme des eaux de surface

Le métabolisme des eaux de surface oxygénées peut être caractérisé essentiellement par la production primaire (photosynthèse) et les respirations (des végétaux, animaux et bactéries) : la production primaire produit du carbone organique alors que les respirations le consomment et engendrent du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Une étude récente montre que 37 % du carbone terrestre sont « respirés » par les rivières et fleuves (Battin et al., 2023). Le carbone, sous ses différentes formes, du dissous au particulaire et d'organique à inorganique, peut être d'origine allochtone (débris végétaux des rives, activités biologiques des sols, érosion, altération des roches, activités humaines, etc.) et/ou autochtone (production photosynthétique). Si le carbone organique joue un rôle essentiel dans les écosystèmes aquatiques de surface en produisant du CO<sub>2</sub>, émis vers l'atmosphère, le carbone inorganique des cours d'eau provient aussi, et pour moitié, des roches sédimentaires carbonatées via les eaux souterraines (Meybeck, 1993; Marx et al., 2017; Deirmedjian et Abril, 2018; Cole et Prairie, 2024).

Le *River Continuum Concept* (RCC) proposé il y a plus de 40 ans (Vannote et al. 1980) reste un concept d'actualité puisqu'il analyse les caractères d'autotrophie et d'hétérotrophie des continuums aquatiques résultants d'un gradient de conditions d'amont en aval qui régit l'équilibre entre la production primaire et la respiration.

Au-delà de l'approche conceptuelle, les travaux récents montrent que le métabolisme des cours d'eau a une contribution plus forte dans les grands cours d'eau en aval que dans les bassins d'amont où les émissions de CO<sub>2</sub> issues de la respiration des sols dominent (Garnier et Billen, 2007; Lauerwald et al., 2013; Marescaux et al., 2020; Wang et al., 2021, Battin et al., 2023; Garnier et al., 2025).

Dans les écosystèmes aquatiques, le carbone organique particulaire (COP) biodégradable est minéralisé sous forme de carbone organique dissous (COD) puis en carbone inorganique dissous (CID), dont le CO<sub>2</sub>. Comme le carbone inorganique particulaire (CIP) est du CaCO<sub>3</sub>, peu réactif dans les eaux de surface de la Seine dont le pH est supérieur

à 7, les études du carbone ont surtout porté sur les formes dissoutes (COD et CID).

Le programme PIREN-Seine a, dès sa création en 1989, pris en compte la transformation de la matière organique, COD et COP, sous trois formes de biodégradabilité (très rapidement et rapidement biodégradable, et réfractaire, cf. Chapitres 1 et 2) par les bactéries hétérotrophes sur la base d'un modèle mécaniste HSB (Billen et Servais, 1989; Billen, 1991). Afin de lier la transformation de la matière organique par les bactéries avec les autres compartiments biologiques des hydrosystèmes et avec les transferts de carbone, le PIREN-Seine a développé son propre modèle biogéochimique, RIVE (cf. Encart 3.1 : RIVE, le cœur de calcul biogéochimique des modèles du PIREN Seine), aujourd'hui déployé bien au-delà des frontières du bassin de la Seine pour simuler la qualité des eaux des rivières et fleuves ainsi que celle des milieux stagnants.

La dynamique du carbone dissous des eaux de surface du réseau hydrographique de la Seine, constitue donc une dimension fondamentale du métabolisme des eaux de surface, et sera examinée ici d'amont en aval, en incluant les milieux stagnants dans le continuum aquatique. La description de cette dynamique s'appuie sur les 35 années de recherche du programme par le biais d'acquisitions de connaissances de terrain, d'expérimentations de laboratoire, ainsi que la mobilisation de plusieurs modèles pour extrapoler ces données dans le temps et l'espace. Au-delà de la caractérisation de la matière organique, des bilans de carbone dissous avec sa composante CO<sub>2</sub> à l'échelle du bassin de la Seine et de ses milieux aquatiques sont présentés. Une vision intégrative du métabolisme sera enfin montrée en fin de chapitre sous l'angle de l'indicateur P/R (production vs. respiration), introduit dès la phase 4 du PIREN-Seine (Garnier et Billen, 2007).

L'ensemble de ces études ont permis de nombreuses applications destinées à étudier le fonctionnement biogéochimique de la Seine via des plateformes de modélisation du PIREN-Seine (Seneque-Riverstrahler, PyNuts-Riverstrahler (Billen et al., 1994; Billen et al., 2007; Garnier et al., 2002; Thieu et al., 2009; Raimonet et al., 2018)), ProSe/ProSe-PA (Flipo et al., 2004; Vilmin et al., 2016, 2018; Wang et al., 2022) et des milieux stagnants, comme les barrages-réservoirs du bassin de la Seine (Barman, Garnier et Billen, 1994; Garnier et al., 2000; Yan et al., 2022). Les équations et les valeurs de paramètres

### Encart 3.1 : RIVE, le cœur de calcul biogéochimique des modèles du PIREN Seine

Le modèle unifié RIVE v1.0 simule le cycle du carbone, des nutriments et de l'oxygène dans des écosystèmes d'eau douce (rivière, lac, réservoir). Les cycles biogéochimiques sont simulés avec un modèle centré sur les communautés biologiques. Cela signifie que le fonctionnement du système d'eau douce est modélisé explicitement, en tenant compte des activités des microorganismes tels que le phytoplancton, le zooplancton, les bactéries hétérotrophes et les bactéries nitrifiantes. De plus, il prend en compte les processus physiques comme la réaération de l'oxygène et la dilution (Figure 1.E3.1). Cette approche de modélisation est développée en relation avec l'éclairement, la température de l'eau, les macronutriments et la matière organique (particulaire, dissoute et fractions biodégradables). Les dynamiques de ces compartiments sont décrites par ailleurs (Wang et al., 2024). Un grand nombre de paramètres du modèle sont utilisés pour caractériser les propriétés des microorganismes et la plupart d'entre eux ont été déterminés par des expériences de terrain ou de laboratoire sous des conditions contrôlées (Garnier et al., 1992a,b; Barillier et Garnier, 1993; Garnier et Billen, 1994; Servais et al. 1995). Le travail de Wang et al. (2024) se concentre exclusivement sur la conceptualisation du modèle unifié RIVE v1.0 dans la colonne d'eau. Toutefois le modèle RIVE comprend un module de la dynamique des sédiments et son interaction avec la colonne d'eau avec de nombreuses applications sur la Seine (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995; Even et al., 2004; Thouvenot et al., 2007; Thieu et al., 2009; Passy et al., 2016; Billen et al., 2015; Vilmin et al., 2015, 2016), mais aussi sur d'autres fleuves dans des conditions hydroclimatiques contrastées (les fleuves arctiques Kalix et Lule : Sferratore et al., 2008; le Fleuve Rouge, subtropical : Le et al., 2014; le Danube, continental : Garnier et al., 2002). Plus récemment, la modélisation du carbone organique a été élargie au CO<sub>2</sub> et au système carbonates (Marescaux et al., 2020; Yan et al., 2022).

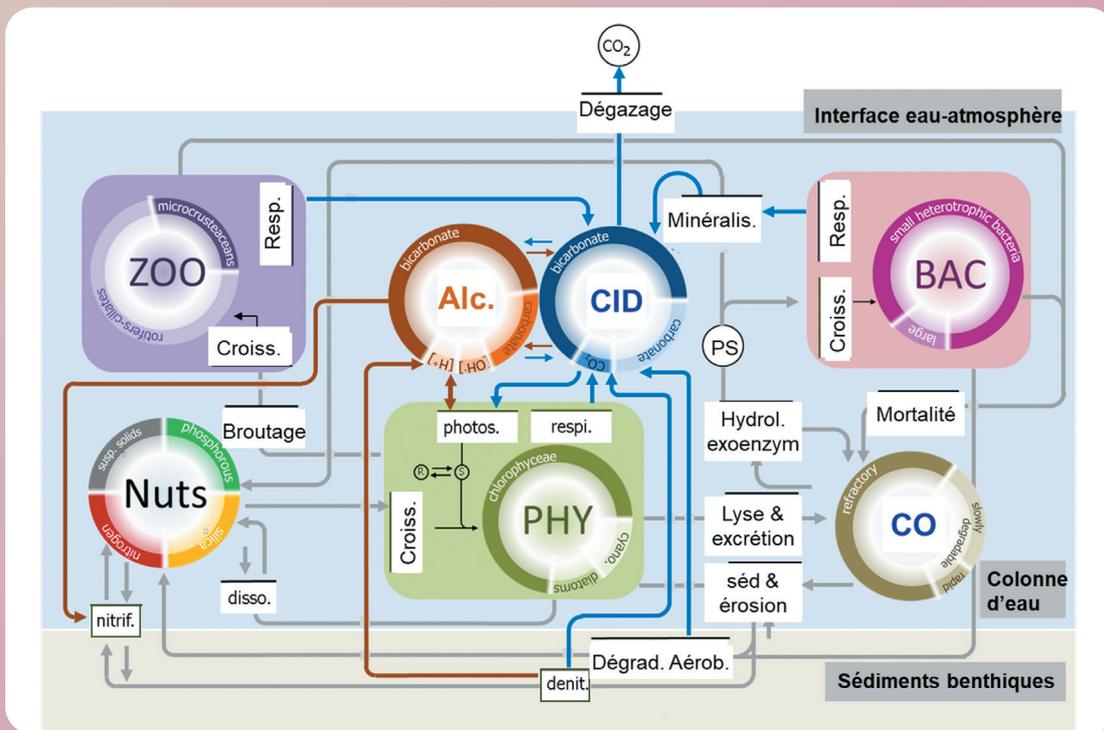


Figure 1.E3.1. Représentation du modèle biogéochimique RIVE avec ses principaux compartiments (ZOO : zooplancton ; BAC : Bactéries ; PHY : phytoplancton ; NUTS : nutriments ; Alc. : alcalinité ; CID : carbone inorganique dissous ; PS : petits substrats ; CO : carbone organique). Les processus sont : Resp. : respiration ; Croiss. : croissance ; Broutage : consommation zooplanctonique ; Disso. : dissolution de la silice biogénique ; Photos. : photosynthèse ; Nitrif. : Nitrification ; Denit : dénitrification ; Dégad. Aérob. : dégradation aérobie ; Hydrol. Exoenzym : hydrolyse exoenzymatique par les bactéries ; Minéralis. : minéralisation bactérienne ; Mortalité : mortalité bactérienne ; Lyse & excrétion : lyse et excrétion phytoplanctonique ; Séd & érosion : sédimentation de la matière organique particulaire et érosion à l'interface eau-sédiment ; Dégazage : émission de CO<sub>2</sub> à l'interface eau-atmosphère.



de RIVE ont été reprises dans une description unifiée et collaborative du modèle biogéochimique (Wang et al., 2024), désormais déposé sous Eclipse Public License 2.0 sous le portail InDoRES (Thieu et al., 2023).

## 2. Les têtes de bassin, source de CO<sub>2</sub> : respiration du sol et apports diffus

Le petit bassin versant de l'Orgeval (104 km<sup>2</sup>), bien représentatif du centre du Bassin parisien (carbonaté, où l'occupation du sol est majoritairement dédiée à l'agriculture intensive (82 %)) a fait l'objet d'études interdisciplinaires à long terme dans le cadre du programme PIREN-Seine (Mouhri et al., 2013; Garnier et al., 2014 ; 2016 ; 2025 ; <https://www.piren-Seine.fr/>). Cet observatoire fait également partie du réseau national des observatoires de la **zone critique** (Floury et al., 2018,

<https://www.ozcar-ri.org/fr/accueil/>) et a été reconnu comme un site d'intérêt pour une accréditation dans le cadre européen LTER (<https://elter-ri.eu/community>).

Plusieurs études biogéochimiques ont été menées, sur deux versants de deux branches du réseau hydrographique, les rus des Avenelles (AV) et de Bourgogne (BO). Ces deux versants, ont été instrumentés en **piézomètres** dans l'aquifère de Brie, dès 2007 (Vilain et al., 2012; Figure 3.1). Pour les besoins de cette étude, destinée à comprendre les transformations et transferts de carbone dans les continuums sol-aquifère-ruisseau-atmosphère et quantifier les émissions de CO<sub>2</sub> par les têtes de bassins, l'eau de surface des rus et les eaux souterraines ont été analysées des points de vue des concentrations de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>), de l'alcalinité totale (Alc) et du carbone organique dissous (COD), ainsi que des variables auxiliaires (pH et ions majeurs [Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]), dans un gradient de plateau au ru, sur deux pentes (Garnier et al., 2025).

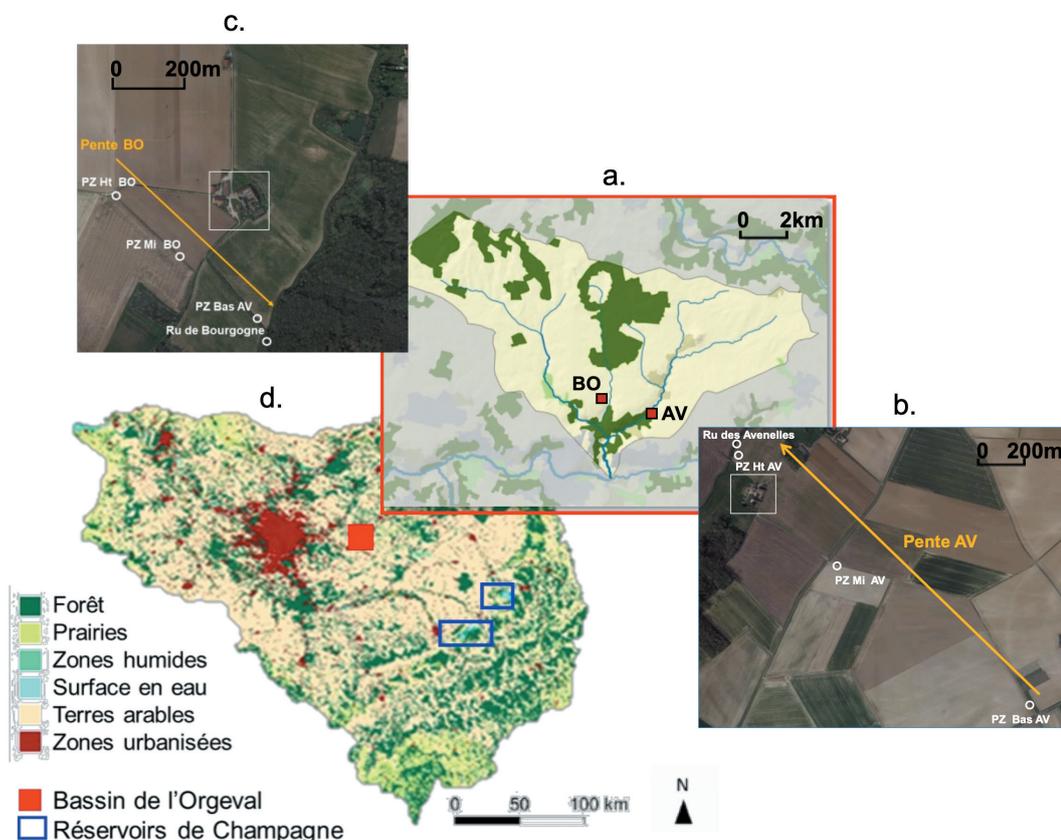


Figure 3.1. a. Le bassin versant agricole de l'Orgeval et situation des deux versants étudiés (Avenelles, AV et Bourgogne, BO). b. et c. Localisation des piézomètres dans les versants, AV et BO respectivement (Ht, Mi et Bas pour, respectivement, haut, milieu et bas de pente). d. Carte du bassin de la Seine, France. Les cartes en arrière-plan montrent l'utilisation des terres (Corine Land Cover, 2018). La flèche indiquant le nord est valable pour tous les panneaux (d'après Garnier et al., 2025).

Dans les eaux de surface et souterraines, les températures moyennes sont proches, environ 12°C, avec plus de variabilité dans les rus (Figure 3.2a).

Dans l'eau souterraine, les valeurs de  $pCO_2$  très élevées de 20 000 à 50 000  $\mu atm$  diminuent considérablement des hauts vers les bas des deux pentes (Figure 3.2b). Cette diminution s'accompagne d'une augmentation du pH et de l'alcalinité (Figure 3.2c et d). Dans les eaux

de surface des rus adjacents, les faibles valeurs de  $pCO_2$  (moins de 2000  $\mu atm$ ) montrent un dégazage impliquant une augmentation de pH; l'alcalinité y reste à un niveau intermédiaire. Concernant le COD (Figure 3.2e), il se produit un enrichissement des eaux souterraines des bas de pentes et davantage dans les rus, probablement plus en raison des apports allochtones par la végétation des rives, que d'une production autochtone, qui pourrait toutefois devenir significative à certaines périodes (Garnier et al., 2025).

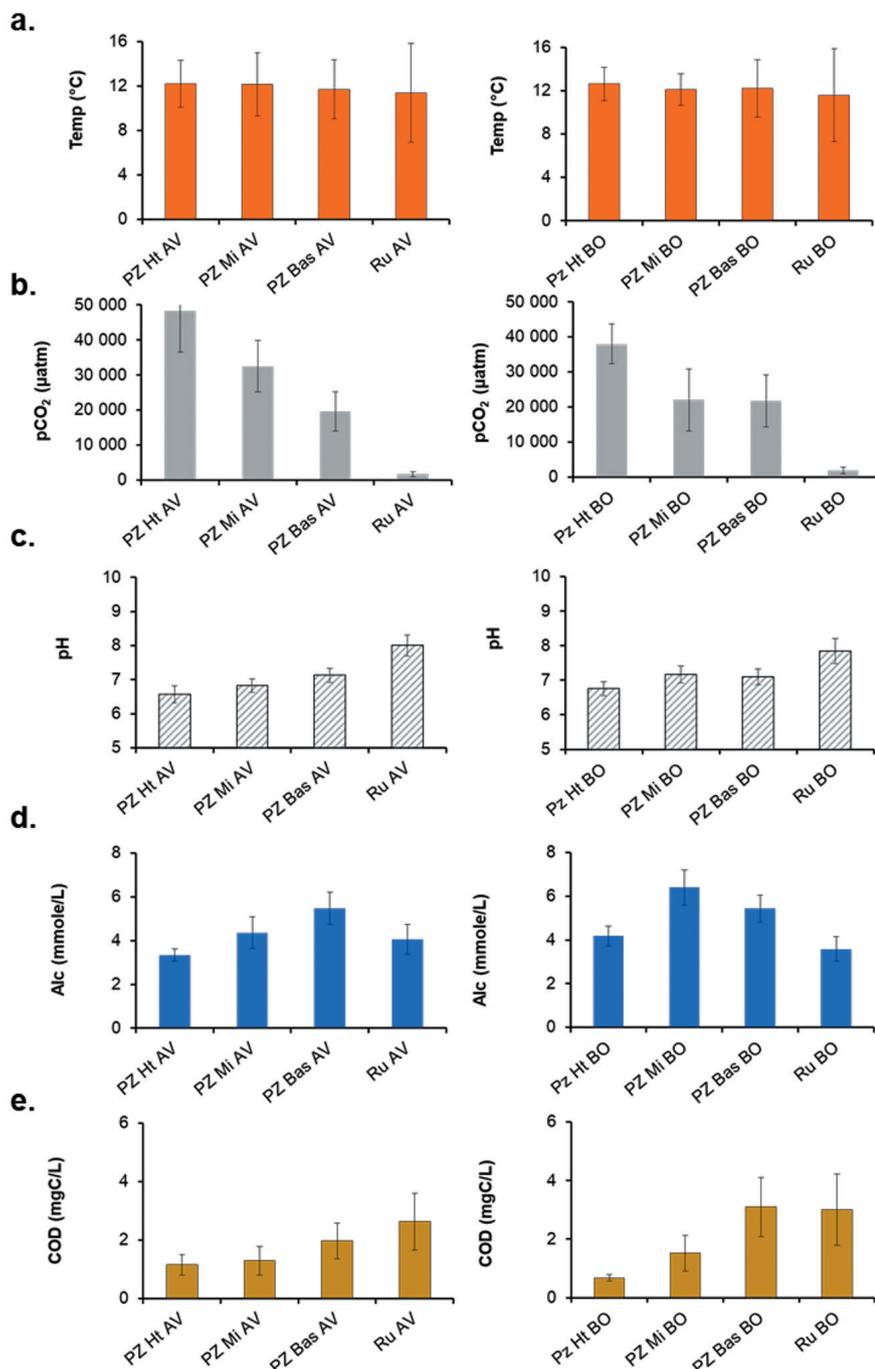
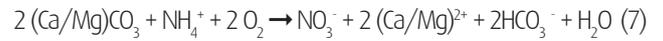


Figure 3.2. Histogramme des moyennes (54 campagnes) et écart-types pour la période 2019-2023. a. Température, b.  $pCO_2$ , c. pH, d. Alcalinité (Alc) et e. carbone organique dissous (COD) pour les positions hautes, mi-pentes, basses et pour les rus adjacents dans les deux pentes (rus des Avenelles [AV] et de Bourgogne [BO]).



Le long des pentes, l'augmentation de l'alcalinité des eaux souterraines révèle une dissolution de la calcite de cet aquifère carbonaté, comme l'indique l'augmentation de la concentration en calcium (Figure 3.3a, b), qui domine largement la composition ionique de l'eau. Les concentrations en magnésium (Figure 3.3b) et en sulfates (Figure 3.3c) ne montrent pas de tendance nette. Les concentrations en nitrate diminuent dans la pente, montrant une dénitrification dans les eaux de bas de pentes (Figure 3.3d).

Les réactions suivantes ont été retenues pour expliquer l'origine de la composition ionique des eaux souterraines et de surface :



Ces équations permettent d'établir un bilan de masse d'un bassin versant, reliant respectivement les ions calcium, magnésium et ammonium (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) aux

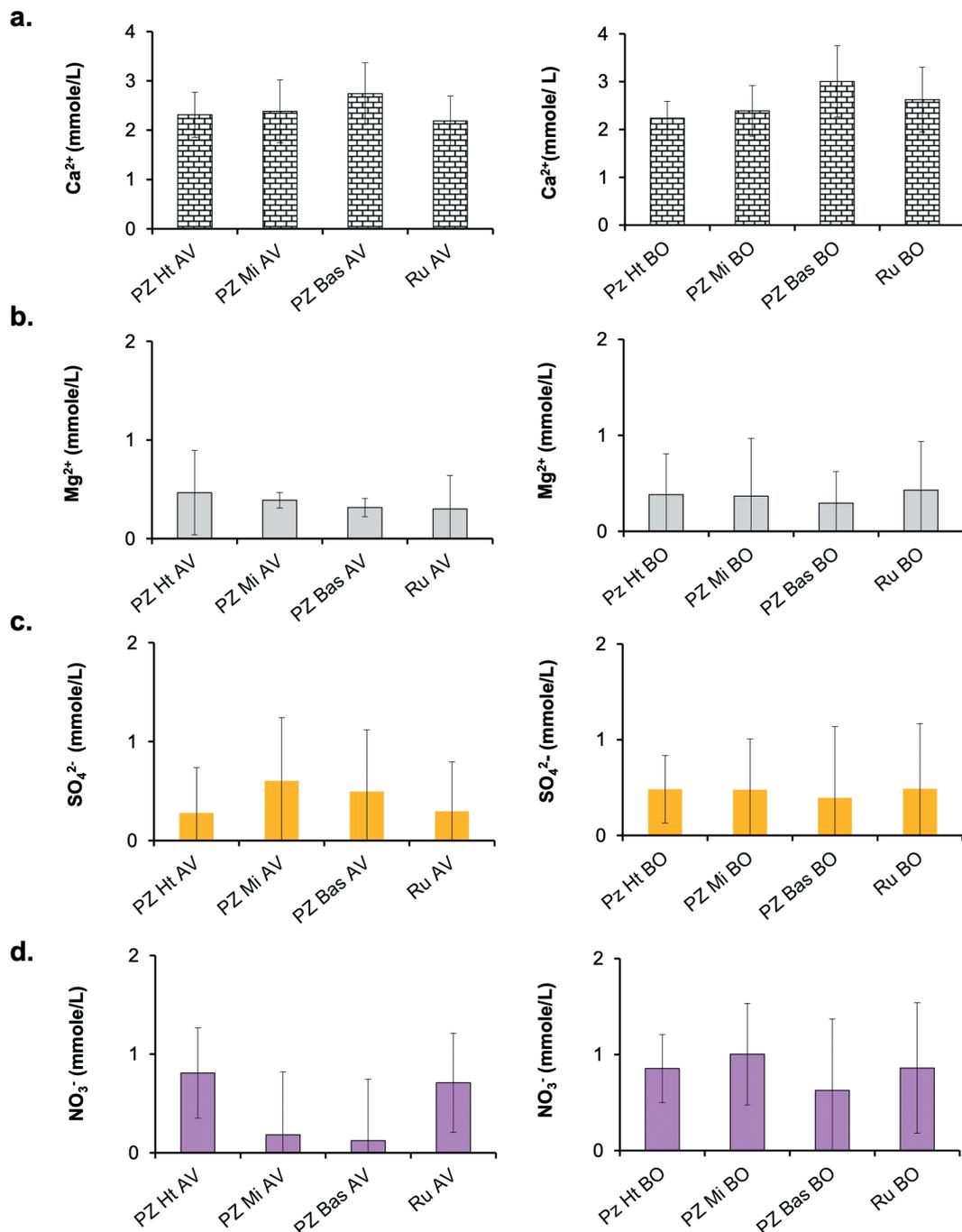


Figure 3.3. Histogramme des moyennes (54 campagnes) et écart-types pour la période 2019-2023. a. calcium (Ca<sup>2+</sup>), b. magnésium (Mg<sup>2+</sup>), c. sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et d. nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pour les positions hautes, mi-pentes, basses, et pour les rus adjacents dans les deux pentes (rus des Avenelles [AV] et de Bourgogne [BO]).

ions bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) et sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). La fraction de  $\text{NH}_4^+$  présente dans les engrais, et nitrifiée, est en effet prise en compte. Nous avons considéré que la silice dissoute mesurée dans les eaux souterraines provient principalement du quartz ou de la silice amorphe, bien que des silicates réactifs puissent être trouvés dans les formations argileuses du bassin versant de l'Orgeval. La pyrite n'est pas présente et l'acide sulfurique n'est donc pas impliqué dans l'altération des roches.

Afin de calculer ce bilan de masse, le modèle hydrologique HYPE (Lindström et al., 2010; Arheimer et al., 2011) a été utilisé pour décomposer les flux d'eau en débit de base des aquifères, en écoulement de surface et en flux de drainage agricole, la somme de ces deux derniers étant considérée comme un flux d'eau rapide; le débit de base des aquifères est considéré comme un débit lent. Compte tenu des transformations dans la pente, les caractéristiques de l'eau des piézomètres des bas de pentes ont pu ainsi être associées au débit de base des aquifères, qui grâce à un contact prolongé avec la roche contribue à son altération; le flux d'eau rapide de sub-surface est associé à l'eau des piézomètres des hauts de pente, peu altérée chimiquement. Ces calculs ont été réalisés seulement pour le sous-bassin des Avenelles, à l'exutoire duquel les débits journaliers disponibles ont permis de calibrer et valider le modèle; ils ont été aussi réalisés par année, et moyennés pour les 5 années étudiées. Les différentes concentrations des variables de la qualité de l'eau n'ont pas montré de différences au cours des saisons, entre l'été et l'hiver par exemple, mais les flux de variables de qualité sont clairement liés à la saisonnalité des débits (Garnier et al., 2025).

Globalement, l'alcalinité et le flux de  $(\text{Ca}/\text{Mg})^{2+}$  sont liés et nous supposons qu'ils résultent de la combinaison de trois processus principaux : la dissolution de la calcite par le  $\text{CO}_2$  produit par la respiration dans les sols, la dissolution de la calcite due à l'acidité produite pendant le processus de nitrification et la dissolution du gypse.

Pour simplifier la représentation du bilan (Figure 3.4), le flux total de dissolution de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Mg}^{2+}$  a été estimé par la somme des flux rapides de sub-surface et lents des eaux souterraines vers la rivière, soit un total de 89 kgC/ha/an. Comme les lentilles gypseuses sont fréquentes dans le substrat géologique du bassin versant, une partie du flux de  $\text{Ca}^{2+}$  peut être due à la dissolution du

gypse, calculée avec le flux de  $\text{SO}_4^{2-}$  à la sortie du bassin versant, à 4,5 kgC/ha/an. Une autre partie provient de la dissolution des carbonates induite par la nitrification de la forme réduite des engrais azotés (Perrin et al., 2008; Gandois et al., 2011; Flourey et al., 2018). Les engrais azotés en île-de-France sont en effet principalement appliqués sous forme de solution liquide contenant de l'ammonitrate et de l'urée, soit 76 % du total des fertilisants chimiques (UNIFA 2020-2021). Cette dissolution de carbonate induite par la nitrification du  $\text{NH}_4^+$  dans le bassin versant est établie à 27 kgC/ha/an. Il est important de souligner que la nitrification des engrais est un processus d'acidification du sol, qui contribue à environ un tiers de la production totale de  $\text{HCO}_3^-$  (Figure 3.4 : 27 sur 79 kgC/ha/an). À noter que le bilan est relativement bien équilibré, 79 et 89 kgC/ha/an (valeurs obtenues de manière indépendante), soit environ 10 % (ce qui correspond à l'incertitude sur les mesures).



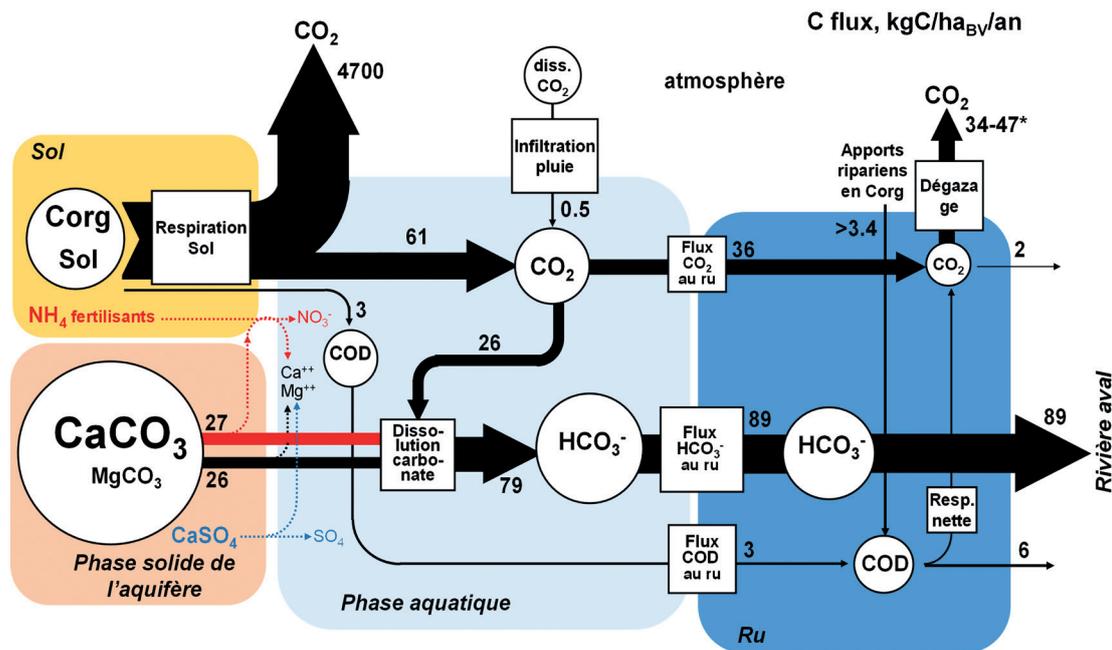


Figure 3.4. Flux du système carbone-carbonate en kgC/ha/an pour le continuum sol-aquifère-ruisseau-atmosphère du sous-bassin versant des Avenelles (43,4 km<sup>2</sup>).

Au total, le flux de carbone inorganique dissous en provenance des eaux souterraines est de 125 kgC/ha/an dont environ 30 % (36 kgC/ha/an) provient de la respiration du sol sous forme de CO<sub>2</sub> largement émis vers l'atmosphère (94 %), une fois dans l'eau de surface.

Plus de la moitié (58 %) du flux de CO<sub>2</sub> dissous, provenant de la respiration du carbone organique du sol rejoint les eaux de surface et est donc dégazé, mais le reste (42 %) est consommé pour dissoudre les carbonates et les transformer en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; ce HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> représente finalement un puits de CO<sub>2</sub>, potentiellement transitoire qui, autrement, se serait échappé vers l'atmosphère. On peut noter que l'eau de pluie représente moins de 1 % du flux de CO<sub>2</sub> en provenance des sols (Figure 2.4).

Le flux de COD terrestre ne représente que 2 % du carbone dissous total (somme du CID et du COD), mais il est intéressant de noter que ce flux de COD est multiplié par 2 par rapport à celui provenant de l'aquifère. Ceci résulte des apports probablement allochtones de matière organique riparienne dans le ru, plus que de la production primaire autochtone de COD dans ces petits cours d'eau, une production benthique, possible à certaines périodes, restant toutefois à étudier.

Les ruisseaux de cette tête de bassin des Avenelles, comme sans doute tous ceux des petits bassins du réseau

hydrographique de la Seine, sont donc bien des « hot spots » de dégazage de CO<sub>2</sub> (6.2-7.5 gC/m<sup>2</sup>/j, pour la surface de l'eau), avec des émissions similaires aux flux obtenus à partir d'une approche de modélisation dans tous les petits ordres du bassin de la Seine (Tableau 3.1 ci-dessous; Marescaux et al., 2020). Dès les têtes de bassins, les hydrosystèmes sont donc sources de gaz à effet de serre (GES). Parmi les principaux GES, seul le CO<sub>2</sub> est analysé ici, bien que du méthane (CH<sub>4</sub>) et du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) puissent aussi être émis dans les milieux, anoxiques ou suboxiques, riches en matière organique et en nitrate.

### 3. Les réservoirs : une production primaire autochtone consommatrice de CO<sub>2</sub>

Les milieux stagnants (lacs, réservoirs, mais sans doute aussi sablières et étangs) jouent un rôle essentiel dans la production et transformation du carbone ; ils reçoivent et transforment les apports terrestres (dissous — nutriments — et particulaires — matière en suspension) issus de leur bassin versant. Ces écosystèmes, loin d'être de simples conduits des flux d'éléments dissous et particulaires, sont au contraire de vrais réacteurs (Akbarzadeh et al., 2019; Cole et al., 2007; Tranvik et al., 2009). Les processus écologiques et biogéochimiques y sont en effet intenses,

favorisés par un temps de résidence des eaux assez long, par rapport aux milieux courants, pour y permettre le développement végétal (algues planctoniques et/ou benthiques, végétaux supérieurs macrophytiques, par exemple). Dans les milieux stagnants peu pollués par la matière organique allochtone (apports diffus par le bassin versant, apports ponctuels par des rejets industriels ou domestiques), la photosynthèse est une entrée principale de carbone organique qui, minéralisée, conduit, sous différentes conditions d'oxygénation, à des émissions de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{CH}_4$  vers l'atmosphère. Selon les chiffres fournis à l'échelle globale, les émissions de GES par les réservoirs représenteraient de 10 à 30 % des émissions totales (Li et al., 2021; Deemer et al., 2016). Ici, comme pour les rivières de têtes de bassin, seul le comportement du  $\text{CO}_2$  des 3 lacs-réservoirs de Champagne sera examiné, mais les 3 GES sont considérés dans Yan et al. (2024).

Contrairement, à ce qui a été observé dans les têtes de bassin, la variabilité saisonnière des concentrations est une caractéristique importante de la qualité de l'eau des réservoirs (Figure 3.5). Dans les eaux de surface, la température, et la lumière sont des facteurs de contrôle majeurs du métabolisme de la colonne d'eau, conduisant à une sursaturation en oxygène dissous dès

le printemps grâce à l'augmentation de la photosynthèse (Figure 3.5a, b); le développement d'une biomasse autochtone avec une diminution des concentrations en nutriments se traduit aussi par une augmentation en COD pendant tout l'été (Figure 5c). Ce schéma de fonctionnement des réservoirs de la Seine est stable dans le temps (Garnier et al., 1999; 2000; Yan et al., 2021) et est observé dans d'autres sites (cf. par exemple, Balmer et Downing, 2011; Gu et al., 2011).

Les concentrations en  $\text{CO}_2$ , systématiquement plus faibles dans les réservoirs que dans les rivières qui les alimentent, sont les plus élevées en hiver et même au printemps, malgré la photosynthèse qui le consomme, en raison des apports par les rivières amont lors de la période de remplissage (décembre-juin). Les  $\text{pCO}_2$  diminuent en été et en automne en période de vidange (juillet-novembre); les restitutions contribuent en effet à diminuer le rapport surface/volume des ouvrages accentuant ainsi l'accès à la lumière et aux nutriments, ce qui favorise la production primaire, et conduit à des épisodes de sous-saturation par rapport à la  $\text{pCO}_2$  atmosphérique (Figure 3.5d). Ces sous-saturations en  $\text{CO}_2$  sont largement observées dans bien d'autres systèmes stagnants (par ex., Xu et al., 2019).



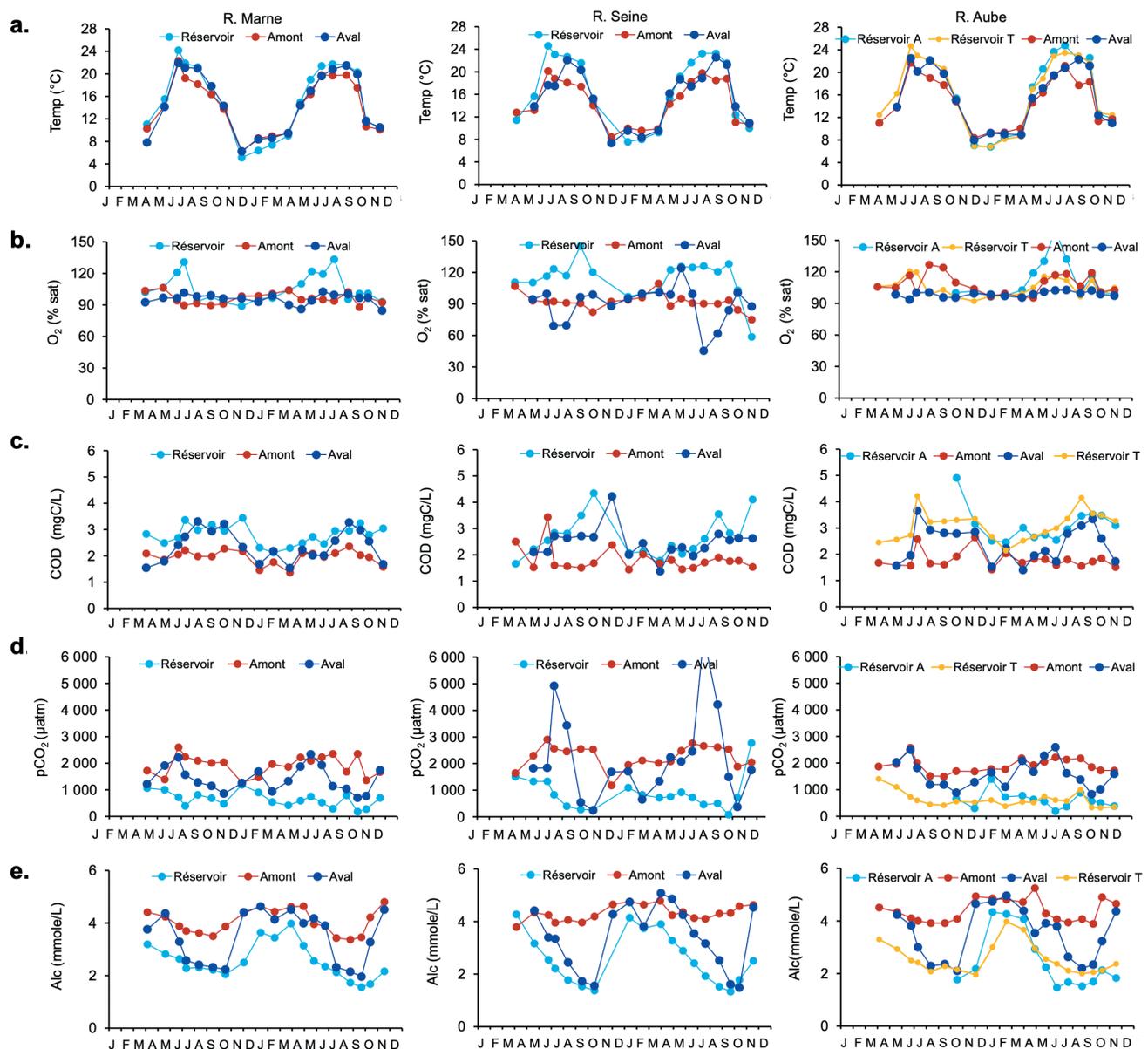


Figure 3.5. Variations saisonnières a. de la température, b. de la saturation en oxygène dissous (O<sub>2</sub>), c. de la concentration en carbone organique dissous (COD), d. de la concentration en CO<sub>2</sub> et e. des valeurs de l'alcalinité (Alc) dans les trois réservoirs de Champagne (Marne, Aube\* et Seine). Les concentrations dans les rivières en amont et aval immédiat des réservoirs sont montrées en comparaison. \*Le réservoir Aube comprend deux sous-réservoirs (Amance : Réservoir A; Temple : Réservoir T).

En moyennant les concentrations en CO<sub>2</sub>, pour les périodes de remplissage et de restitutions, il apparaît encore plus clairement que les concentrations sont plus faibles dans les réservoirs et qu'elles s'approchent des valeurs de la saturation atmosphérique en période estivale de restitution; de plus l'eau restituée diminue les concentrations dans les rivières à l'aval des réservoirs (Figure 3.6).

L'ensemble de ces résultats montrent que le métabolisme des réservoirs, fortement contrôlé par les processus biogéochimiques, est aussi dépendant de leur régulation hydrologique caractérisée par leur remplissage et leur vidange, respectivement pour les besoins d'écrêtement des crues et de soutien du débit d'étiage.

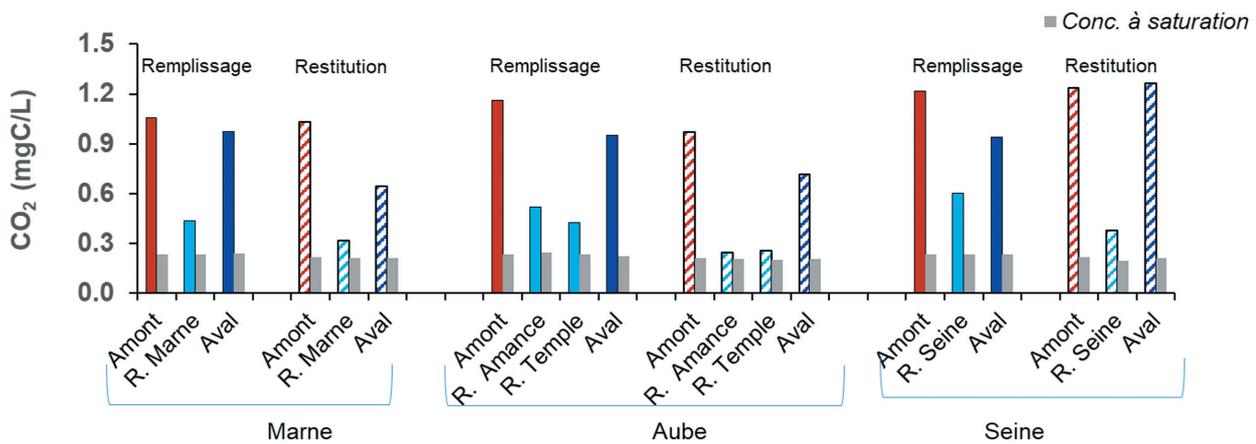


Figure 3.6. Concentrations moyennes en CO<sub>2</sub> (mgC/L) pour les périodes de remplissage (histogrammes pleins) et de vidange (histogrammes hachurés) dans les trois réservoirs de Champagne (Marne, Aube et Seine). Les histogrammes en gris représentent les concentrations atmosphériques moyennes saisonnières du CO<sub>2</sub> (d'après Yan et al., 2024). Les concentrations dans les rivières en amont et aval immédiat des réservoirs sont montrées en comparaison.

La concentration du CO<sub>2</sub> et la détermination de sa saturation dans l'eau ainsi que du coefficient de diffusion vers l'atmosphère (Yan et al., 2024) permettent d'évaluer les émissions des réservoirs à environ 0,13 gC-CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/j, soit, en moyenne annuelle, 15 à 25 fois moins que dans les rivières à l'entrée des réservoirs (Figure 3.7). Pour mémoire, les têtes de bassins comme les Avenelles émettent de l'ordre de 7 gC-CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/j, de sorte que les réservoirs émettent environ 50 fois moins de CO<sub>2</sub> que les rivières des têtes de bassins (cf. § 3,1; Tableau 3.1).

La modélisation Barman (Encart 3.2 : Barman, un modèle simplifié de milieux stagnants) permet d'examiner les flux de carbone relatifs au métabolisme qui n'ont pas été spécifiquement mesurés (Figure 3.8). Les différences,

entre l'entrée et la sortie, en matière organique totale et en carbone, résultent des processus de rétention et/ou élimination (Figure 3.8).

Concernant le CID, 83 % du flux entrant ressort sous forme de CID (58 %) et de CO<sub>2</sub> (25 %), le reste (17%) étant stocké sous forme de carbonate de calcium ou de biomasse, plus ou moins temporairement, le métabolisme interne mobilisant grandement les flux qui entrent dans le système (Figure 3.8). La matière organique totale (dissoute et particulaire) présente aussi un déficit d'environ 24 %, avec des flux internes bien supérieurs aux flux d'entrée et de sortie.

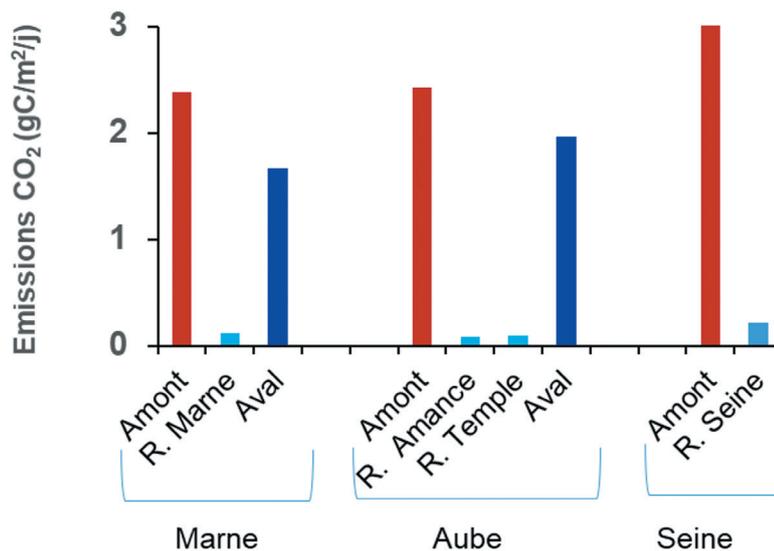


Figure 3.7. Flux de CO<sub>2</sub> dans les trois réservoirs de Champagne dans les trois réservoirs de Champagne (Marne, Aube et Seine, d'après Yan et al., 2024). Les flux dans les rivières en amont et aval immédiat des réservoirs sont montrés en comparaison.

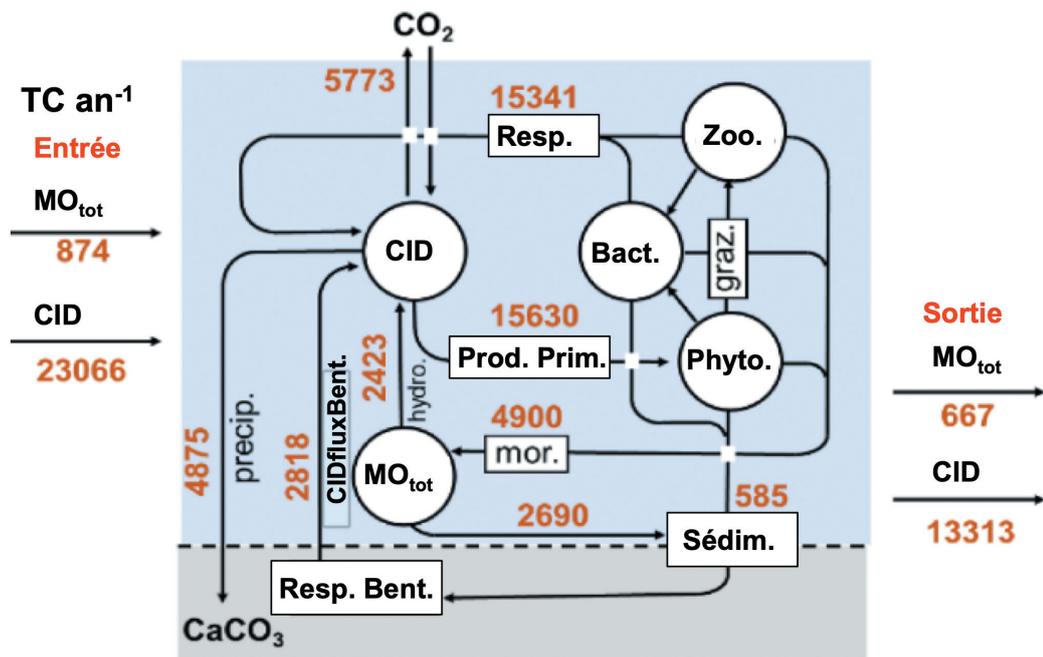


Figure 3.8. Bilan du carbone dans le réservoir de la Marne, au cours d'un cycle hydrologique annuel (de décembre 2019 à novembre 2020). (cf. les valeurs détaillées pour les trois réservoirs dans Yan et al., 2022).

Les 5773 tonnes/an de CO<sub>2</sub> calculées par le modèle (soit 0,33 gC-CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/j) et émises vers l'atmosphère par le Lac-réservoir du Der Chantecoq sur la Marne, sont plus élevées, mais du même ordre de grandeur que la valeur d'environ 0,13 gC-CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/j obtenue à partir des mesures de terrain (cf. Figure 3.7; Tableau 3.1).

Il est important de souligner que les émissions de CO<sub>2</sub> des réservoirs de Champagne sont faibles par rapport aux ruisseaux des têtes de bassins de la Seine, et inférieures à celles établies à l'échelle globale pour d'autres réservoirs

(Yan et al., 2024, d'après Deemer et al., 2016). De plus, les émissions de CO<sub>2</sub> des réservoirs dominent largement les autres émissions de GES (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), (Yan et al., 2024), ce qui minimise l'impact des GES des réservoirs. Il n'en reste pas moins que les études des processus d'émissions des GES des milieux stagnants, y compris ceux des réservoirs de Champagne, sont encore nécessaires notamment pour préciser les hétérogénéités spatiales, enrichir la formalisation des processus, au niveau de l'interface eau-sédiment notamment, et améliorer la paramétrisation du modèle.



### Encart 3.2 : Barman, un modèle simplifié de milieux stagnants

Dès le milieu des années 1990, un modèle simplifié de réservoir a été élaboré avec une représentation simplifiée des conditions hydrauliques, ce milieu stagnant étant considéré comme un réacteur biogéochimique parfaitement mélangé (Garnier et al., 2000). Il implique le modèle des processus biogéochimique RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et Billen, 1994). Ce modèle Barman intègre désormais la dernière version du code RIVE, recodé en Python (pyRive, v3.2; <https://gitlab.in2p3.fr/rive/pyrive>). Les calculs des échanges de nutriments à l'interface eau-sédiment (Thouvenot et al., 2007) ont été remplacés par une méthode algorithmique simplifiée (Billen et al., 2015); un module de carbone inorganique déjà mis en œuvre pour simuler les concentrations de  $\text{CO}_2$  dans les rivières a été nouvellement inclus au modèle RIVE (Marescaux et al., 2020; Yan et al., 2022).

La quantité et la qualité des rivières à l'amont des réservoirs sont les principales conditions limites du modèle de Barman. Les données hydrologiques journalières des rivières à l'amont et à l'aval des réservoirs (fournies par les Grands Lacs de Seine, <https://www.seinegrandslacs.fr/>), permettent en outre de calculer le volume et la profondeur des réservoirs, sur la base d'une représentation simplifiée de la morphologie (Garnier et al., 2000; Thieu et al., 2006).

Le  $\text{CO}_2$  est dérivé du calcul de la quantité d'ions  $\text{H}^+$  et de l'alcalinité et CID (Stumm et Morgan, 1996). Les équations permettant de déterminer l'alcalinité et CID sont décrites dans Marescaux et al. (2020) et Yan et al. (2022); elles prennent en compte les processus de respiration (bactérienne, benthique et zooplanctonique), de dénitrification et de nitrification, et ceux des productions primaires brute (photosynthèse) et nette (formation de biomasse).

Le modèle montre une bonne performance à reproduire les données observées (Figure 1.E3.2). Les résultats sont présentés ici pour le réservoir Marne (cf. Yan et al., 2022, pour les réservoirs Seine et Aube).

Compte tenu de l'adéquation entre les simulations et les observations, la production primaire nette (P, en positif) et la somme des respirations (R, en négatif) peuvent être analysées (Figure 2.E3.2). Ils montrent des variations synchronisées dans le réservoir Marne (Figure 2.E3.2), avec toutefois une production nette de l'écosystème (P moins R) positive au printemps avant que les organismes hétérotrophes qui en dépendent, par exemple les bactéries, forment une assez grande communauté pour une minéralisation du stock de matière organique phytoplanctonique; cette production nette de l'écosystème est également positive en automne en fin de vidange (avec une faible profondeur) quand la photosynthèse l'emporte sur la respiration (Figure 2.E3.2).

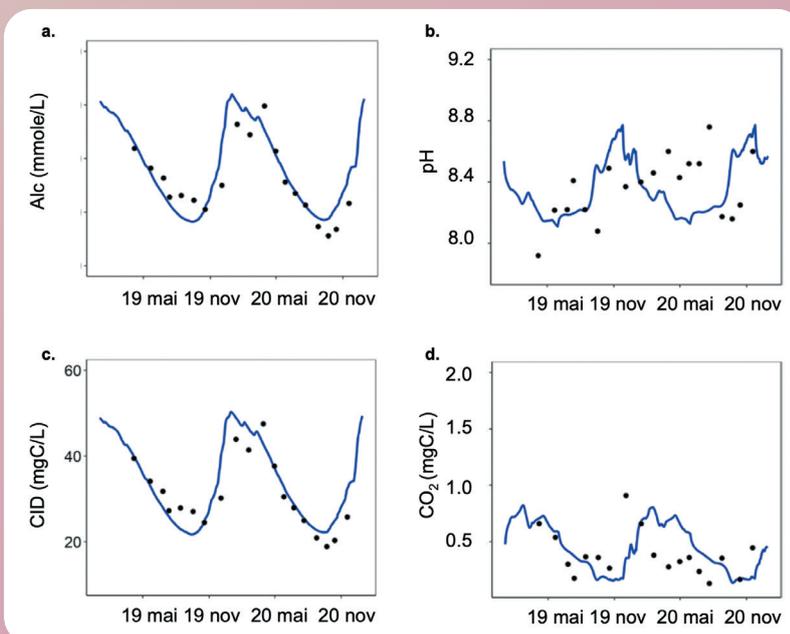


Figure 1.E3.2. Simulations (lignes bleues) et observations (points noirs) des variables principales du système  $\text{CO}_2$  dans le réservoir Marne (2019-2020).  
(a) Alc, (b) pH, (c) CID, et (d)  $\text{CO}_2$ .

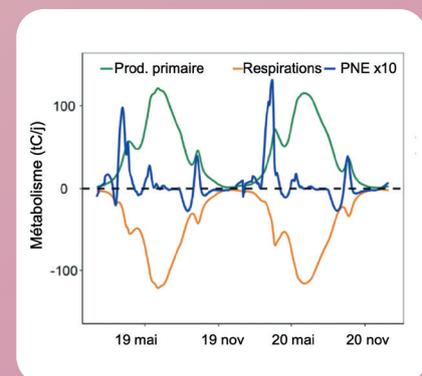


Figure 2.E3.2. Bilan journalier du métabolisme (t C/j) du réservoir Marne en 2019 et 2020 : production primaire nette, somme des respirations, la différence étant la production nette de l'écosystème (PNE). La ligne pointillée noire indique une production primaire nette égale aux respirations,  $P$  moins  $R$  = zéro.



## 4. Le réseau hydrographique : une sursaturation en CO<sub>2</sub> d'origine diffuse et ponctuelle

Les flux de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère en provenance des réseaux hydrographiques sont le plus souvent soumis à des incertitudes dans leur détermination (manque de données dans les têtes de bassin et dans les petits réservoirs) et à des variations régionales (climat et caractéristiques du bassin versant), (Cole et al., 2007; Battin et al., 2009; Raymond et al., 2013; Drake et al., 2018).

Dans les rivières, le CID provient en partie (cf. 3.2.1) des eaux souterraines via la respiration des sols, le CO<sub>2</sub> étant en partie dégazé vers l'atmosphère, mais aussi utilisé via l'altération des roches, conduisant à la production de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dans le bassin carbonaté de la Seine, le CID est essentiellement sous forme de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et correspond à l'alcalinité. Le carbone organique (COD et COP) en provenance des sols ou des zones ripariennes est aussi à l'origine de CID par l'intermédiaire de la **minéralisation biologique** et/ou enfouissement dans le sédiment (Regnier et al., 2013).

Dans l'ensemble, les rivières sont sursaturées en CO<sub>2</sub>, par rapport à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique actuelle (415 µatm) et se comportent donc généralement comme des sources de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère (Lauerwald et al., 2015). Les mesures réalisées dans le réseau hydrographique de la Seine, à des sites représentatifs des occupations des sols du bassin (zones humides, prairies, forêts, terres arables) montrent en effet

une sursaturation (Figure 3.9), (Marescaux et al., 2018). Cette sursaturation est la plus élevée dans les ruisseaux associés aux zones humides (5000 µatm), puis à ceux des prairies (3000 µatm) et enfin à ceux des forêts et des terres arables (1500 µatm). Les teneurs du grand axe Seine-Aval urbanisé sont intermédiaires (2000-3000 µatm). On peut noter que la sursaturation est la plus élevée au printemps et en été (activité biologique plus intense).

À noter que les valeurs en pCO<sub>2</sub> basées sur des mesures (Figure 3.8) ont été comparées à celles calculées à partir du pH, de l'alcalinité totale et de la température de l'eau, et conduisent à une relation linéaire significative entre les valeurs mesurées et calculées; les suivis de routine du pH, de l'alcalinité totale et de la température de l'eau peuvent donc être interprétés en termes de pCO<sub>2</sub> (Marescaux et al., 2018).

Grâce aux données bancarisées par les institutions partenaires du PIREN-Seine (ici, AESN et Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne, SIAAP), l'évolution de la pCO<sub>2</sub> a pu être calculée sur le long terme (1970-2015) et comparée au flux de carbone organique total biodégradable (COTB) issu des stations d'épuration (STEU) du SIAAP. Cette période, d'abord marquée par une augmentation de la pollution organique (et minérale), maximale dans les années 1990-2000, a largement diminué à partir des années 2000 avec une amélioration des traitements des eaux usées (Garnier et al., 2020).

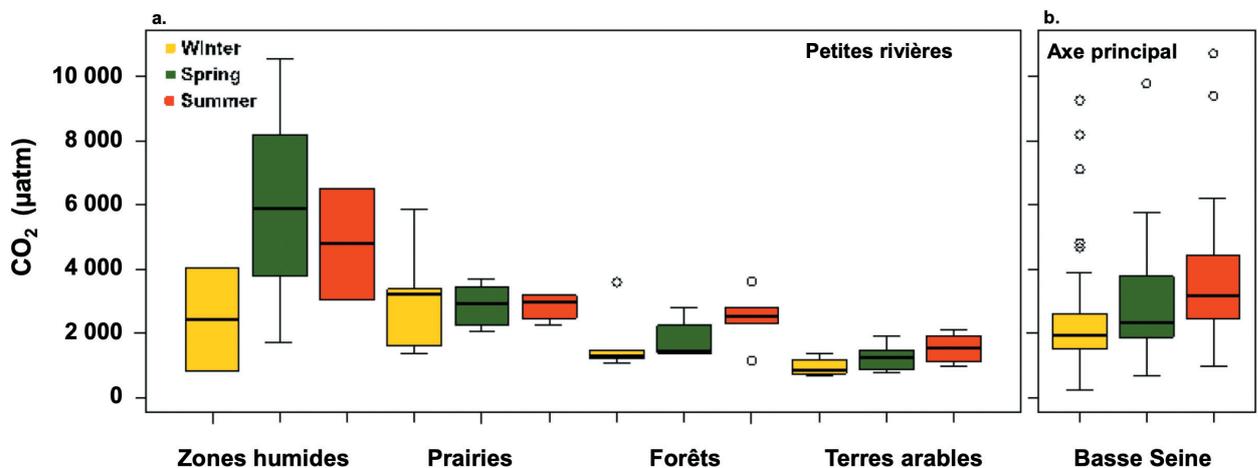


Figure 3.9. a. Valeurs des pCO<sub>2</sub> mesurées en fonction de l'usage du sol (zones humides, prairies, forêts, terres arables) et des saisons, pendant les campagnes de terrain de 2016 et 2017. b. Valeurs des pCO<sub>2</sub> calculées à partir des données bimensuelles existantes sur le pH, l'alcalinité totale et la température de l'eau à la sortie de la Seine (station de Poses données Agence de l'Eau Seine Normandie, AESN) de 2013 à 2015 et agrégées aussi par saison. Les parties inférieures, intermédiaires et supérieures des boîtes représentent respectivement les 25<sup>e</sup>, 50<sup>e</sup> et 75<sup>e</sup> percentiles, les cercles vides représentent les valeurs extrêmes.

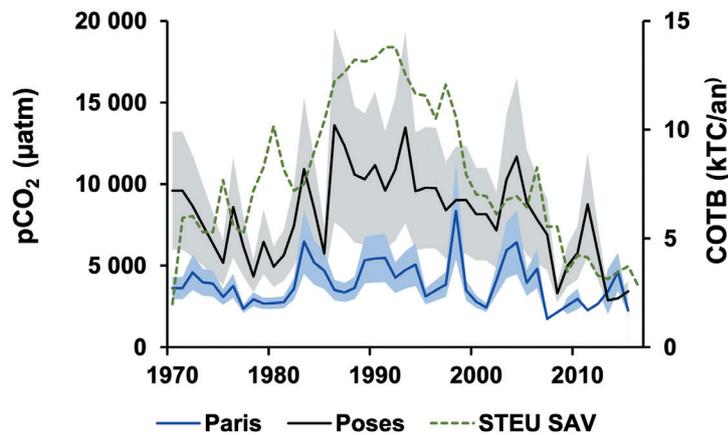


Figure 3.10. Variations à long terme de la  $p\text{CO}_2$  calculée de 1970 à 2015 (données AESN) sur deux sites de la Seine à l'entrée de Paris (courbe bleue) et à l'exutoire à Poses, en aval de la principale station d'épuration Seine aval (SAV), qui traite la majorité des effluents domestiques de l'agglomération parisienne (courbe noire). Les zones ombrées associées représentent les intervalles de confiance à 95 %. La courbe en pointillés verts représente les flux de carbone organique total biodégradable (COTB) rejetés par les stations d'épuration du SIAAP dans la Seine.

L'évolution du COTB (estimé à partir de la DBO — fournie dans Rocher et Azimi, 2017 — par la relation  $\text{COTB} = 0,35 \text{ DBO}$  - $R^2 = 0,91$ ,  $n = 23$  — établie par Servais et al., 1999) est parallèle à l'évolution de la  $p\text{CO}_2$  à l'aval à Poses, alors que les teneurs en amont sont relativement stables (Figure 3.10). Ces tendances démontrent donc que les apports en matière organique sont à l'origine des sursaturations en  $\text{CO}_2$  en Basse Seine (Marescaux et al., 2018); cette même étude a par ailleurs montré que la charge organique autochtone, celle de la biomasse phytoplanctonique, contribue également à ces  $p\text{CO}_2$  élevées lors des périodes de blooms algaux, observés également avant l'amélioration des traitements du phosphore (Garnier et al., 2020).

Par comparaison aux valeurs obtenues pour la Seine (Figure 3.9), la  $p\text{CO}_2$  dans les cours d'eau du monde a été évaluée en moyenne à 1600  $\mu\text{atm}$  avec des valeurs extrêmes de 132 à 11770  $\mu\text{atm}$  (Raymond et al., 2013).

Grâce aux recherches menées dans le cadre du PIREN-Seine, il est ainsi démontré que les métabolismes à l'origine des émissions de  $\text{CO}_2$ , sont de nature et d'intensité différentes, le long du continuum aquatique, des têtes de bassin à l'estuaire.

Pour quantifier les émissions de  $\text{CO}_2$  à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine, le modèle Riverstrahler, incluant la dernière version du modèle des processus biogéochimiques et en particulier le système

$\text{CO}_2$ -carbonates a été utilisé avec sa plateforme PyNuts qui permet de prendre en compte les **conditions aux limites** de manière rigoureuse et systématique (Marescaux et al., 2020). Outre la géomorphologie et l'hydrologie du réseau hydrographique, pris en compte sur la base des travaux de l'AESN pour l'Etat des Lieux relatif à la directive-cadre l'eau (DCE, 2000), les apports diffus et ponctuels doivent aussi être pris en compte et déterminés à partir d'interprétation et d'analyses de bases de données existantes.

Les deux composantes du débit, superficiel et souterrain, doivent être renseignées pour toutes les variables du modèle, soit une trentaine. L'attribution, à ces deux composantes, des formes de l'azote, du phosphore, de la silice et du carbone organique, des compartiments biologiques a été largement décrite (cf. la récente mise à jour pour l'état des lieux 2025, Renaud et al., 2024). Alors que les apports ponctuels de  $\text{CO}_2$  ainsi que ceux des réservoirs ont été basés sur quelques mesures de terrain (Marescaux et al., 2020), les apports diffus en carbone inorganique des eaux souterraines ont été calculés à partir des données du CID et de l'alcalinité totale issues de la Base ADES (<https://ades.eaufrance.fr/>).

Les données ADES sont moyennées par Masse d'Eau SOuterraine (MESO), pour obtenir une bonne représentation de leur hétérogénéité spatiale dans le bassin de la Seine. Comme attendu, les eaux carbonatées ont en moyenne des concentrations en CID et alcalinité plus élevées, contrairement aux eaux cristallines (Figure 3.11).

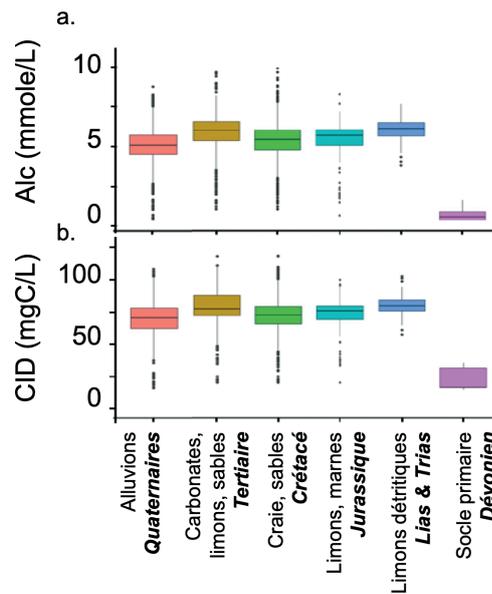


Figure 3.11. Représentation des concentrations en a. alcalinité totale (mmol/L) et b. en CID, mgC/L dans les eaux souterraines par regroupant les unités MESO (source : ADES). Les parties inférieures, intermédiaires et supérieures des boîtes représentent respectivement les 25<sup>e</sup>, 50<sup>e</sup> et 75<sup>e</sup> percentiles et les cercles vides représentent les valeurs extrêmes.

Les concentrations en CID et alcalinité par MESO ont ensuite été spatialement moyennées pour renseigner chaque unité de modélisation du modèle pyNuts-Riverstrahler (69 unités au total en fonction des ordres de Strahler) (Marescaux et al., 2020).

Dans les petits ordres de Strahler, les concentrations en surface sont, en première approximation, considérées comme proches de celles des aquifères, avec un dégazage du CO<sub>2</sub> calculé avec les coefficients de transferts adaptés.

D’une manière générale, les simulations reproduisent bien les observations moyennes dans le continuum aquatique (Figure 3.12). Les concentrations en CO<sub>2</sub> sont les plus élevées en tête de bassin, où l’influence de la respiration des sols est importante, puis diminuent aux ordres intermédiaires, et s’accroissent de nouveau en basse Seine, notamment à l’aval de l’agglomération parisienne, en grande partie en raison de la charge organique des effluents urbains rejetés.

Il existe aussi une bonne adéquation entre les simulations et les observations à l’échelle saisonnière, aux 4 stations documentées d’amont en aval (Figure 3.13).

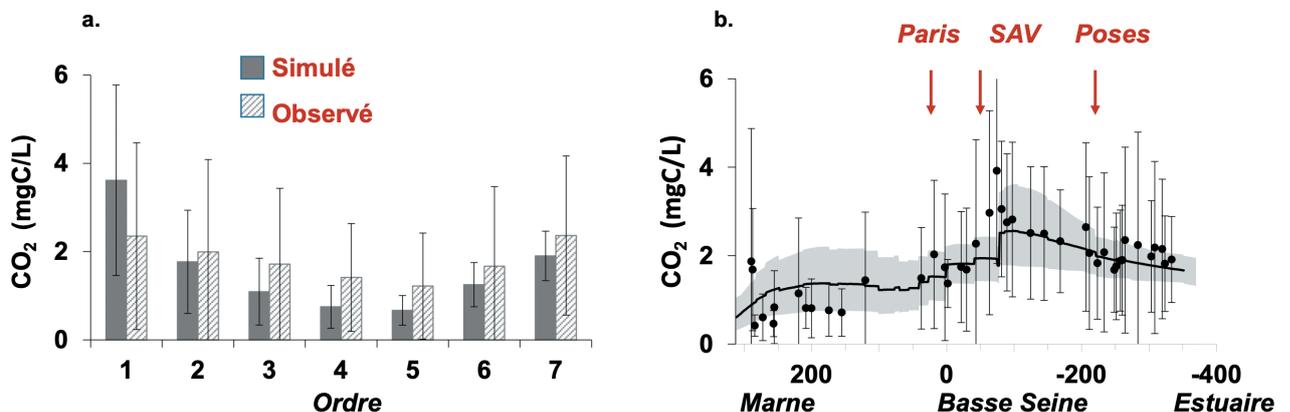


Figure 3.12. Concentrations en CO<sub>2</sub> (mgC/L) simulées par le modèle pyNuts-Riverstrahler (gris foncé) et observées (gris clair) a. en fonction des ordres de rivière, b. dans les axes principaux de la Marne et de la Seine (Basse Seine). Moyenne sur la période 2010-2013 (les barres indiquent les écarts types).

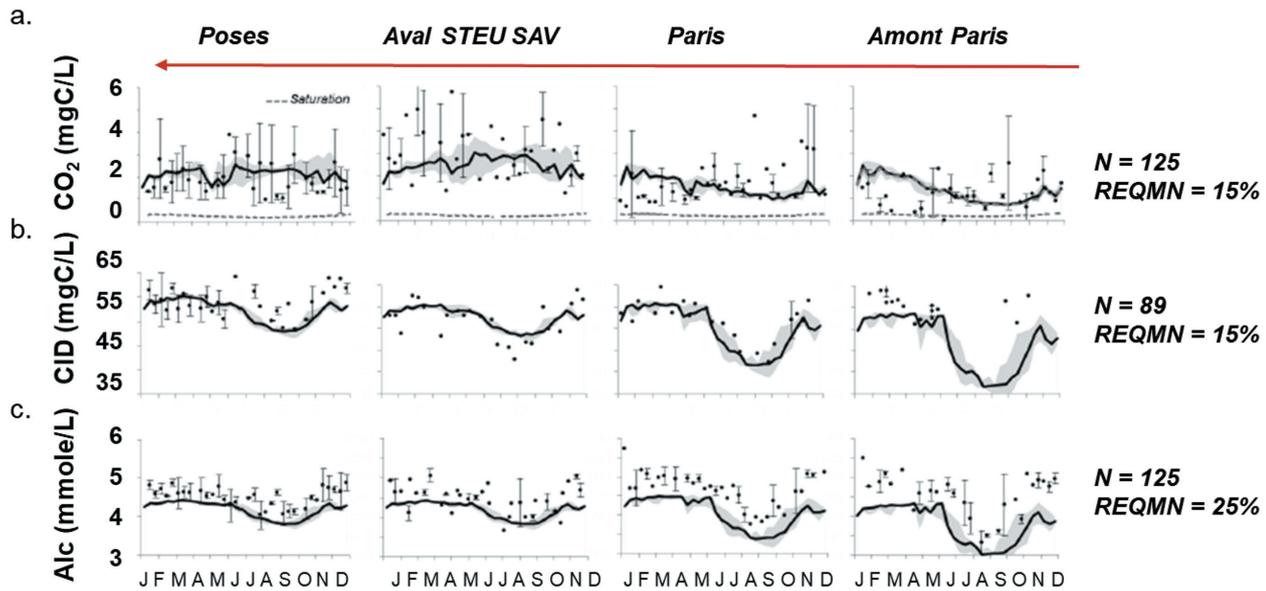


Figure 3.13. Variations saisonnières a. des concentrations en CO<sub>2</sub>, mgC/L (et CO<sub>2</sub> sat, mgC/L), b. du carbone inorganique dissous (CID, mgC/L), et c. d'alcalinité totale (Alc, mmole/L). Quatre stations de surveillance d'intérêt le long du cours principal de la Marne et de la Seine inférieure sont représentées : Ferté-sous-Jouarre (en amont de Paris sur la Marne), Paris sur la Seine inférieure (en amont de Charenton), en aval de la station d'épuration (STEU SAV), et à la sortie du bassin (Poses). Des analyses de la métrique REQMN (racine de l'erreur quadratique moyenne normalisée) ont été réalisées sur les variations interannuelles par période de 10 jours pour la période 2010-2013, en combinant les observations et les simulations aux quatre principales stations de surveillance. L'enveloppe des simulations correspond aux écarts types (zone grise). Pour les données observées, les barres correspondent aux écarts types.

La validation des résultats de simulation à une échelle spatio-temporelle a conduit à une cartographie du CO<sub>2</sub>, pour l'ensemble du chevelu caractérisant le réseau hydrographique de la Seine (Figure 3.14).

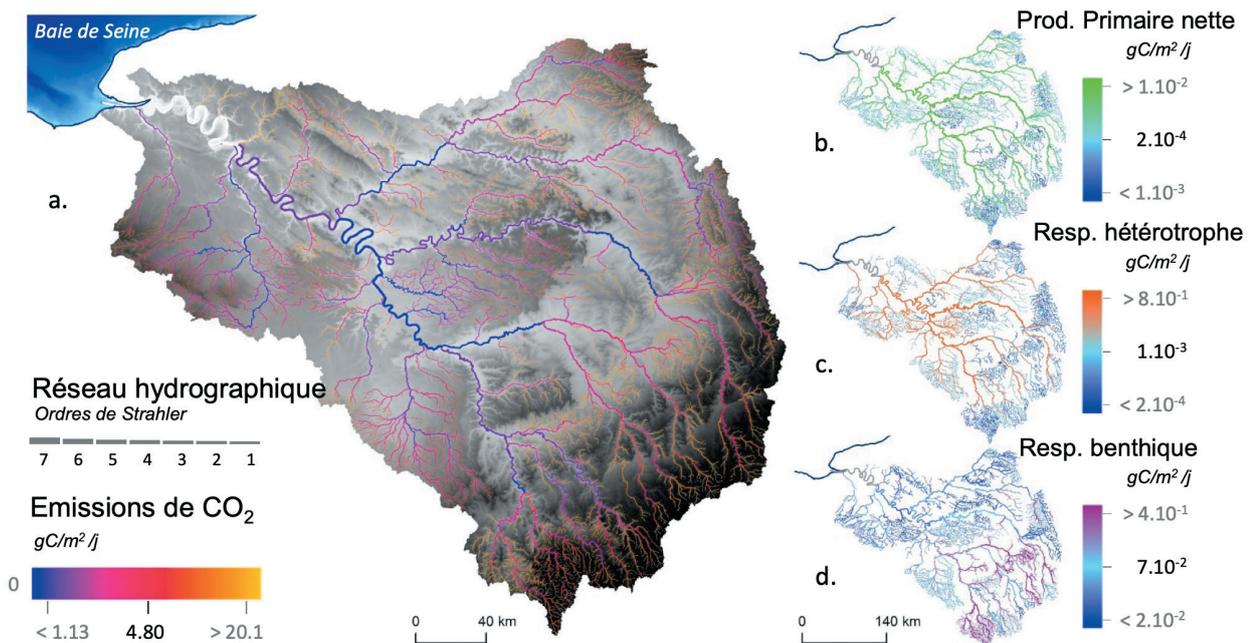


Figure 3.14. a) Dégazage de CO<sub>2</sub> (de bleu à jaune, gC/m<sup>2</sup>/j) dans le réseau hydrographique de la Seine tel que simulé par la modélisation pyNuts-Riverstrahler et moyennés sur la période 2010-2013. L'intensité des processus impliqués, simulés également sont également présentés : b) production primaire phytoplanctonique nette (bleu à vert, gC/m<sup>2</sup>/j), c) la respiration hétérotrophe de la colonne d'eau (bleu à rouge), et d) la respiration benthique (bleu à violet, gC/m<sup>2</sup>/j).



	Têtes de Bassin	Réseau hydro.	Réservoirs
	gC/m <sup>2</sup> /j	gC/m <sup>2</sup> /j	gC/m <sup>2</sup> /j
Observations	6.2 - 7.5 <sup>i</sup>	1.5 - 4.0 <sup>ii</sup>	0,13 <sup>v</sup>
Modélisation	4.8 - >20 <sup>iii</sup>	3.8 <sup>iv</sup>	0,33 <sup>v</sup>

i Sous-bassin des Avenelles, bilan à partir de mesures, Garnier et al., 2025,

ii Ordres 5 à 7 du réseau hydrographique de la Seine, Marescaux et al., 2018

iii Têtes de bassin de la Seine, cf. Fig. 14 et Marescaux et al., 2020

iii Bilan modélisé du réseau hydrographique de la Seine, Marescaux et al., 2020

v Observations, Yan et al., 2024, et modélisation, Yan et al., 2022

**Tableau 3.1. Émissions comparatives de CO<sub>2</sub> dans les différents compartiments du réseau hydrographique de la Seine (Têtes de bassin, réservoirs et réseau hydrographique dans son ensemble).**

Si cette représentation permet de confirmer les spécificités spatiales des émissions de CO<sub>2</sub>, l'approche de modélisation présente aussi l'intérêt de calculer un bilan global des émissions de CO<sub>2</sub> pour l'ensemble de la surface de l'eau du chevelu des rivières de la Seine, jusqu'à Poses, égal à 364 +/-99 ktC/an ; ce bilan correspond à un flux d'émission de 3,8 gC/m<sup>2</sup>/j, de l'ordre de 2 fois moins que les émissions par les têtes de bassins, considérées seules (Tableau 3.1).

Cette modélisation conduit également au bilan des différentes formes du carbone, et les émissions de CO<sub>2</sub> représentent 31 % des exportations de carbone inorganique, le reste étant exporté sous forme de CID.

L'intégration d'amont en aval du continuum aquatique, permet aussi de montrer que les flux de carbone organique à l'exutoire de la Seine à Poses sont d'environ 10 fois plus faibles que ceux du carbone inorganique, contre 30 fois en tête de bassin.

## 5. Le concept de Production vs Respiration, quantifié dans le continuum aquatique de la Seine

Pour rappel, en climat tempéré, les eaux des milieux stagnants, contrairement aux rivières, ne sont que légèrement sursaturées en pCO<sub>2</sub> ou sont proches de la saturation, voire parfois sous-saturées, comme c'est le cas des réservoirs de la Seine (cf. ci-dessus).

L'état de saturation du CO<sub>2</sub> dans les rivières, s'il dépend des apports diffus par les sols, dépend aussi largement

des apports ponctuels et du fonctionnement écologique dans les grands axes; l'ensemble des variables qui caractérisent l'autotrophie et l'hétérotrophie constitue un des bons indicateurs de l'état écologique des masses d'eau (Garnier et Billen, 2007). Les éléments biogènes résultant des apports par les bassins versants et à l'origine de l'état trophique des masses d'eau figurent en effet clairement dans la directive-cadre sur l'eau (DCE, 2000) pour la définition et l'atteinte du bon état écologique, au même titre que d'autres ensembles de variables comme les caractéristiques hydromorphologiques, les richesses et diversités des peuplements biologiques, et les substances potentiellement toxiques.

Le *River Continuum Concept* (RCC, Vannote et al., 1980) décrit d'amont en aval l'équilibre entre la production primaire et la respiration (autotrophie vs. hétérotrophie). Ce concept établit que pour des milieux naturels, la respiration est supérieure à la production dans les têtes de bassin (P/R <1, hétérotrophie), et inversement dans les grands axes de rivières (P/R >1, autotrophie); P/R est donc un indicateur du métabolisme des éléments biogènes. Grâce à la modélisation Riverstrahler du PIREN-Seine, le RCC a pu être pour la première fois quantifié à l'échelle du réseau hydrographique (Garnier et Billen, 2007). Dans le continuum aquatique de la Seine, au maximum de son anthropisation au moment de la mise en œuvre de la DCE, le gradient régulier amont-aval décrit par le RCC avait montré des discontinuités majeures, avec des successions de phase hétérotrophe/autotrophe (Garnier et Billen, 2007).

Ces calculs ont été remis à jour pour les années récentes (2017 à 2021) grâce à des simulations réalisées pour l'examen de l'État des Lieux 2025 de l'AESN avec Riverstrahler, sous sa plateforme PyNuts (Renaud et al., 2024). P représente la production primaire

nette des algues phytoplanctoniques (activité autotrophe) et R la somme des respirations planctoniques (bactérienne et zooplanctonique) et de la respiration benthique (activités hétérotrophes). P et R sont exprimés en  $\text{gC/m}^2/\text{j}$ .

La trajectoire des valeurs de P vs. R en fonction de l'ordre montre bien un gradient amont-aval, avec une forte hétérotrophie ( $R \gg P$ ) dans les cours d'eau de petits ordres (de 1 à 3,  $\geq 1 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ ), un équilibre des valeurs P vs. R aux ordres intermédiaires (4-5), toutefois faibles ( $< 0,2 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ ) et une augmentation des valeurs P et R aux plus grands ordres (6-7,  $\geq 1 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ ) avec une tendance à l'autotrophie ( $P > R$ ), (Figure 3.15 a). Les tendances estivales des différentes années, considérées séparément, montrent la même trajectoire amont-aval (Figure 3.15b), de sorte que des moyennes saisonnières des 5 années peuvent être considérées comme représentatives.

Pour une analyse spatiale, les valeurs simulées des P vs. R ont été sélectionnées aux exutoires des grands sous-bassins, Marne, Seine amont et Oise (Figure 3.16a), ainsi que pour 4 stations de la Basse Seine, à l'amont et à l'aval de la STEU SAV (Maisons-Laffitte et Triel, respectivement), ainsi qu'à Porcheville et Poses, au milieu de la Basse Seine et à son exutoire, respectivement (Figure 3.16b).

D'un point de vue saisonnier, à l'exutoire des sous-bassins de la Marne et de l'Oise surtout, les pics de production primaire caractéristiques des conditions d'eutrophisation au printemps (d'avril à juin) dans les années 1990, ne sont plus aussi intenses (jusqu'à  $1 \text{ gC/m}^2/\text{j}$  pour la présente période, Figure 3.16 a, contre 3 à  $6 \text{ gC/m}^2/\text{j}$  alors); la

gamme des valeurs de respiration est également moins large (jusqu'à  $1.5 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ , Figure 3.16a), mais jusqu'à  $3 \text{ gC/m}^2/\text{j}$  dans les années antérieures).

Aux exutoires de la Marne et de l'Oise, la production montre un équilibre avec la respiration (P et R  $\sim 1 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ ), alors que dans l'axe de la basse Seine, les simulations mettent en évidence une plus grande autotrophie au printemps et/ou en été (P : 2 à  $3 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ ). Les tendances semblent s'être désormais inversées puisque les valeurs de P atteignent des valeurs élevées de 3 et  $5 \text{ gC/m}^2/\text{j}$  au maximum de l'eutrophisation aux exutoires de la Marne et de l'Oise, avec, au contraire, des valeurs plus faibles dans l'axe de la Basse Seine, de 2 à  $3 \text{ gC/m}^2/\text{j}$  (Figure 3.16b). En termes d'hétérotrophie, une diminution de R d'environ  $1 \text{ gC/m}^2/\text{j}$  est observée tant aux exutoires de la Marne et de l'Oise que dans le secteur d'impact des STEU avec l'amélioration des traitements (Figures 3.16b et 3.17). Toutefois c'est toujours à Triel et à Porcheville que le caractère hétérotrophe de la Basse Seine est le plus marqué, à l'aval de SAV, secteur où les rejets en matière organique sont dégradés. À l'aval de la Basse Seine, à Poses, il est intéressant de remarquer qu'une hétérotrophie importante du système au printemps et en été est sans doute entretenue par une forte autotrophie, constituant une charge en matière organique (Figure 3.16b).

Les valeurs de P sont les plus faibles en hiver et en automne ( $< 0,5 \text{ gC/m}^2/\text{j}$ ), de même que celles de R, sauf dans l'axe de la basse Seine, à l'aval de la STEU SAV notamment (Triel et Porcheville, Figure 3.16b)

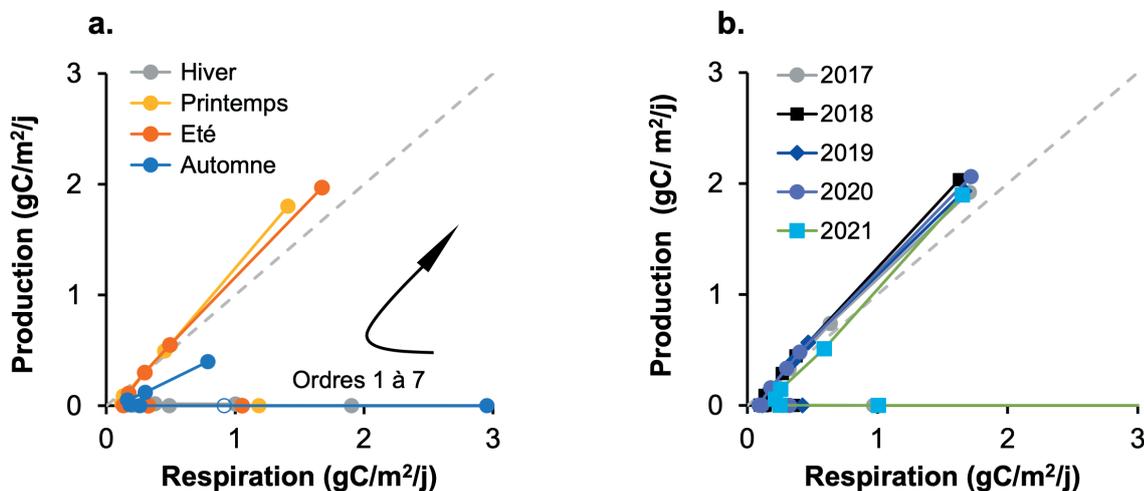


Figure 3.15. Production primaire phytoplanctonique (P) en fonction de la respiration planctonique et benthique (R), en  $\text{gC/m}^2/\text{j}$ . a. Valeurs moyennes des 5 années par saison en fonction des ordres 1 à 7 de la Seine. b. Valeurs moyennes estivales en fonction de l'ordre pour les 5 années. La flèche noire indique, pour a. et b., le sens de lecture des ordres, de 1 à 7.

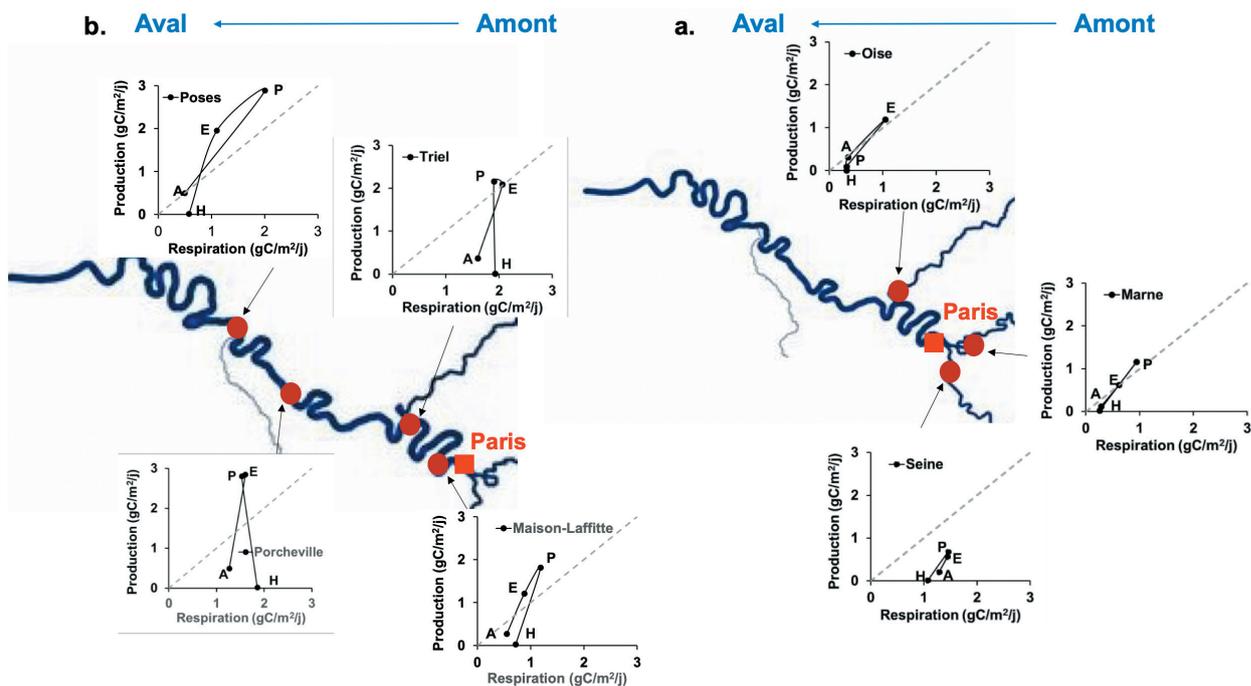
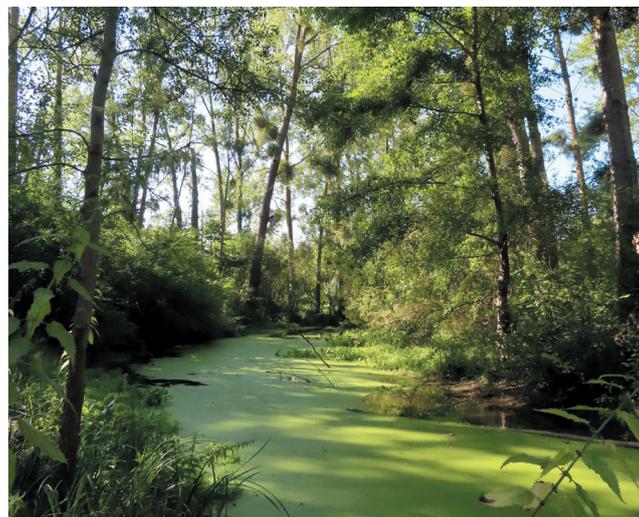


Figure 3.16. Production primaire phytoplanctonique (P) en fonction de la respiration planctonique et benthique (R), en gC/m<sup>2</sup>/j. a. Valeurs moyennes des 5 années par saison à l'exutoire des principaux sous-bassins. b. Valeurs moyennes des 5 années par saison pour les stations clés de la Basse Seine. H: hiver; P: printemps; E: été; A: automne.

Une modification de la trajectoire amont aval des P vs. R s'est clairement produite entre les deux périodes, celle d'avant les années 1990 et la période actuelle, depuis la mise en place de la DCE en 2000 accompagnée de traitements performants en STEU (Figure 3.17). Alors qu'il apparaissait de grandes discontinuités du fonctionnement écologique, marquées par une autotrophie prononcée aux exutoires des bassins de la Marne et de l'Oise (6), puis par une hétérotrophie accentuée à l'aval des rejets (7.b surtout), il se produisait un retour progressif (7.d) à un équilibre P vs. R (Figure 3.17a). La trajectoire actuelle semble plus proche de la description originale du RCC avec une évolution proche de la diagonale 1 :1 du P vs. R, et un maximum à Porcheville et/ou Poses (Figure 3.17b).

Cette nouvelle tendance est tout à fait réaliste, car les apports en matière organique par la STEU SAV, à l'origine des discontinuités marquées vers l'hétérotrophie ont considérablement diminué (cf. Figure 3.17). Le niveau de production primaire en Basse Seine semble cependant être surestimé par la modélisation, compte tenu des biomasses phytoplanctoniques d'au maximum 30 µg Chla/L pendant la période 2017-2021, alors que pour une production primaire similaire, les biomasses algales étaient de l'ordre de 100-150 µg Chla/L au début des

années 1990. Toutefois, malgré une réduction considérable des phosphates par SAV, des concentrations de l'ordre de 50 à 100 µgP/L, sont encore observées à bas débit, susceptibles d'entretenir une production primaire importante. En effet, ces concentrations en phosphates sont au-dessus de la valeur de la constante de demi-saturation de la croissance du phytoplancton, indiquant le domaine de limitation nutritionnelle (Garnier et al., 1995). Quoiqu'il en soit, les blooms algaux qui posaient des problèmes de potabilisation de l'eau prélevée aux exutoires de la Marne et de l'Oise semblent avoir été réglés par l'implémentation de nouveaux traitements des eaux usées.



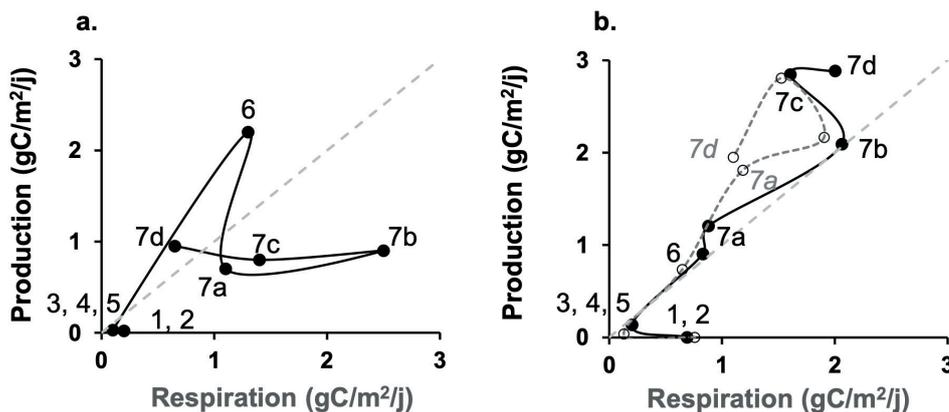


Figure 3.17. Production primaire phytoplanctonique (P) en fonction de la respiration planctonique et benthique (R), en gC/m<sup>2</sup>/j. a) En 1994 pour le mois de juin; b) En moyenne pour les années 2011 à 2015 en été (trait plein noir) et au printemps (trait pointillé gris). Ordres des rivières de 1 à 7; a, b, c, d pour 4 stations à l'ordre 7.

## 6. Conclusion

De phase en phase, les travaux du programme PIREN-Seine ont permis de comprendre les métabolismes auto- et hétérotrophes (P vs. R) du continuum aquatique de la Seine, de les modéliser, et de s'inscrire dans les débats scientifiques sur l'importance des émissions de CO<sub>2</sub> par les continums aquatiques.

Les émissions de CO<sub>2</sub> par l'hydrosystème Seine sont essentiellement d'origine diffuse, provenant de la respiration des sols des têtes de bassin. Le CO<sub>2</sub> produit migre vers les eaux de surface, via les différents écoulements, de lessivage, drainage ou ceux des eaux souterraines. Les concentrations en CO<sub>2</sub> des aquifères du bassin de la Seine sont de 10 à 20 fois plus élevées que les eaux de surface, montrant un dégazage important dans les têtes de bassins. Toutefois, entre les sites de respiration des sols et le dégazage dans les eaux de surface, les processus géochimiques de cet aquifère carbonaté mobilisent 42,6 % du CO<sub>2</sub> par dissolution de la calcite, avec formation de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, qui participe ainsi à une possible immobilisation du CO<sub>2</sub>; le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> doit en effet être assez peu réactif dans le continuum aquatique de la Seine compte tenu des pH suffisamment alcalins.

Les réservoirs de Champagne sont de faibles émetteurs de CO<sub>2</sub>, la sursaturation est surtout liée aux apports par les rivières d'amont en période de remplissage. En été, la consommation du CO<sub>2</sub> par la photosynthèse conduit à des concentrations en CO<sub>2</sub> proches de la saturation, voire à la sous-saturation par rapport à la concentration

atmosphérique. Sur la base de mesures de terrain, les réservoirs émettent environ 50 fois moins de CO<sub>2</sub> que les rivières des têtes de bassins (6,2 – 7,5 gC/m<sup>2</sup>/j contre 0,13 gC/m<sup>2</sup>/j).

À l'échelle du réseau hydrographique (têtes de bassin comprises), les émissions de CO<sub>2</sub> calculées par la modélisation sont de 3,8 gC/m<sup>2</sup>/j, soit 2 fois moins que les valeurs des seules têtes de bassin (ordres 1, 2, 3) qui représentent 33 % de la surface totale de l'eau du réseau hydrographique de la Seine. Compte tenu du rapport de surface entre les têtes de bassin et les autres ordres, les émissions des ordres 4, 5, 6, 7 seraient d'environ 2 gC/m<sup>2</sup>/j, des valeurs encore élevées alimentées par les processus de respiration de la matière organique autochtone (biomasse issue de la production primaire) et allochtone (apports par les STEU).

Grâce à l'avènement des capteurs de mesure de concentrations en gaz CO<sub>2</sub> (et CH<sub>4</sub>) pour les études environnementales, outre ceux de l'oxygène (cf. Chapitre 4), (et du pH, température, conductimétrie), il est désormais possible d'étudier les métabolismes biologiques auto- et hétérotrophe et d'analyser les processus géochimiques du cycle du carbone, à une échelle spatio-temporelle plus fine que ce qui est possible par les prélèvements ponctuels de terrain. Toutefois, si les coûts de capteurs sont en diminution, leur déploiement et leur maintenance nécessitent beaucoup de main-d'œuvre avec une qualification importante (acquisition de données à distance, traitement d'énormes jeux de données, etc.).



# CHAPITRE 4



# Évaluation du métabolisme de la basse Seine par assimilation de mesures en continu d'oxygène avec ProSe-PA



## 1. Introduction : le métabolisme des eaux de surface au prisme de mesures en continu d'oxygène

Comme les formes du carbone, objet des trois premiers chapitres de cet ouvrage, l'oxygène constitue une variable de choix pour appréhender le métabolisme de la Seine à la traversée de l'agglomération parisienne. L'année 2011, offre un large éventail de contextes hydrologiques et trophiques, en raison des débits printaniers et estivaux très faibles ayant fait l'objet d'une efflorescence algale qui n'était plus observée depuis plusieurs années à la suite de l'amélioration du traitement du phosphore dans les stations d'épuration. Elle a donc été choisie comme démonstrateur de l'approche innovante d'assimilation de données, où des suivis d'oxygène dissous mesuré dans la Seine à haute fréquence ont permis d'établir une synergie avec le modèle hydrobiologique ProSe-PA (cf. Encart 4.1 : ProSe-PA). L'outil ProSe-PA développé pour simuler les concentrations en oxygène mesurées dans le fleuve, ainsi que d'identifier les paramètres physiologiques du phytoplancton et des bactéries hétérotrophes en période d'efflorescence algale et d'étiage hydrologique est unique et innovant (Wang et al., 2019; Wang, 2019). Il est capable de quantifier le carbone organique dissous biodégradable circulant dans le milieu à partir des données de suivi de l'oxygène dissous dans le milieu (Hasanyar, 2023).

## 2. De la thermodynamique à la représentation dynamique des communautés de microorganismes aquatiques via l'assimilation de données

L'oxygène intègre de nombreux processus ayant lieu dans la rivière. Il permet ainsi le développement, l'étalonnage et la validation de modèles basés sur des principes biophysiques. 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 (Station de Traitement des Eaux Usées — STEU, déversoirs d'orage). Depuis le premier modèle de qualité de l'eau s'intéressant à l'oxygène dissous des rivières développé par Streeter et Phelps (1925), la modélisation de la qualité de l'eau prend en compte des cycles biogéochimiques de plus en plus complexes dans les systèmes fluviaux, notamment des modèles centrés sur les communautés de microorganismes fidèles au concept de continuum aquatique développé par Vannote et al. (1980). Les processus biogéochimiques complexes sont représentés par des équations physico-chimiques utilisant un grand nombre de paramètres liés aux activités des microorganismes, comme la croissance, la respiration, la mortalité, la photosynthèse (cf. Encart 3.1 : RIVE, le cœur

### Encart 4.1 : ProSe-PA

Le logiciel ProSe-PA est la version la plus récente du logiciel ProSe (Even et al., 1998, 2007 ; Flipo et al., 2004 ; Vilmin et al., 2015), qui a été largement utilisé pour étudier le fonctionnement biogéochimique du système fluvial de la Seine. Il couple ProSe avec un algorithme dit « filtre particulaire » afin d'assimiler les concentrations d'oxygène dissous mesurées à haute fréquence dans un système fluvial et de caractériser les paramètres de modèle les plus influents (Figure 1.E4.1).

ProSe-PA est composé de trois bibliothèques indépendantes (une bibliothèque hydrodynamique, une bibliothèque de transport et une bibliothèque biogéochimique, en langage de programmation C) et simule en parallèle le fonctionnement hydro-biogéochimique d'un système fluvial avec un **algorithme bayésien** par assimilation de données (Filtre particulaire, Figure 1.E4.1). La bibliothèque hydrodynamique calcule les hauteurs d'eau et les débits en résolvant les équations 1D de l'hydraulique fluviale (Figure 1a.E4.1). La bibliothèque de transport utilise les données hydrauliques calculées pour simuler l'advection et la dispersion des matières particulaires et dissoutes (Figure 1a.E4.1). La bibliothèque biogéochimique, C-RIVE, est basée sur le modèle centré sur les communautés biologiques, RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995; Wang et al., 2024), qui simule les cycles des nutriments, du carbone et de l'oxygène dissous à la fois dans la colonne d'eau et dans une couche de sédiments non consolidés (Figure 1b.E4.1). Les processus biogéochimiques liés aux microorganismes, tels que la croissance, la mortalité, la photosynthèse et la respiration, sont formulés de manière explicite. Les équations régissant C-RIVE sont fournies dans Wang et al. (2018; 2024). ProSe-PA est un logiciel libre développé par Mines Paris — PSL depuis le début du PIREN-Seine, distribué sous licence Eclipse Public License (EPL) v2.0. Pour les lecteurs intéressés, voir par exemple Even et al. (1998, 2004, 2007); Flipo et al. (2004, 2007); Polus et al. (2011); Raimonet et al. (2015); Vilmin et al. (2015, 2016, 2018).

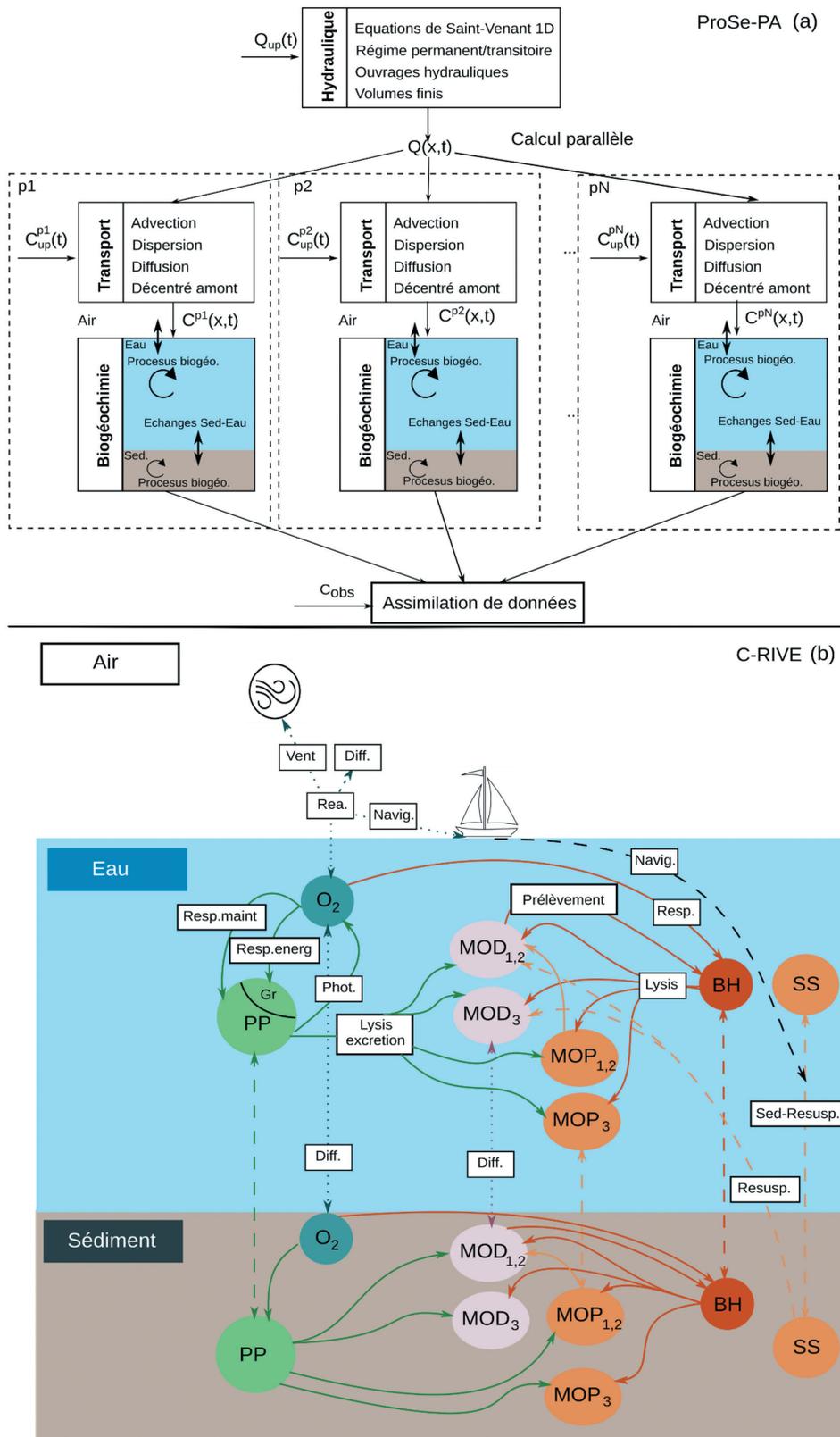


Figure 1.E4.1. (a) Description schématique du programme ProSe-PA couplant un modèle direct composé de trois modules (hydraulique, de transport, et biogéochimique) avec un schéma d'assimilation de données, appelé filtre particulaire (particules  $p1, p2, \dots, pN$ ). (b) Diagramme simplifié du modèle biogéochimique C-RIVE. Lignes en pointillés : échanges diffusifs (Diff.); lignes en tirets : sédimentation-resuspension (Sed-Resusp.); lignes pleines : processus biogéochimiques; PP : producteur primaire; Gr : croissance; HB : bactéries hétérotrophes; SS : solides en suspension; DOM : matière organique dissoute; POM : matière organique particulaire; les indices 1, 2 et 3 se réfèrent aux fractions biodégradables rapides, biodégradables lentes et réfractaires de la matière organique. Rea. : réaération; Navig. : navigation; Resp. : respiration; Phot. : photosynthèse. Les bactéries nitrifiantes ne sont pas représentées.

de calcul biogéochimique des modèles du PIREN-Seine, cf. chapitre 3). Toutes ces valeurs de paramètres doivent être déterminées autant que possible sur la base d'expériences en laboratoire. Un ajustement numérique est nécessaire pour les paramètres restants. Cette étape est appelée calibration et est basée sur la comparaison entre les résultats du modèle et les données mesurées. Cependant, le concept d'un ensemble de paramètres optimal ayant une signification biophysique est discutable, car différents ensembles de paramètres peuvent produire des résultats tout aussi bons (Beven, 1989; Polus et al., 2011). De plus, un paramètre optimal statique au fil du temps n'est pas réaliste pour la description des activités des microorganismes, telles que la dynamique du phytoplancton (Mao et al., 2009; Huang et al., 2013). L'étude récente de Wang et al. (2019) a confirmé cette intuition et a démontré la nécessité d'une représentation dynamique des paramètres les plus influents des modèles de qualité de l'eau, ce qui permet d'aborder le métabolisme des rivières avec de nouvelles approches.

Les développements technologiques de capteurs déployés *in situ* permettent aujourd'hui de surveiller les milieux aquatiques de manière continue. Par exemple, l'observatoire MeSeine du SIAAP (le service public de l'assainissement francilien) s'est appuyé sur son expertise et sur le projet CARBOSEINE (Groleau et al., 2013) pour déployer des stations de suivi en continu de la qualité de l'eau de la Seine à la traversée de l'agglomération parisienne. Ainsi des concentrations en oxygène dissous sont mesurées toutes les 15 minutes à l'aide de capteurs optiques appelés optode.

Le modèle RIVE (cf. Encart 3.1 : RIVE, le cœur de calcul biogéochimique des modèles du PIREN Seine, cf. chapitre 3) stipule que chacune des communautés de microorganismes peut être formalisée de manière unique le long d'un réseau hydrographique, c'est-à-dire avec les mêmes paramètres et les mêmes valeurs. C'est la réponse de ces communautés aux forçages anthropiques, hydrologiques et climatiques qui génère la qualité de l'eau, à travers les concentrations résultantes en macroéléments dissous (carbone, phosphore, azote, oxygène) et en biomasse algale mesurées dans le milieu.

Toutes ces variables ont été utilisées pour calibrer et valider le modèle de qualité de l'eau, ProSe, dans le système fluvial de la Seine (Vilmin et al., 2016; 2018). Cependant,

la simulation des concentrations d'oxygène pendant les périodes de basses eaux restait difficile, en particulier pour les années sèches et les périodes d'efflorescence algale (Vilmin et al., 2018). Une approche alternative pour combiner les données de qualité de l'eau à haute fréquence avec le modèle de qualité de l'eau est d'utiliser une technique d'assimilation de données. Les méthodes d'assimilation de données permettent de transformer des modèles déterministes en **modèles probabilistes** (avec des paramètres dynamiques au cours du temps) comme recommandé par Reichert et Mieleitner (2009) et Kattwinkel et Reichert (2017) pour la recherche en écologie environnementale. C'est à la suite des récentes études sur l'analyse de sensibilité du modèle C-RIVE (Wang et al., 2018; Hasanyar et al., 2023) que le **modèle déterministe** ProSe a été couplé avec des méthodes d'assimilation de données (Wang et al., 2019; Wang, 2019). Les propriétés physiologiques des communautés vivantes ont ainsi pu être caractérisées à partir des données d'oxygène dissous à haute fréquence améliorant la simulation du métabolisme de la Seine pendant les périodes d'efflorescence algale (Wang et al., 2022). Plus récemment encore, ProSe-PA a été complété pour prendre en compte la part biodégradable de la matière organique dissoute dans les rivières en période de faible débit (Hasanyar, 2023) où une faible dilution rend la rivière plus sensible aux rejets urbains.

### 3. La Seine à la traversée de l'agglomération parisienne en 2011

Le modèle ProSe-PA de la Seine depuis l'amont de la ville de Paris jusqu'à l'estuaire de la Seine à Poses (Figure 4.2), a été construit dans le cadre du PIREN-Seine, en collaboration étroite avec le SIAAP et Voies navigables de France (VNF). Il englobe un linéaire de 220 km, où les rivières Seine, Marne, Oise, ainsi que 156 déversoirs d'orage et six stations d'épuration gérées par le SIAAP servent de forçages au modèle.

Avec près de 16 millions d'habitants, la zone d'étude est fortement influencée par les activités humaines. Six stations d'épuration (STEU) gérées par le SIAAP sont situées dans la zone modélisée. Seules les deux plus grandes stations (Seine aval — SAV — et Seine Centre — SC) situées en aval de la ville de Paris sont présentées

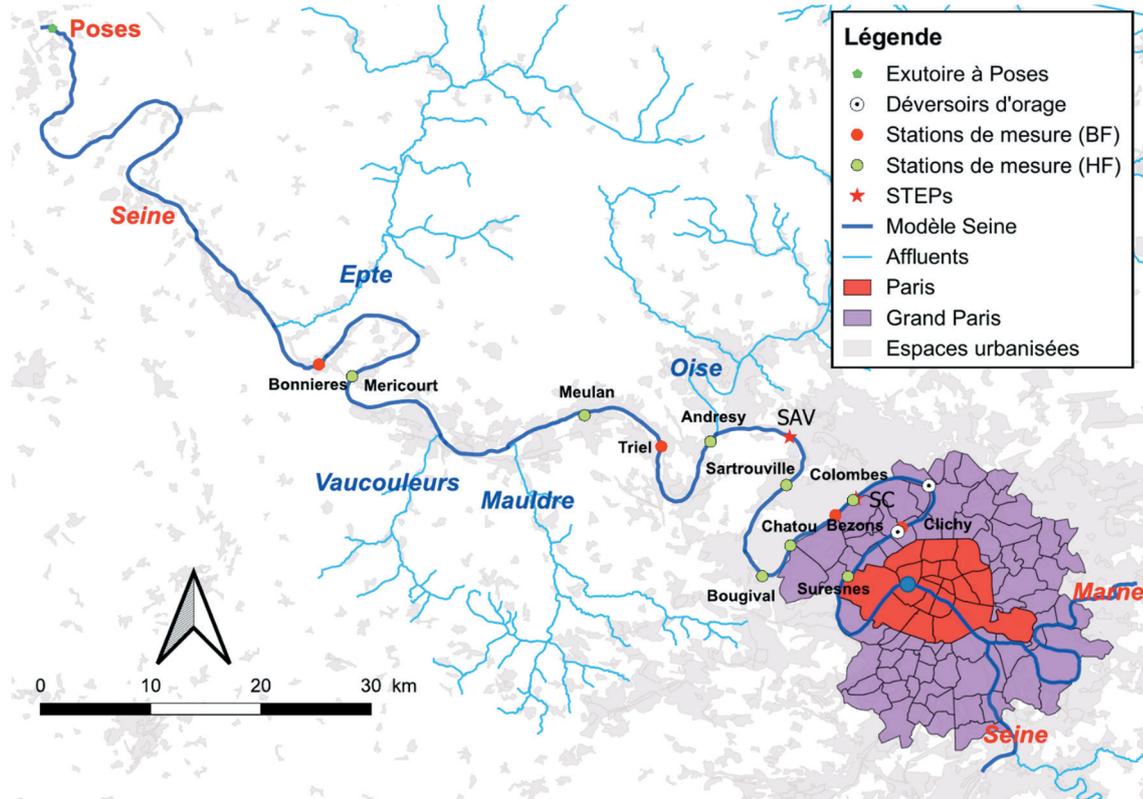


Figure 4.2. Tronçon de la Seine modélisé dans cette étude. Les huit stations de surveillance à haute fréquence (cercles verts) de l'amont vers l'aval : 1. Suresnes, 2. Colombes, 3. Chatou, 4. Bougival, 5. Sartrouville, 6. Andrésy, 7. Meulan, 8. Méricourt. Deux stations d'épuration (étoiles rouges) : Seine Aval (SAV) et Seine Centre (SC). Deux déversoirs d'orage principaux (cercles noirs) : Clichy et Garges-Epinay (d'après Wang et al., 2022).

(Figure 4.2). Seine Aval, qui est la plus grande station d'épuration d'Europe, traite les effluents de plus de 5 millions d'**équivalents habitants** (Rocher et al., 2011). Elle a un débit moyen de 17 m<sup>3</sup>/s en été, ce qui contribue à soutenir significativement le débit d'étiage de la Seine à l'aval de la STEU. Lors de grands événements pluvieux, l'eau collectée par le réseau unitaire d'égouts dépasse la capacité de traitement des STEU et déborde directement dans la Seine par de nombreux exutoires d'eaux pluviales qui transportent de grandes quantités de solides en suspension, de matières organiques et de nutriments (Even et al., 2007). Les deux principaux exutoires d'eaux pluviales sont présentés à la figure 4.2.

La Seine est soumise à des conditions climatiques tempérées. Elle présente un débit maximal en hiver et un débit minimal en été. Le fonctionnement hydro-biogéochimique de la Seine est simulé pour l'année 2011 (du 01-01-2011 au 31-12-2011). En 2011, année relativement sèche, un débit minimal journalier de 66,2 m<sup>3</sup>/s à la station de jaugeage de Paris, pont d'Austerlitz, a été observé (1020 m<sup>3</sup>/s au maximum et 223,6 m<sup>3</sup>/s en moyenne (Figure 4.3a)). Bien que les événements de prolifération algale aient

presque disparu dans la Seine (Garnier et al., 2020), trois efflorescences algales successives (mars, mai et juillet) ont eu lieu en 2011 (Vilmin et al., 2016). Les conditions de débit faible pendant la majeure partie de l'année (Figure 4.3a) ont entraîné des concentrations d'oxygène dissous inférieures au niveau de saturation, indiquant un niveau élevé d'activité bactérienne hétérotrophe (Figure 4.3b). La longue période sèche de 2011 (en violet sur la Figure 4.3) a donné lieu à une période chaude sans prolifération algale d'une durée de vingt jours (période en violet entre les jours 260 et 280 sur la Figure 4.3).



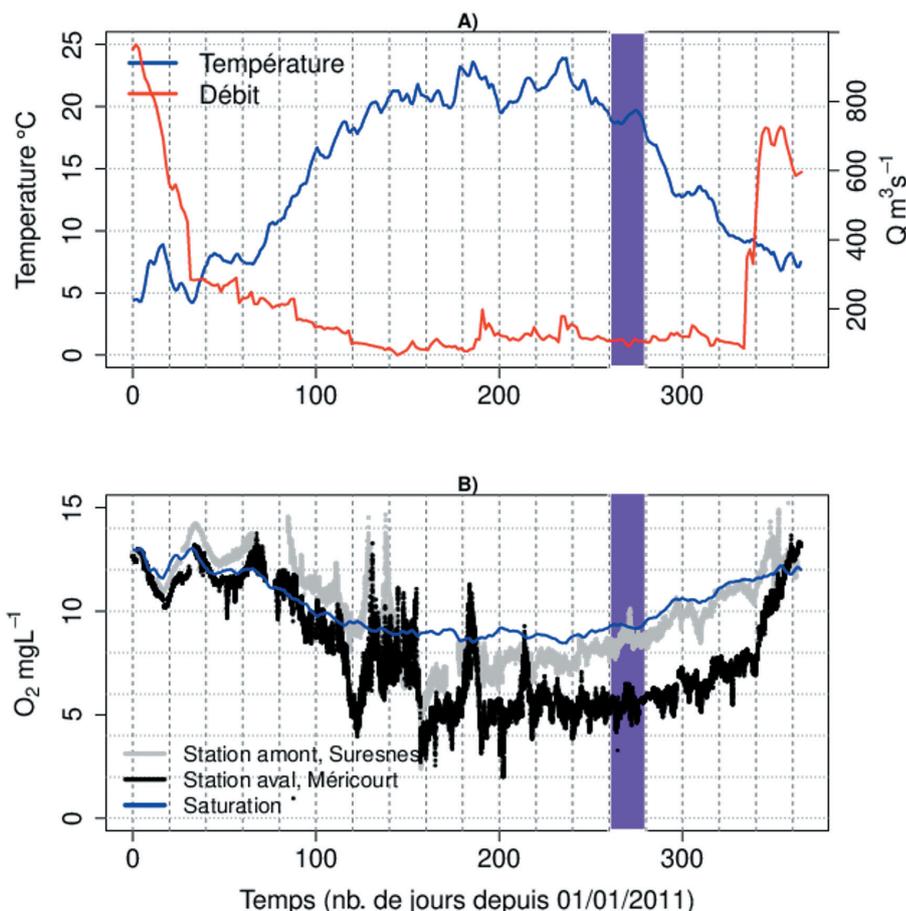


Figure 4.3. Débit, température et oxygénation de la Seine en 2011. La zone violette correspond à une période de basses eaux hors période d'efflorescence algale. a.) Débit journalier et température à la station de jaugeage de Paris, pont d'Austerlitz (données obtenues de la base Banque HYDRO le 2020-06-23, [www.hydro.eaufrance.fr](http://www.hydro.eaufrance.fr)). b) Évolution de l'oxygène dissous à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne (source : observatoire MeSeine - SIAAP).

## 4. Une simulation du métabolisme illustrée par la reproduction des chroniques d'oxygène

ProSe-PA simule de manière remarquable les concentrations d'oxygène dissous à chacune des stations de contrôle, et notamment les accroissements rapides de l'oxygène pendant les périodes d'efflorescence algale (Figure 4.4). Les écarts entre données et observations sont de l'ordre de 0,71 mgO<sub>2</sub>/L à 1,32 mgO<sub>2</sub>/L tout en affichant une bonne corrélation entre les deux chroniques.

Si les pics d'oxygène relatifs aux efflorescences algales sont bien reproduits (courbe rouge vs. courbe noire, Figure 4.4), le schéma d'assimilation de données peine toutefois à reproduire les déficits d'oxygène post-efflorescence. Cet écart est lié à une mauvaise définition de la biodégradabilité de la matière organique issue de la mortalité de ces algues; il en est de même entre septembre et novembre, en période de faible débit hors période d'efflorescence algale.



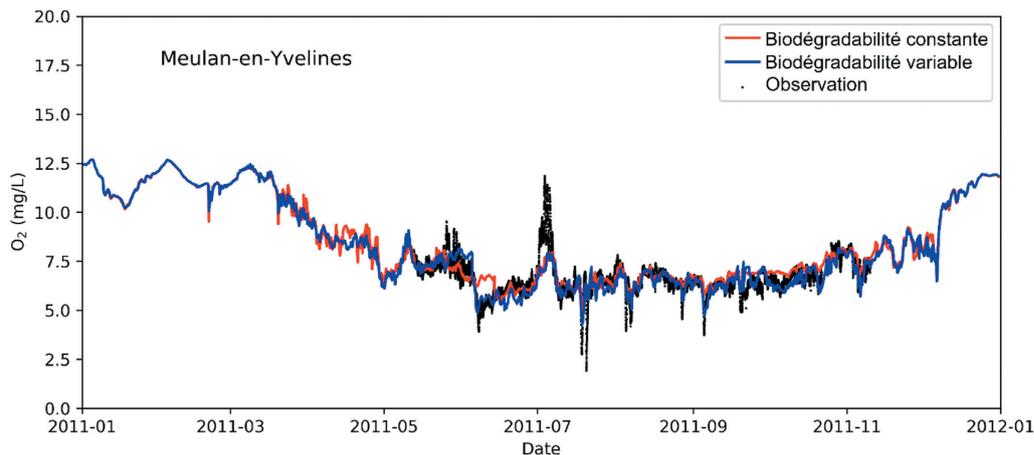


Figure 4.4. Oxygène dissous à la station MeSeine du SIAAP de Meulan en aval de l'agglomération parisienne et de ses rejets urbains (mesures en noir). En rouge, assimilation de données considérant des propriétés physiologiques des microorganismes variables dans le temps; en bleu, la biodégradabilité du carbone est également variable dans le temps. Les dates sont au format anglo-saxon (aaaa-mm) et les coches marquent le début du mois affiché (d'après Wang et al., 2022; Hasanyar, 2023).

## 5. Une bonne représentation des efflorescences algales

L'assimilation de données avec ProSe-PA permet de caractériser les propriétés physiologiques des producteurs primaires (algues) via des densités de probabilité, dont les ou le « mode » représente(nt) la ou les valeur(s) de densité maximale.

Une méthodologie de validation croisée a été mise en place. Pour simuler l'oxygène dissous à une station, ses valeurs sont enlevées du jeu d'assimilation de données pour laisser le logiciel non contraint par l'oxygène. Ainsi huit processus d'assimilation sont lancés pour simuler les concentrations en oxygène dissous aux huit stations de contrôle.

L'évaluation des écarts entre observations et simulations est réalisée à l'aide d'une distance qui est la racine carrée des écarts quadratiques moyens. Cette distance maximise la mesure des écarts entre simulations et observations par rapport à la moyenne d'une simple différence à chaque pas de temps.

Pour comparer les valeurs des paramètres estimées par l'assimilation des données avec celles rapportées dans la littérature, la moyenne des modes des densités de probabilité d'un paramètre donné est calculée pour des périodes spécifiques.

Les trois efflorescences algales de 2011<sup>3</sup> sont induites par des communautés phytoplanctoniques de natures variées. Le bloom de mars est principalement constitué de diatomées de type *Synedra ulna*, *Cyclotella spp.* et *Nitzschia spp.*, tandis que le bloom de mai est dominé par des algues de type dinoflagellées enkystées. Enfin, le bloom de juillet est constitué notamment de diatomées de l'espèce *Cyclotella spp.* (Groleau et al., 2014; Escoffier et al., 2018). Cette variété est bien capturée par ProSe-PA qui estime des densités de probabilité distinctes suivant les événements, et parfois même au sein d'un même événement.

Afin d'illustrer notre propos, nous nous focalisons maintenant sur la première efflorescence de mars et avril composée de plusieurs espèces d'algues dont les assemblages variables au cours du temps contrôlent le fonctionnement du système à différents stades de l'événement.

Un paramètre physiologique de la communauté principale de producteurs primaires permet d'illustrer ces variations des assemblages d'algues au cours de l'événement de mars-avril 2011. Il s'agit de la température optimale de croissance de cette communauté qui augmente après le début avril. Du 4 au 31 mars 2011, les températures optimales sont assez basses, de 15,7 °C en moyenne (12 °C - 20 °C), tandis qu'elles deviennent modérées durant la première quinzaine d'avril avec une moyenne de 24,7 °C (22 °C - 28 °C).

<sup>3</sup> Périodes des efflorescences algales à Bougival (C > 12 µg Chla / L) : mars-avril (04/03/2011 - 30/04/2011); Mai (06/05/2011 - 02/06/2011); juillet (30/06/2011 - 13/07/2011).

Ce changement de communautés s'illustre également pour d'autres paramètres comme la respiration de maintenance qui passe d'une moyenne de  $0,015 \text{ h}^{-1}$  en début d'événement à un mode beaucoup plus faible à la fin de l'événement (Figure 4.5).

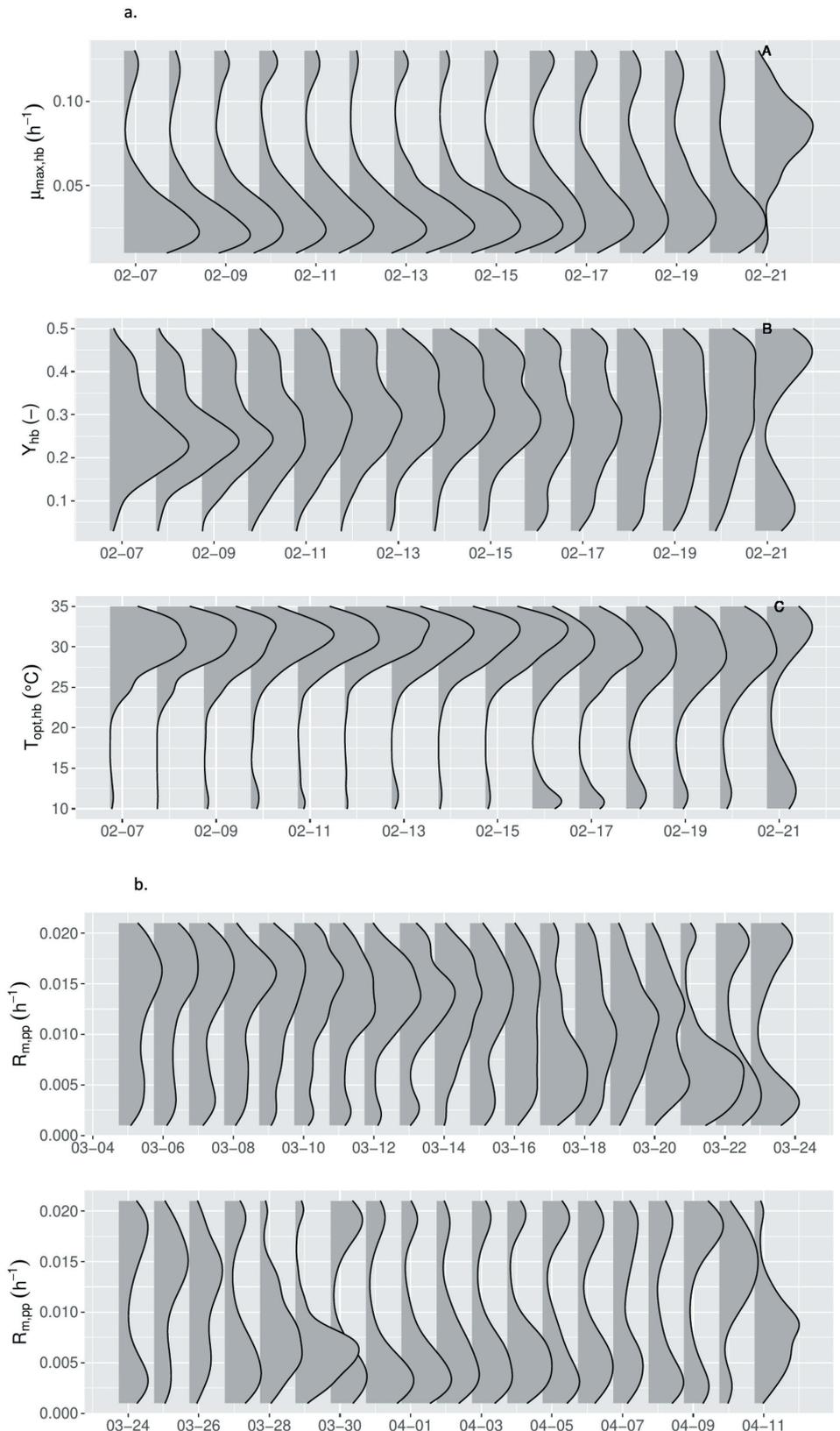


Figure 4.5. Densités de probabilité de a) la croissance, le rendement, et la température optimale de croissance des bactéries hétérotrophes en février 2011; b) la respiration de maintenance du phytoplancton pendant le bloom du 4 mars au 4 avril 2011. Les dates sont au format anglo-saxon (mm-dd).

## 6. Évaluation de la fraction biodégradable du carbone organique dissous à partir de données d'oxygène

Les écarts persistants entre simulations et observations en période de faible débit, ont ainsi conduit Hasanyar (2023) à intégrer un modèle de composition de la matière organique au schéma d'assimilation de données de ProSe-PA, afin d'estimer de manière dynamique la part biodégradable de la matière organique dissoute dans les rivières. En étiage, lorsque la capacité de dilution de la rivière est faible, la matière organique biodégradable, plus élevée dans les apports urbains, alimente la boucle microbienne, favorisant la diminution de l'oxygénation des eaux.

Nous pouvons alors comparer les simulations de l'oxygène dissous en période de basses eaux avec et sans prise en compte de la variation du ratio CODB/COD en sus des autres paramètres physiologiques variables (courbes bleues et rouges des Figures 4.4 et 4.6 correspondant respectivement aux ratios variable et fixe).

L'intégration de l'évaluation dynamique de la biodégradabilité du carbone organique dissous dans ProSe-PA permet de mieux représenter les fluctuations de

l'oxygène dans le milieu (courbe bleue vs. courbe rouge Figure 4.6). Dans le meilleur des cas, comme à la station de Meulan, les performances de simulation sont améliorées de 40 % avec la prise en compte de la biodégradabilité du carbone.

ProSe-PA est ainsi un nouvel estimateur du carbone organique dissous biodégradable en rivière. Le métabolisme des rivières peut donc être appréhendé par la consommation d'oxygène résultant de la respiration de la matière organique biodégradable par les bactéries hétérotrophes pour assurer leur croissance. Cela rend l'outil particulièrement intéressant, car l'accès à la biodégradabilité de la matière organique nécessite de lourds protocoles expérimentaux, via des expériences de 45 jours par incubation d'échantillons à l'obscurité (Wang et al., 2023 ; 2024). ProSe-PA permet donc d'évaluer que la quantité de carbone organique dissous biodégradable augmente lentement au cours du mois d'octobre pour atteindre, en pourcentage du carbone dissous total, son maximum connu de 50 % à la fin du même mois. Ces valeurs sont cohérentes avec une donnée disponible à la mi-novembre à la station de Bougival en carbone organique dissous biodégradable (J. Garnier, communication personnelle, cf. Figure 4.7). À noter également que ProSe-PA simule remarquablement bien le carbone organique dissous à cette même station tout au long de l'année 2011 (Figure 4.7).

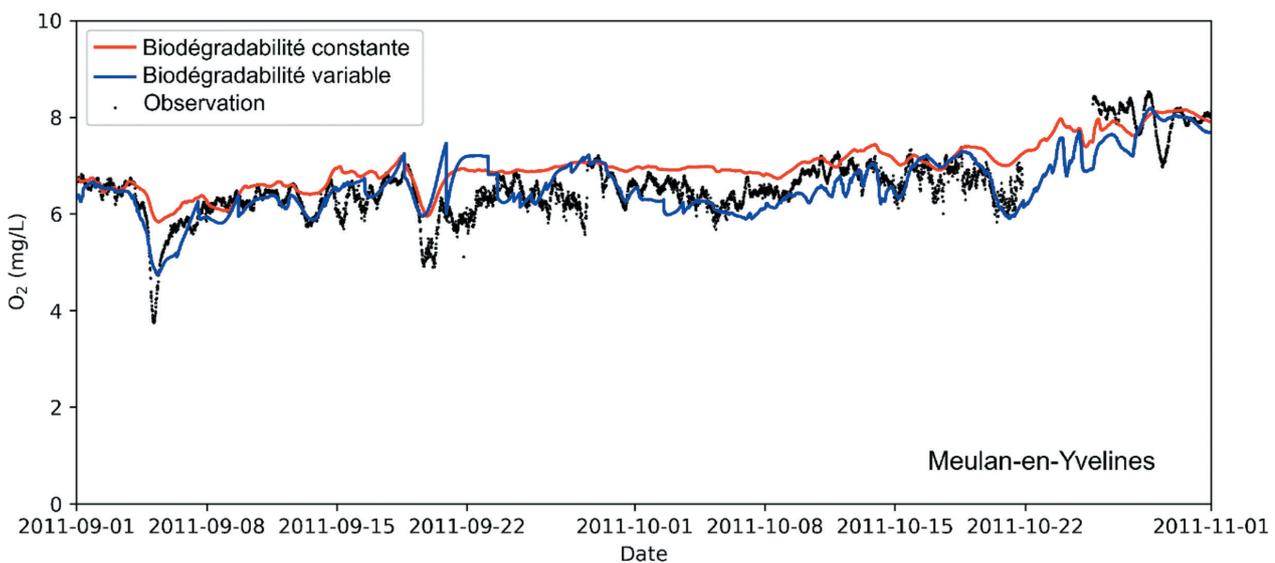


Figure 4.6. Oxygène dissous à la station MeSeine du SIAAP de Meulan en aval de l'agglomération parisienne et de ses rejets urbains, zoom sur la période de bas débit. Les mesures sont en noir, et la courbe rouge présente l'assimilation de données considérant des propriétés physiologiques des microorganismes variables dans le temps ; en bleu, la biodégradabilité du carbone est également variable dans le temps. Les dates sont au format anglo-saxon (aaaa-mm-jj) et les coches marquent le début du mois affiché. (d'après Wang et al., 2022 ; Hasanyar, 2023).

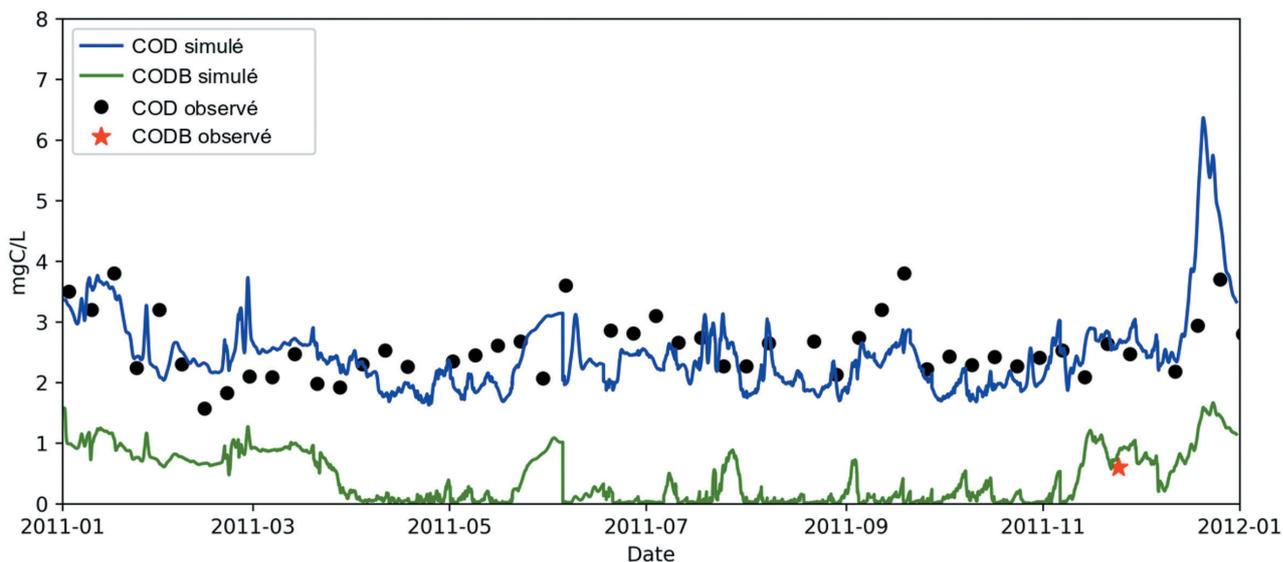


Figure 4.7. Simulation par ProSe-PA du carbone organique dissous en Seine en 2011 à la station de Bougival, ainsi que sa phase biodégradable. Comparaison avec des données de COD acquises par le SIAAP et une pour la phase biodégradable (CODB). Les dates sont au format anglo-saxon année-mois.

## 7. Le métabolisme Production vs. Respiration de la basse Seine

Comme PyNuts-Riverstrahler, ProSe-PA peut aussi être mobilisé pour estimer les termes du métabolisme, à savoir la production d'oxygène (P) et la respiration de l'oxygène (R), en termes de ratio P/R journalier ou de diagramme P vs. R, mais aussi en termes de carbone et d'oxygène (cf. chapitre 3). C'est ici la présentation du ratio P/R journalier en tC/tC qui est choisie à l'échelle de l'année 2011. Un ratio supérieur à 1 correspond à des conditions autotrophes, c'est-à-dire à un milieu bien oxygéné. En revanche un ratio inférieur à 1 montre que le système est hétérotrophe. Des problèmes liés à un déficit en oxygène

peuvent alors surgir. Par exemple, un ratio très petit est caractéristique d'une anoxie, ayant pour conséquence possible d'engendrer une forte mortalité piscicole.

Si l'année 2011 est globalement hétérotrophe, les trois périodes d'efflorescence algale sont marquées par des ratios P/R supérieurs à 1, suivis de période de forte chute de ce dernier du fait de la forte mortalité des producteurs primaires qui sont ensuite dégradés par les bactéries hétérotrophes. Cependant, malgré des périodes de plus de trente jours au cours desquelles le ratio P/R était faible, l'année 2011 n'a pas connu de surmortalité piscicole du fait de son caractère plutôt hétérotrophe (Figure 4.8).



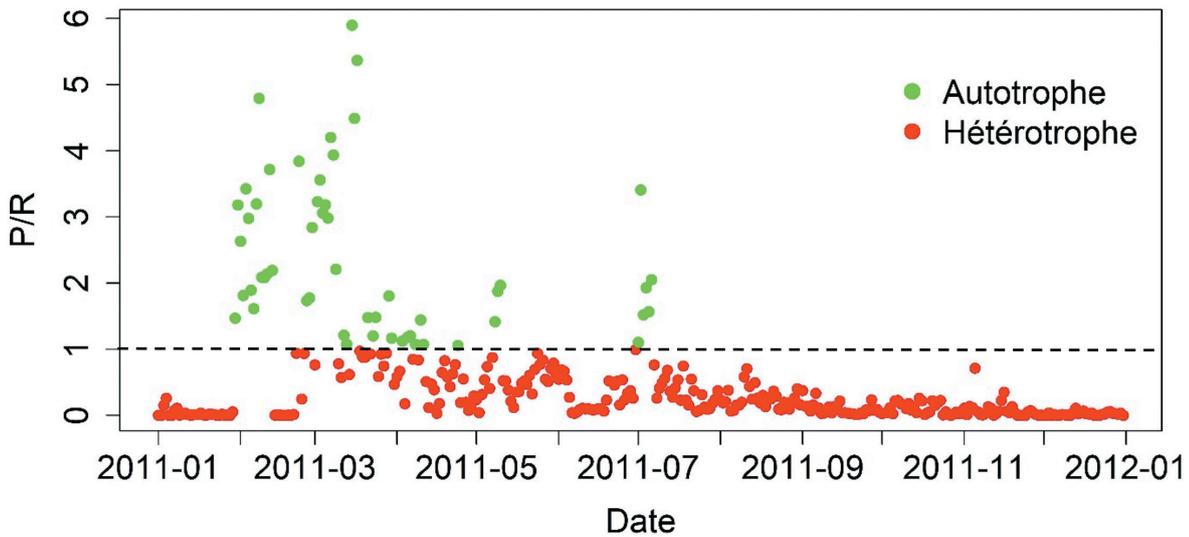


Figure 4.8. Ratios P/R journaliers en aval de la station de Seine aval. Les ratios supérieurs à 1 indiquent une production d'oxygène supérieure à sa consommation par les microorganismes, alors qu'un ratio inférieur à 1 indique un prélèvement d'oxygène par respiration hétérotrophe supérieure à la production par les producteurs primaires.

## 8. Conclusion

Le modèle ProSe-PA, grâce à sa résolution temporelle fine de quelques minutes, permet de reproduire des données acquises à haute fréquence, ici en oxygène, ainsi que toute autre variable de qualité représentée par la modélisation RIVE, et notamment les formes du carbone dissous et biodégradable (COD et CODB, cf. Chapitre 2). Le métabolisme des rivières en termes de P vs. R (ou P/R) peut être calculé, à cette même fréquence temporelle, à l'échelle des grands axes de rivières soumis aux impacts de rejets urbains traités de temps sec ou incomplètement traités de temps de pluie.

Le travail d'assimilation de données pour la modélisation du fonctionnement hydro-biogéochimique des eaux de surface est novateur tant du point de vue de la recherche fondamentale que de l'application à la gestion des écosystèmes. L'assimilation de données, courante en météorologie et encore exploratoire en hydrologie, est en effet une grande première dans le domaine de la biogéochimie et de la qualité des eaux. Ces travaux ouvrent donc une voie à emprunter pour de nouvelles recherches, notamment pour le suivi du carbone organique dissous rapidement biodégradable contenu dans les eaux des rivières, qui contrôle le métabolisme de ces dernières en période de basses eaux sans efflorescence algale.





# Conclusion générale

Dans le cadre du PIREN-Seine la matière organique a été une préoccupation majeure depuis ses toutes premières phases (1989-1997). D'une part, de grandes quantités de matière organique étaient en effet déversées par les effluents incomplètement traités, notamment dans l'agglomération parisienne où la dégradation de cette matière organique entraînait des concentrations en oxygène trop faibles pour permettre la vie aquatique, avec à cette époque la présence de 4-5 espèces de poissons seulement, contre une trentaine désormais. Les déficits sévères en oxygène à l'aval de l'agglomération parisienne se sont depuis effacés en évoluant de 0-2 à 5-6 mgO<sub>2</sub>/L (Garnier et al., 2020). L'eutrophisation des grands axes de rivières (Marne, Oise, et aval de la Basse Seine notamment) constituait d'autre part, une charge en biomasse algale, et donc en matière organique soumise à la dégradation et consommant de l'oxygène au même titre que les rejets des effluents. Les traitements en stations d'épuration (STEU) ont également conduit à une diminution impressionnante du phosphore, de nature à réduire significativement les blooms algaux (de 150-200 à 15-20 µg Chla/L) (Garnier et al., 2020).

La mise en place de différentes directives (DERU, 1991; DCE, 2000) a eu des effets clairement bénéfiques sur les quantités de matières organiques de l'axe Seine, et d'une manière générale sur sa qualité de l'eau.

La biodégradabilité de la matière organique a également été étudiée, car les effluents urbains, allochtones, et la charge de biomasse algale, autochtone, étaient en grande partie biodégradables (~40-60 %). Une grande originalité du PIREN-Seine a été de prendre explicitement en compte la matière organique, ses formes biodégradables, et les bactéries dans ses outils de modélisation mécanistique (Billen et Servais, 1989; Garnier et al., 1992), rompant ainsi avec les formulations empiriques de type Streeter et Phelps (1925). Ce module de dégradation de la matière organique a été incorporé au modèle biogéochimique RIVE avec d'autres compartiments biologiques (phytoplancton, zooplancton, échanges à l'interface eau-sédiment, et les éléments nutritifs (azote, phosphore, silice), outre le carbone (Billen et al., 1994; Garnier et Billen, 1994).

Ce modèle biogéochimique RIVE (cf. Encart 3.1 : RIVE, le cœur de calcul biogéochimique des modèles du PIREN Seine, chapitre 3), a été recodé récemment en des langages informatiques plus puissants (en C et en python), rendu collaboratif et ouvert (Wang et al., 2024), désormais déposé sous Eclipse Public License 2.0 sous le portail InDoRES (Thieu et al., 2023).

Dans le même temps les techniques de mesures et d'analyse de la matière organique se sont fortement développées, grâce à la spectroscopie de fluorescence notamment, permettant un accès à des classes de matière organique décrivant à la fois leur biodégradabilité et leur origine (Parlanti et al., 2000; Varrault et al., 2020). Cette approche moléculaire a été menée conjointement à celle plus classique dans différents sites atelier de la Seine (conduisant à une grande variété d'eaux (souterraines, de surface des rivières — des têtes de bassins aux grands axes de rivières, en milieux stagnants, dans des effluents urbains — de petites et de grandes stations d'épuration,

cf. Encart 1.2 : Les sites ateliers). A partir des données obtenues sur les grands axes de rivières et les effluents traités, les deux approches ont permis d'obtenir des relations statistiquement significatives pour le carbone organique dissous et biodégradable (Goffin, 2017), susceptibles de conduire à revisiter la formulation de la dégradation de la matière organique dans le modèle RIVE. Outre une détermination fine de la qualité de la matière organique, la spectroscopie de fluorescence est plus rapide à mettre en œuvre, d'autant qu'une sonde (Fluocopée®) a été développée (LEESU et SIAAP) pour accéder à des mesures *in situ*, à haute fréquence et en temps réel, de concentrations en carbone organique dissous et biodégradable.

Aux problématiques relatives aux déterminations des quantités et qualités de matière organique et aux spécificités de sa dégradation dans les différents compartiments aquatiques, les émissions de CO<sub>2</sub> ont reçu une attention particulière dans les deux dernières phases du PIREN-Seine. Toutefois, si le CO<sub>2</sub> est issu de la dégradation de la matière organique dans l'eau (allochtone ou autochtone) en consommant de l'oxygène, le CO<sub>2</sub> provient aussi de la respiration de la matière organique des sols. Ce CO<sub>2</sub> des sols est largement émis vers l'atmosphère ; le reste circule en profondeur vers les aquifères, alimentant d'une part les rivières où le CO<sub>2</sub> est rapidement dégazé, mais participant d'autre part à l'altération des roches, ce qui le transforme en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dans les ruisseaux du sous-bassin de l'Orgeval (cf. Encart 1.2 : Les sites ateliers du PIREN-Seine, chapitre 1) la proportion de carbone organique est faible par rapport au carbone inorganique (Garnier et al., 2025). Dans les grands axes, la matière organique d'origine phytoplanktonique ajoutée à celle des rejets des effluents

urbains reste significative (et avec une biodégradabilité désormais d'environ 30-40 % pour les eaux de rivières et les eaux usées) et continue de contribuer à des émissions de CO<sub>2</sub> en consommant de l'oxygène. Toutefois, même à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine, un bilan de carbone révèle que le carbone inorganique reste dominant par rapport au carbone organique (Marescaux et al., 2020), ce qui est vrai aussi pour les réservoirs (Yan et al., 2022).

Il n'en reste pas moins que le carbone organique, même s'il ne représente qu'une faible proportion par rapport à l'inorganique, a un rôle fondamental dans le métabolisme des eaux de surface des rivières. La quantité de matière organique présente dans les eaux de surface, et notamment dans les grands axes de rivières est en effet en quantité suffisante pour contrôler les niveaux d'oxygénation, qui doivent être acceptables (environ 4 mgO<sub>2</sub>/L) pour permettre la vie aquatique. Le métabolisme des eaux de surface qui peut se définir en termes de production et de consommation/respiration (Vannote et al., 1980; Garnier et Billen, 2007), peut donc être étudié tant des points de vue du carbone et/ou de l'oxygène. La modélisation ProSe-PA (cf. Encart 4.1 : ProSe-PA, chapitre 4) adaptée aux grands axes et, incluant le modèle RIVE peut simultanément déterminer les équilibres de production et consommation (en oxygène et carbone). Le modèle ProSE-PA effectue des calculs à un pas de temps élevé et peut justement prendre en charge les données haute fréquence, ouvrant ainsi la voie à l'étude dynamique des communautés de micro-organismes contrôlant la qualité des eaux (Wang et al., 2022; Hasanyar, 2023).

## Remerciements

*Les auteurs remercient les acteurs des sites de la Bassée et de l'Orgeval pour leur accueil sur le terrain lors des campagnes de prélèvements. Les responsables de STEU (grandes et petites) sont également remerciés pour avoir organisé les prélèvements des eaux usées (traitées et/ou non traitées). Mais aussi le SIAAP et le SEDIF pour avoir fourni les données aux limites du domaine de la Seine pour l'année 2011. Le SIAAP est particulièrement remercié pour les données produites, cruciales pour la réalisation de ce travail : il s'agit du suivi de l'oxygène dans le milieu et des mesures de carbone organique dissous à Conflans-Sainte-Honorine, ainsi que des suivis en oxygène à haute fréquence réalisés dans le cadre de l'observatoire MeSeine.*

# Références



- Abril, G., Borges, A. V. (2019). Ideas and perspectives: Carbon leaks from flooded land: Do we need to replumb the inland water active pipe? *Biogeosciences* 16(3), 769–784.
- Akbarzadeh, Z., Maavara, T., Slowinski, S., Van Cappellen, P. (2019). Effects of Damming on River Nitrogen Fluxes: A Global Analysis. *Global Biogeochem. Cycles* 33, 1339–1357. <https://doi.org/10.1029/2019GB006222>
- Akopian, M., Garnier, J., Pourriot, R. (2002). Cinétique du zooplancton dans un continuum aquatique : de la Marne et son réservoir à l'estuaire de la Seine. *Comptes-Rendus Biologie* 325 : 807–818. [https://doi.org/10.1016/S1631-0691\(02\)01483-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0691(02)01483-X)
- Alvarez-Cobelas, M., Angeler, D. G., Sánchez-Carrillo, S., Almendros, G. (2012). A worldwide view of organic carbon export from catchments. *Biogeochemistry* 107(1), 275–293.
- Amiotte Suchet, P. (2013). Le cycle biogéochimique du carbone. *L'actualité chimique, février-mars 2013*. 371- 372, 25–29.
- Arheimer, B., Dahné, J., Lindström, G., Marklund, L., Strömqvist, J. (2011). Multi-variable evaluation of an integrated model system covering Sweden (S-HYPE). Proceedings of Symposium H01 held during IUGG2011 in Melbourne, Australia, July 2011: Conceptual and Modelling Studies of Integrated Groundwater, Surface Water, and Ecological Systems. IAHS Publ. 345, 2011). 145.
- 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.
- Balmer, M., Downing, J. (2011). Carbon dioxide concentrations in eutrophic lakes: undersaturation implies atmospheric uptake. *Inland Waters* 1, 125–132. <https://doi.org/10.5268/iw-1.2.366>
- Baratelli, F., Parlanti, E., Flipo, N., Garnier, J., Guillon, S., Jost, A., Rivière, A., Sourzac, M., Mercier, B., Martinez, A., Nespoulet, R., Eschbach, D., Mouchel, J.-M., Varrault, G. (2021). Campagnes de prélèvements multi-traceurs pour la caractérisation hydro-biogéochimique de la plaine alluviale de la Bassée. Rapport PIREN-Seine.
- 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. (2023). Caractéristiques de la matière organique dissoute dans le bassin de la seine. In N. Flipo (Ed.), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, Volume 5, pp. 7–30. *Rapports de synthèse de la phase VIII du PIREN-Seine*.
- Barillier, A., Garnier, J. (1993). Influence of temperature and substrate concentration on bacterial growth yield in Seine River water batch cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 59(5), 1678-1682. <https://doi.org/10.1128/aem.59.5.1678-1682.1993>
- Barles, S. (2018). Écologie territoriale et métabolisme urbain : quelques enjeux de la transition socioécologique : *Revue d'Économie Régionale & Urbaine*. Décembre (5), 819–836.
- Bastviken, D., Tranvik, L. J., Downing, J. A., Crill, P. M., Enrich-Prast, A. (2011). Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science (New York, N.Y.)* 331(6013), 50.
- Battin, T. J., Kaplan, L. A., Findlay, S., Hopkinson, C. S., Marti, E., Packman, A. I., Newbold, J. D., Sabater, F. (2008). Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience* 1(2), 95–100.

- ▶ Battin, T.J., Luysaert, S., Kaplan, L.A., Aufdenkampe, A.K., Richter, A., Tranvik, L.J. (2009). The boundless carbon cycle, *Nat. Geosci.*, 2, 598–600.
- ▶ Battin, T.J., Lauerwald, R., Bernhardt, E.S., Bertuzzo, E., Gener, L.G., Hall Jr, R.O., Regnier, P. (2023). River ecosystem metabolism and carbon biogeochemistry in a changing world. *Nature*, 613(7944), 449-459. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05500-8>.
- ▶ Bauer, J. E., Bianchi, T. S. (2011). Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation. In *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Volume 5, pp. 7–67. Elsevier.
- ▶ Bernot, M. J., Sobota, D. J., Hall, R. O., Mulholland, P. J., Dodds, W. K., Webster, J. R., Tank, J. L., Ashkenas, L. R., Cooper, L. W., Dahm, C. N., Gregory, S. V., Grimm, N. B., Hamilton, S. K., Johnson, S. L., Mcdowell, W. H., Meyer, J. L., Peterson, B., Poole, G. C., Valett, H. M., Arango, C., Beaulieu, J. J., Burgin, A. J., Crenshaw, C., Helton, A. M., Johnson, L., Merriam, J., Niederlehner, B. R., O'brien, J. M., Potter, J. D., Sheibley, R. W., Thomas, S. M., Wilson, K. (2010). Inter-regional comparison of land-use effects on stream metabolism. *Freshwater Biology*, 55(9):1874–1890. ISSN 1365-2427. doi: 10.1111/j.1365-2427.2010.02422.x.
- ▶ 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(3), 321–331.
- ▶ Beven, K. (1989). Changing ideas in hydrology. The case of physically-based model. *Journal of Hydrology* 105, 157–172.
- ▶ Billen, G., Servais, P. (1989). Modélisation des processus de dégradation bactérienne de la matière organique en milieu aquatique, in : *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*, edited by : Bianchi, M. et al., 219–245, Masson Paris, ISBN 9782225815522, 1989
- ▶ Billen G. (1991). Protein Degradation in Aquatic Environments. In T. D. Brock, R. J. Chróst, editors, *Microbial Enzymes in Aquatic Environments*, pages 123–143. Springer New York, New York, NY. ISBN 978-1-4612-7793-4 978-1-4612-3090-8. doi: 10.1007/978-1-4612-3090-8\_7.
- ▶ Billen, G., Garnier, J., Hanset, P. (1994). Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER model applied to the Seine River system. *Hydrobiologia*, 289 :119-137. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-2670-2\\_11](https://doi.org/10.1007/978-94-017-2670-2_11)
- ▶ Billen, G., Garnier, J., Nemery, J., Sebilo, M., Sferratore, A., Barles, S., Benoit, P., Benoit, M. (2007). A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Science of the total Environment*, 375(1-3), 80-97. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.005>
- ▶ Billen, G., Garnier, J., Silvestre, M. (2015). A simplified algorithm for calculating benthic nutrient fluxes in river systems. *Ann. Limnol.* 51, 37–47. <https://doi.org/10.1051/limn/2014030>
- ▶ Bormann, F. H., Likens, G. E. (1967). Nutrient Cycling. *Science* 155(3761), 424–429.
- ▶ Bowen, J. C., Kaplan, L. A., Cory, R. M. (2020). Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams. *Limnology and Oceanography* 65(1), 13–26.
- ▶ Buffle, J. (1988). *Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach*. Ellis Horwood, New York.
- ▶ Calderó-Pascual, M., Yıldız, D., Yalçın, G., Metin, M., Yetim, S., Fiorentin, C., Andersen, M.R., Jennings, E., Jeppesen, E., Ger, K.A., Beklioğlu, M., McCarthy, V. (2022). The importance of allochthonous organic matter quality when investigating pulse disturbance events in freshwater lakes: a mesocosm experiment. *Hydrobiologia* 849, 3905–3929.
- ▶ Campbell, P. G. C. (2011). Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In A. Tessier and D. R. Turner (Eds.), *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, pp. 45–102. Wiley, Chichester, Grande-Bretagne.
- ▶ Carstea, E., Baker, A., Bieroza, M., Reynolds, D. (2010). Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Research* 44, 5356–5366.

- ▶ Catalán, N., Pastor, A., Borrego, C., Casas-Ruiz, J., Hawkes, J., Gutiérrez, C., Schiller, D., Marcé, R. (2021). The relevance of environment vs. composition on dissolved organic matter degradation in freshwaters. *Limnology & Oceanography* 66, 306–320.
- ▶ Cawley, K. M., Butler, K. D., Aiken, G. R., Larsen, L. G., Huntington, T. G., McKnight, D. M. (2012). Identifying fluorescent pulp mill effluent in the gulf of maine and its watershed. *Marine Pollution Bulletin* 64(8), 1678–1687.
- ▶ Chai, L., Huang, M., Fan, H., Wang, J., Jiang, D., Zhang, M., Huang, Y. (2019). Urbanization altered regional soil organic matter quantity and quality: Insight from excitation emission matrix (EEM) and parallel factor analysis (PARAFAC). *Chemosphere* 220, 249–258.
- ▶ Chen, H., Meng, W., Zheng, B., Wang, C., An, L. (2013). Optical signatures of dissolved organic matter in the watershed of a globally large river (Yangtze River, China). *Limnologica* 43, 482–491.
- ▶ Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. *Chemical Reviews* 107(2), 402–418.
- ▶ Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J. (2007). Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10, 171–184. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
- ▶ Cole, J. J., Prairie, Y. T. (2024). The Inorganic Carbon Complex. In *Wetzel's Limnology* (pp. 301–323). Academic Press.
- ▶ Cory, R. M., McKnight, D. M. (2005). Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 39(21), 8142–8149.
- ▶ Cory, R. M., Boyer, E. W., McKnight, D. M. (2011). *Spectral Methods to Advance Understanding of Dissolved Organic Carbon Dynamics in Forested Catchments*, pp. 117–135. Dordrecht: Springer Netherlands.
- ▶ Crestini C., Crucianelli, M., Orlandi, M., Saladino, R. (2010). Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. *Catalysis Today*, 156 (1–2), 8–22, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.057>
- ▶ Crutzen, P. (2002). Geology of mankind. *Nature* 415(6867), 23.
- ▶ Dainard, P.G., Guéguen, C., McDonald, N., Williams, W.J. (2015). Photobleaching of fluorescent dissolved organic matter in Beaufort Sea and North Atlantic Subtropical Gyre. *Marine Chemistry* 177, 630–637.
- ▶ DCE (2000). Directive 2000/60/CE — cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>
- ▶ Deemer, B.R., Harrison, J.A., Li, S., Beaulieu, J.J., Delsonro, T., Barros, N., Bezerra-Neto, J.F., Powers, S.M., Dos Santos, M.A., Vonk, J.A. (2016). Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: A new global synthesis. *Bioscience* 66, 949–964. <https://doi.org/10.1093/biosci/biw117>
- ▶ DeFrancesco, C., Guéguen, C. (2021). Long-term trends in dissolved organic matter composition and its relation to sea ice in the Canada Basin, Arctic Ocean (2007–2017). *Journal of Geophysical Research: Oceans* 126(2).
- ▶ Deirmendjian, L., Abril, G. (2018). Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed. *Journal of Hydrology* 558, 129–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.01.003>
- ▶ Derrien, M., Retelletti Brogi, S., Gonçalves-Araujo, R. (2019). Characterization of aquatic organic matter: Assessment, perspectives and research priorities. *Water Research* 163, 114908.
- ▶ DERU (1991). Directive 91/271/CEE du Conseil du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:31991L0271>
- ▶ Devresse, Q., Becker, K.W., Dilmahamod, A.F., Ortega Retuerta, E., Engel, A. (2023). Dissolved Organic Matter Fluorescence as a Tracer of Upwelling and Microbial Activities in Two Cyclonic Eddies in the Eastern Tropical North Atlantic. *JGR Oceans* 128, e2023JC019821.

- ▶ Diamond, J. S., Moatar, F., Recoura-Massaquant, R., Chaumot, A., Zarnetske, J., Valette, L., Pinay, G. (2023). Hypoxia is common in temperate headwaters and driven by hydrological extremes. *Ecological Indicators*, 147:109987. ISSN 1470-160X. doi: 10.1016/j.ecolind.2023.109987.
- ▶ Drake, T. W., Raymond, P. A., Spencer, R.G.M. (2018). Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty, *Limnol. Oceanogr. Lett.*, 3, 132–142. <https://doi.org/10.1002/lol2.10055>
- ▶ Du, Y., Lu, Y., Roebuck, J.A., Liu, D., Chen, F., Zeng, Q., Xiao, K., He, H., Liu, Z., Zhang, Y., Jaffé, R. (2021). Direct versus indirect effects of human activities on dissolved organic matter in highly impacted lakes. *Science of The Total Environment* 752, 141839.
- ▶ Eder, A., Weigelhofer, G., Pucher, M., Tiefenbacher, A., Strauss, P., Brandl, M., Blöschl, G. (2022). Pathways and composition of dissolved organic carbon in a small agricultural catchment during base flow conditions. *Ecohydrology & Hydrobiology* 22, 96–112.
- ▶ Ejarque, E., Freixa, A., Vazquez, E., Guarch, A., Amalfitano, S., Fazi, S., Romani, A.M., Butturini, A. (2017). Quality and reactivity of dissolved organic matter in a Mediterranean river across hydrological and spatial gradients. *Science of The Total Environment* 599–600, 1802–1812.
- ▶ Escoffier, N., Bensoussan, N., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., David, A., Métivier, F., Groleau, A. (2018). Estimating ecosystem metabolism from continuous multi-sensor measurements in the Seine River. *Environmental Science and Pollution Research* 25(24), 23451–23467.
- ▶ 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), *Hydrobiologia*, 373, 27–37.
- ▶ Even, S., Poulin, M., Mouchel, J. M., Seidl, M., Servais, P. (2004). Modelling oxygen deficits in the Seine River downstream of combined sewer overflows. *Ecological modelling*, 173(2-3), 177-196. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2003.08.019>
- ▶ Even, S., Mouchel, J. M., Servais, P., Flipo, N., Poulin, M., Blanc, S., Chabanel, M., Paffoni, C. (2007). Modeling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. *Sciences of Total Environment* 375(1-3), 140–151.
- ▶ Fellman, J., Hood, E., Spencer, R. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology & Oceanography* 55, 2452–2462.
- ▶ Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Tusseau-Vuillemin, M. H., Ameziane, T., Dauta, A. (2004). Biogeochemical modelling at the river scale: plankton and periphyton dynamics: Grand Morin case study, France. *Ecological Modelling*, 176(3-4), 333-347. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.01.012>
- ▶ Flipo, N., Rabouille, C., Poulin, M., Even, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Lalande, M. (2007). Primary production in headwater streams of the Seine basin: The Grand Morin river case study. *Science of The Total Environment*, 375(1):98–109, 2007. ISSN 0048-9697. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.015.
- ▶ Flipo, N., Labadie, P., Lestel, L. (Eds.) (2021). The Seine River Basin, Volume 90 of The Handbook of Environmental Chemistry. Cham: Springer International Publishing.
- ▶ Floury, P., Gaillardet, J., Talleg, G., Ansart, P., Bouchez, J., Louvat, P., Gorge, C. (2018). Chemical weathering and CO<sub>2</sub> consumption rate in a multilayered-aquifer dominated watershed under intensive farming: The Orgeval Critical Zone Observatory, France. *Hydrological Processes*, 33(2), 195-213. <https://doi.org/10.1002/hyp.13340>
- ▶ Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., Landschützer, P., Le Quéré, C., Luijkx, I. T., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Anthoni, P., Barbero, L., Bates, N. R., Becker, M., Bellouin, N., Decharme, B., Bopp, L., Brasika, I. B. M., Cadule, P., Chamberlain, M. A., Chandra, N., Chau, T.-T.-T., Chevallier, F., Chini, L. P., Cronin, M., Dou, X., Enyo, K., Evans, W., Falk, S., Feely, R. A., Feng, L., Ford, D. J., Gasser, T., Ghattas, J., Gkritzalis, T., Grassi, G., Gregor, L., Gruber, N., Gürses, Ö., Harris, I., Hefner, M., Heinke, J., Houghton, R. A., Hurtt, G. C., Iida, Y., Ilyina, T., Jacobson, A. R., Jain, A., Jarníková, T., Jersild, A., Jiang, F., Jin, Z., Joos, F., Kato, E., Keeling, R. F., Kennedy, D., Klein Goldewijk, K., Knauer, J., Korsbakken, J. I., Körtzinger, A.,

- Lan, X., Lefèvre, N., Li, H., Liu, J., Liu, Z., Ma, L., Marland, G., Mayot, N., McGuire, P. C., McKinley, G. A., Meyer, G., Morgan, E. J., Munro, D. R., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., O'Brien, K. M., Olsen, A., Omar, A. M., Ono, T., Paulsen, M., Pierrot, D., Pockock, K., Poulter, B., Powis, C. M., Rehder, G., Resplandy, L., Robertson, E., Rödenbeck, C., Rosan, T. M., Schwinger, J., Séférian, R., Smallman, T. L., Smith, S. M., Sospedra-Alfonso, R., Sun, Q., Sutton, A. J., Sweeney, C., Takao, S., Tans, P. P., Tian, H., Tilbrook, B., Tsujino, H., Tubiello, F., van der Werf, G. R., van Ooijen, E., Wanninkhof, R., Watanabe, M., Wimart-Rousseau, C., Yang, D., Yang, X., Yuan, W., Yue, X., Zaehle, S., Zeng, J., Zheng, B. (2023). Global Carbon Budget 2023, *Earth Syst. Sci. Data*, 15, 5301–5369.
- ▶ Fu, X., Pan, J., Xu, H. (2020). Characterization and modification of the molecular weight distribution within dissolved organic matter using flow field-flow fractionation. *Limnology and Oceanography: Methods* 18(10), 560–569.
  - ▶ Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., De Dreuzy, J. R., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Talleg, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V.B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I. B., Branger, F., Braun, J. J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Faucheux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Floury, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A. J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayet, E., Genthon, C., Gérard, M. F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J. L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Le Bouteiller, C., Legout, C., Lejeune, Y., Le Meur, E., Le Moigne, N., Lions, J., Lucas, A., Malet, J. P., Marais-Sicre, C., Maréchal, J. C., Marlin, C., Martin, P., Martins, J., Martinez, J. M., Massei, N., Mauclerc, A., Mazzilli, N., Molénat, J., Moreira-Turcq, P., Mougou, E., Morin, S., Ngoupayou, J. N., Panthou, G., Peugeot, C., Picard, G., Pierret, M. C., Porel, G., Probst, A., Probst, J. L., Rabatel, A., Raclot, D., Ravanel, L., Rejiba, F., René, P., Ribolzi, O., Riotte, J., Rivière, A., Robain, H., Ruiz, L., Sanchez-Perez, J. M., Santini, W., Sauvage, S., Schoeneich, P., Seidel, J. L., Sekhar, M., Sengtaheuanghoung, O., Silvera, N., Steinmann, M., Soruco, A., Talleg, G., Thibert, E., Lao, D.V., Vincent, C., Viville, D., Wagnon, P., Zitouna, R. (2018). OZCAR: The French Network of Critical Zone Observatories, *Vadose Zone J.*, 17, 1–24.
  - ▶ Gandois, L., Perrin, A. S., Probst, A. (2011). Impact of nitrogenous fertiliser-induced proton release on cultivated soils with contrasting carbonate contents: A column experiment. *Geochimica et cosmochimica acta*, 75(5), 1185–1198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.025>.
  - ▶ Garnier, J., Billen, G., Servais, P. (1992a). Physiological characteristics and ecological role of small and large sized bacteria in a polluted river (Seine River, France). *Arch. Hydrobiol. Beih.*, 37, 83–94.
  - ▶ Garnier, J., Servais, P., Billen, G. (1992b). Bacterioplankton in the Seine River (France): impact of the Parisian urban effluent. *Canadian Journal of Microbiology*, 38(1), 56–64. <https://doi.org/10.1139/m92-009>.
  - ▶ Garnier, J., Billen, G. (1994). Ecological interactions in a shallow sand-pit lake (Lake Créteil, Parisian Basin, France): a modelling approach. *Hydrobiologia*, 275/276, 97–114. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-2460-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-017-2460-9_9).
  - ▶ Garnier, J., Billen, G., Coste, M. (1995). Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: Observations and modeling. *Limnology and Oceanography*, 40(4), 750–765.
  - ▶ Garnier, J., Leporcq, B., Sanchez, N., Philippon, X. (1999). Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France). *Biogeochemistry* 47, 119–146. <https://doi.org/10.1023/A:1006101318417>.
  - ▶ Garnier, J., Billen, G., Sanchez, N., Leporcq, B. (2000). Ecological functioning of the Marne reservoir (upper Seine basin, France). *Regul. Rivers Res. Manag.* 16, 51–71. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-1646\(200001/02\)16:1<51::aid-rrr571>3.3.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1646(200001/02)16:1<51::aid-rrr571>3.3.co;2-9).
  - ▶ Garnier, J., Billen, G., Hannon, E., Fonbonne, S., Videnina, Y., Soulie, M. (2002). Modelling the transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(3), 285–308. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0648>.

- Garnier, J., Billen, G. (2007). Production vs. Respiration in river systems: An indicator of an “ecological status”. *Science of The Total Environment*, 375(1-3), 110-124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.006>.
- Garnier, J., Billen, G., Vilain, G., Benoit, M., Passy, P., Tallec, G., Tournebize, J., Anglade, J., Billy, C., Mercier, B., Ansart, P., Azougui, A., Sebilo, M., Kao, C. (2014). 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.04.030>
- Garnier, J., Anglade, J., Benoit, M., Billen, G., Puech, T., Ramarson, A., Passy, P., Silvestre, M., Lassaletta, L., Trommenschlager, J.-M., Schott, C., Tallec, G. (2016). 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. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.04.019>.
- Garnier, J., Marescaux, A., Guillon, S., Vilmin, L., Rocher, V., Billen, G., Thieu, V., Silvestre, M., Passy, P., Raimonet, M., Groleau, A., Théry, S., Tallec, G., Flipo, N. (2020). Ecological Functioning of the Seine River: From Long-Term Modelling Approaches to High-Frequency Data Analysis. In *The Handbook of Environmental Chemistry*, pages 1–28. Science and Business Media Deutschland: Berlin, Germany, 189-216. [https://doi.org/10.1007/698\\_2019\\_379](https://doi.org/10.1007/698_2019_379).
- Garnier, J., Guillon, S., Hénine, H., Billen, G., Escoffier, N., Mercier, B., Martinez, A., , Mouchel, J.-M. (2025). Dissolved carbon dynamics in a soil–aquifer–surface water–atmosphere continuum (Orgeval headwater catchment, France): soil C degassing as CO<sub>2</sub> and immobilization as bicarbonate, 458. *Geoderma*, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2025.117297>
- Goffin, A. (2017). Potentiel d’utilisation de la spectrofluorimétrie 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute : de la station d’épuration au milieu récepteur. Ingénierie de l’environnement. Thèse Université Paris-Est.
- Goffin, A., Guérin, S., Rocher, V., Varrault, G. (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. *Rapport PIREN-Seine de phase VII*.
- Goffin, A., Varrault, G., Musabimana, N., Raoult, A., Yilmaz, M., Guérin-Rechdaoui, S., Rocher, V. (2025). Improving monitoring of dissolved organic matter from the wastewater treatment plant to the receiving environment: A new high-frequency in situ fluorescence sensor capable of analyzing 29 pairs of Ex/Em wavelengths. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 325, 1386-1425, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125153>.
- Graeber, D., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., Anlanger, C., Von Schiller, D. (2012). Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams. *Science of The Total Environment* 438, 435–446.
- Groeneveld, M., Catalán, N., Attermeyer, K., Hawkes, J., Einarsdóttir, K., Kothawala, D., Bergquist, J., Tranvik, L. (2020). Selective Adsorption of Terrestrial Dissolved Organic Matter to Inorganic Surfaces Along a Boreal Inland Water Continuum. *JGR Biogeosciences* 125, e2019JG005236.
- Groleau, A., Escoffier, N., Bensoussan, N., Flipo, N., Poulin, M., Vilmin, L., Bernard, C., Rocher, V., Métivier, F. (2013). Réseau de mesures haute fréquence CarboSeine : validation métrologique et indicateurs du fonctionnement trophique. *Rapport PIREN-Seine*.
- Groleau, A., Escoffier, N., Vilmin, L., Auge, A., Bensoussan, N., Poulin, M., Rocher, V., Métivier, F., Flipo, N. (2014). Apports croisés des mesures haute fréquence pour le calcul d’indicateurs et pour la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l’aval de Paris. *Rapport PIREN-Seine*.
- Gu, B., Schelske, C.L., Coveney, M.F. (2011). Low carbon dioxide partial pressure in a productive subtropical lake. *Aquat. Sci.* 73, 317–330. <https://doi.org/10.1007/s00027-010-0179-y>.
- Hasanyar, M. (2023). High frequency data assimilation in the ProSe-PA water quality model : Focus on the drivers of river metabolism under low flow conditions. These de Doctorat, Université Paris Sciences et Lettres

- ▶ Hasanyar, M., Romary, T., Wang, S., Flipo, N. (2023). How much do bacterial growth properties and biodegradable dissolved organic matter control water quality at low flow? *Biogeosciences*, 20(8): 1621–1633. ISSN 1726-4170. doi: 10.5194/bg-20-1621-2023.
- ▶ Hedges, J. I., Eglinton, G., Hatcher, P. G., Kirchman, D. L., Arnosti, C., Derenne, S., Evershed, R. P., Kögel- Knabner, I., de Leeuw, J., Littke, R., Michaelis, W., Rullkötter, J. (2000). The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry* 31(10), 945–958.
- ▶ Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology & Oceanography* 53, 955–969.
- ▶ Hotchkiss, E. R., Hall Jr, R. O., Sponseller, R. A., Butman, D., Klaminder, J., Laudon, H., Rosvall, M., Karlsson, J. (2015). Sources of and processes controlling CO<sub>2</sub> emissions change with the size of streams and rivers. *Nature Geoscience* 8(9), 696–699.
- ▶ Huang, J., Gao, J., Liu, J., Zhang, Y. (2013). State and parameter update of a hydrodynamic-phytoplankton model using ensemble Kalman filter. *Ecological Modelling* 263, 81–91.
- ▶ Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.-M., Parlanti, E. (2009). Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry* 40, 706.
- ▶ Izagirre, O., Agirre, U., Bermejo, M., Pozo, J., Elosegi, A. (2008). Environmental controls of whole-stream metabolism identified from continuous monitoring of Basque streams. *Journal of the North American Benthological Society*, 27(2):252–268. ISSN 0887-3593, 1937-237X. doi: 10.1899/07-022.1.
- ▶ Jaffé, R., Boyer, J.N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N.M., Mock, S. (2004). Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry* 84, 195–210.
- ▶ Jaffé, R., McKnight, D., Maie, N., Cory, R., McDowell, W.H., Campbell, J.L. (2008). Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties. *J. Geophys. Res.* 113, 2008JG000683.
- ▶ Jaffé, R., Cawley, K.M., Yamashita, Y. (2014). Applications of Excitation Emission Matrix Fluorescence with Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC) in Assessing Environmental Dynamics of Natural Dissolved Organic Matter (DOM) in Aquatic Environments: A Review, in: Rosario-Ortiz, F. (Ed.), ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 27–73.
- ▶ Kattwinkel, M., Reichert, P. (2017). Bayesian parameter inference for individual-based models using a Particle Markov Chain Monte Carlo method. *Environmental Modelling & Software* 87, 110–119.
- ▶ 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.
- ▶ Landa, M., Cottrell, M. T., Kirchman, D. L., Blain, S., Obernosterer, I. (2013). Changes in Bacterial Diversity in Response to Dissolved Organic Matter Supply in a Continuous Culture Experiment. *Aquatic Microbial Ecology*, 69(2):157–168. ISSN 0948-3055, 1616-1564. doi: 10.3354/ame01632.
- ▶ Lauerwald, R., Hartmann, J., Moosdorf, N., Kempe, S., Raymond, P.A. (2013). What controls the spatial patterns of the riverine carbonate system? A case study for North America. *Chemical Geology*, 337, 114-127. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.11.011>
- ▶ Lauerwald, R., Laruelle, G.G., Hartmann, J., Ciais, P., Regnier, P.A. (2015). Spatial patterns in CO<sub>2</sub> evasion from the global river network. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(5), 534-554. <https://doi.org/10.1002/2014GB004941>
- ▶ Le, T. P. Q., Billen, G., Garnier, J., Chau, V. M. (2014). Long-term biogeochemical functioning of the Red River (Vietnam): past and present situations. *Regional Environmental Change*, 15, 329-339. <https://doi.org/10.1007/s10113-014-0646-4>

- ▶ Lee, E.-J., Lee, S.-C., Lee, K., Cha, J.-Y., Han, Y.-N., Kim, S.G., Oh, N.-H. (2023). Properties of river organic carbon affected by wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment* 858, 159761.
- ▶ Leenheer, J. A., Croué, J.-P. (2003). Peer reviewed: Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 37(1), 18A–26A.
- ▶ Lehmann, J., Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 528:60–68.
- ▶ 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>.
- ▶ Li, M., Peng, C., Zhang, K., Xu, L., Wang, J., Yang, Y., Li, P., Liu, Z., He, N. (2021). Headwater stream ecosystem: an important source of greenhouse gases to the atmosphere. *Water Res.* 190, 116738 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116738>.
- ▶ Li, P., Hur, J. (2017). Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47, 131–154.
- ▶ Li, Q., Zhang, R., Huang, G., Yuan, H., Wang, L., Xu, S. (2024). Characterization of low-molecular-weight dissolved organic matter using optional dialysis and orbitrap mass spectrometry. *Molecules* 29(14), 3370.
- ▶ Lindström, G., Pers, C., Rosberg, J., Strömqvist, J., Arheimer, B. (2010). Development and testing of the HYPE (Hydrological Predictions for the Environment) water quality model for different spatial scales. *Hydrology research*, 41(3-4), 295–319. <https://doi.org/10.2166/nh.2010.007>.
- ▶ Mao, J. Q., Lee, J. H. W., Choi, K. W. (2009). The extended Kalman filter for forecast of algal bloom dynamics. *Water Research* 43(17), 4214 – 4224.
- ▶ Marcé, R., Verdura, L., Leung, 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., Thieu, V., Borges, A. V., Garnier, J. (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. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32332-2>.
- ▶ Marescaux, A., Thieu, V., Gypens, N., Silvestre, M., Garnier, J. (2020). Modeling inorganic carbon dynamics in the Seine River continuum in France. *Hydrology and Earth System Sciences*, 24(5):2379–2398. ISSN 1607-7938. <https://doi.org/10.5194/hess-24-2379-2020>.
- ▶ Marx, A., Dusek, J., Jankovec, J., Sanda, M., Vogel, T., van Geldern, R., Hartmann, J., Barth, J.A.C. (2017). A review of CO<sub>2</sub> and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Rev. Geophys.* 55, 560–585. <https://doi.org/10.1002/2016RG000547>.
- ▶ 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. Thèse Université Paris-Est.
- ▶ 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 & Oceanography* 46, 38–48.
- ▶ Meilleur, C., Kamula, M., Kuzyk, Z.A., Guéguen, C. (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.
- ▶ Meybeck, M (1993). Riverine transport of atmospheric carbon: Sources, global typology and budget. *Water Air Soil Pollut* 70, 443–463 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF01105015>.
- ▶ Minor, E.C., Swenson, M.M., Mattson, B.M., Oyler, A.R. (2014). Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16, 2064–2079.

- ▶ Moona, N., Holmes, A., Wünsch, U. J., Pettersson, T. J. R., Murphy, K. R. (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., Flipo, N., Rejiba, F., de Fouquet, C., Bodet, L., Kurtulus, B., Tallec, G., Durand, V., Jost, A., Ansart, P., Goblet, P. (2013) Designing a multi-scale sampling system of stream-aquifer interfaces in a sedimentary basin *Journal of Hydrology*, 504, 194-206. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.09.036>.
- ▶ Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Waite, T. D., Ruiz, G. M. (2008). Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 108(1), 40–58.
- ▶ Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Graeber, D., Bro, R. (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods* 5(23), 6557.
- ▶ Murphy, K.R., Bro, R., Stedmon, C.A. (2014a). Chemometric Analysis of Organic Matter Fluorescence, in: Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G.M. (Eds.), *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, pp. 339–375.
- ▶ Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R. (2014b). OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658–661.
- ▶ Musabimana, N., Poirier, A., Raoult, A., Challal, L., Guérin, S., Rocher, V., Goffin, A., Varrault, G. (2023). Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dans l'agglomération parisienne par spectrométrie de fluorescence. In N. Flipo (Ed.), *Métabolisme des eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique*, Volume 5, pp. 53–69. *Rapports de synthèse de la phase VIII du PIREN-Seine*.
- ▶ Neal, C., House, W. A., Down, K. (1998). An assessment of excess CO<sub>2</sub> partial pressures in natural water based on pH and alkalinity. *Sci. Total Environ.* 210/211, 173–185
- ▶ Nebbioso, A., Piccolo, A. (2013). Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 405(1), 109–124.
- ▶ Osburn, C.L., Handsel, L.T., Peierls, B.L., Paerl, H.W. (2016). Predicting Sources of Dissolved Organic Nitrogen to an Estuary from an Agro-Urban Coastal Watershed. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8473–8484.
- ▶ Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem* 31, 1765–1781.
- ▶ Parlanti, E., Sourzac, M., Baratelli, F., Varrault, G., Flipo, N. (2019). Propriétés optiques de la matière organique dissoute (MOD) : traçage de ses sources et dynamique dans la plaine de la Bassée. Dans : *Sources et dynamique spatiotemporelle de la matière organique dans le bassin de la Seine*. In *Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine*, Volume 5.
- ▶ Passy, P., Le Gendre, R., Garnier, J., Cugier, P., Callens, J., Paris, F., Billen, G., Riou, Ph., Romero, E. (2016). Eutrophication modelling chain for improved management strategies to prevent algal blooms in the Bay of Seine. *Marine Ecology Progress Series*, 543, 107-125. <https://doi.org/10.3354/meps11533>
- ▶ Peleato, N. M., Sidhu, B. S., Legge, R. L., Andrews, R. C. (2017). Investigation of ozone and peroxone impacts on natural organic matter character and biofiltration performance using fluorescence spectroscopy. *Chemosphere* 172, 225–233.
- ▶ Perrin, A. S., Probst, A., Probst, J. L. (2008). Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO<sub>2</sub> uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(13), 3105-3123. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.011>
- ▶ Piccolo, A. (2002). The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. In *Advances in Agronomy*, Volume 75, pp. 57–134. Elsevier.
- ▶ Piccolo, A., Conte, P., Trivellone, E., Van Lagen, B., Buurman, P. (2002). Reduced heterogeneity of a lignite humic acid by preparative HPSEC following interaction with an organic acid. Characterization of size-separates by Pyr-GC-MS and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 36(1), 76–84.

- Polus, E., Flipo, N., de Fouquet, C., Poulin, M. (2011). Geostatistics for assessing the efficiency of distributed physically-based water quality model. Application to nitrates in the Seine River. *Hydrological Processes* 25(2), 217–233.
- Raimonet, M., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., Laverman, A. (2015). Modelling the fate of nitrite in an urbanized river using experimentally obtained nitrifier growth parameters. *Water Research* 73, 373–387.
- Raimonet, M., Thieu, V., Silvestre, M., Oudin, L., Rabouille, C., Vautard, R., Garnier, J. (2018). Landward perspective of coastal eutrophication potential under future climate change: The Seine River case (France). *Frontiers in Marine Science*, 5, 136. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00136>
- Raymond, P. A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., Mc-Donald, C., Hoover, M., Butman, D., Striegl, R., Mayorga, E., Humborg, C., Kortelainen, P., Dürr, H., Meybeck, M., Ciais, P., Guth, P. (2013). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 503, 355–359, <https://doi.org/10.1038/nature12760>
- Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F. T., Gruber, N., Janssens, I. A., Thullner, M. (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature geoscience*, 6(8), 597–607. <https://doi.org/10.1038/ngeo1830>
- Reichert, P., Mieleitner, J. (2009). Analyzing input and structural uncertainty of nonlinear dynamic models with stochastic, time-dependent parameters. *Water Resources Research* 5(10).
- Renaud, A., Thieu, V., Silvestre, M., Garnier, J., Blanchoud, H., Gallois, N. (2024). Modélisation des apports diffus d'azote et de phosphore aux masses d'eau de surface du bassin Seine-Normandie sur la période 2017-2021. Rapport Agence de l'Eau Seine Normandie (État des lieux 2025). UMR METIS-FIRE, Sorbonne-Université. 61pp + Annexes.
- Rocher, V., Garcia-Gonzalez, E. Paffoni, C., Thomas, W. (2011). La production de nitrites lors de la dénitrification des eaux usées : un sujet sensible et complexe ! *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* 344, 80–83.
- Rocher, V., Azimi, S. (2017). Evolution de la qualité de la Seine en lien avec les progrès de l'assainissement. Ed. Johanet, Paris, 76pp.
- Rosentreter, J. A., Borges, A. V., Deemer, B. R., Holgerson, M. A., Liu, S., Song, C., Melack, J., Raymond, P. A., Duarte, C. M., Allen, G. H., Olfeldt, D., Poulter, B., Battin, T. I., Eyre, B. D. (2021). Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources. *Nature Geoscience* 14(4), 225–230. Number: 4 Publisher: Nature Publishing Group.
- Ruggiero, A., Solimini, A. G., Carchini, G. (2006). Effects of a waste water treatment plant on organic matter dynamics and ecosystem functioning in a mediterranean stream. *Ann. Limnol. - Int. J. Limn.*, 42(2):97–107. doi: 10.1051/limn/2006014.
- Seidl, M., Servais, P., Mouchel, J-M. (1998). Organic matter transport and degradation in the river Seine (France) after a combined sewer overflow. *Water Research*, 32(12):3569–3580, 1998. ISSN 00431354. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00169-9.
- 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)
- Servais, P., Barillier, A., Garnier, J. (1995). Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. *Annales de Limnologie — International Journal of Limnology*, 31(1):75 — 80. ISSN 0003-4088. <https://doi.org/10.1051/limn/1995005>
- Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents, *Water Res.*, 33, 3521–3531. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00056-1)
- Sferratore, A., Billen, G., Garnier, J., Smedberg, E., Humborg, C., Rahm, L. (2008). Modelling nutrient fluxes from sub-arctic basins: comparison of pristine vs. dammed rivers. *Journal of Marine Systems*, 73(3-4), 236–249. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2007.10.012>
- Sharma, P., Laor, Y., Raviv, M., Medina, S., Saadi, I., Krasnovsky, A., Vager, M., Levy, G.J., Bar-Tal, A., Borisover, M. (2017). Compositional characteristics of organic matter and its water-extractable components across a profile of organically managed soil. *Geoderma* 286, 73–82.

- › Stedmon, C. A., Markager, S., Bro, R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82(3-4), 239–254.
- › Stedmon, C. A., Markager, S. (2005). Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography* 50(2), 686–697.
- › Stedmon, C., Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol. Ocean. Methods* 6, 572–579.
- › 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>
- › Stevenson, F.J. (1982). Organic Forms of Soil Nitrogen. In *Nitrogen in Agricultural Soils*, F.J. Stevenson (Ed.). <https://doi.org/10.2134/agronmonogr22.c3>
- › Streeter, H. W., Phelps, E. B. (1925). A study of the pollution and natural purification of the Ohio River. Rapport technique 146, U.S. Public Health Service, Treasury Department, Washington DC
- › Sun, C., Liu, J., Li, M., Zang, J., Wang, L., Wu, W., Zhang, A., Wang, J., Ran, X. (2022). Inventory of riverine dissolved organic carbon in the Bohai Rim. *Environmental Pollution* 293, 118601.
- › Sutton, R., Sposito, G. (2005). Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology* 39(23), 9009–9015.
- › 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>
- › Tank, J. L., Rosi-Marshall, E. J., Griffiths, N. A., Entekin, S. A., Stephen, M. L (2010). A review of allochthonous organic matter dynamics and metabolism in streams. *Journal of the North American Benthological Society*, 29(1):118–146. ISSN 0887-3593. doi: 10.1899/08-170.1.
- › Thieu, V., Guillon, T., Billen, G., Garnier, J., Thouvenot, M. (2006). Applicatif BARMAN Notice d'utilisation-Juillet 2006. Rapport PIREN-Seine.
- › Thieu, V., Billen, G., Garnier, J. (2009). Nutrient transfer in three contrasting NW European watersheds: the Seine, Somme, and Scheldt Rivers. A comparative application of the Seneque/Riverstrahler model. *Water research*, 43(6), 1740-1754. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.014>
- › Thieu, V., Silvestre, M., Wang, S., Marescaux, A., Yan, X., Garnier, J., Billen, G. (2023). pyRIVE, InDoRES [code]. <https://doi.org/10.48579/PRO/Z9ACP1>.
- › Thouvenot, M., Billen, G., Garnier, J. (2007). Modelling nutrient exchange at the sediment–water interface of river systems. *Journal of Hydrology*, 341(1-2), 55-78. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.05.001>
- › Tranvik, L.J., Downing, J.A., Cotner, J.B., Loiselle, S.A., Striegl, R.G., Ballatore, T.J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L.B., Kortelainen, P.L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D.M., McCallister, S.L., McKnight, D.M., Melack, J.M., Overholt, E., Porter, J.A., Prairie, Y., Renwick, W.H., Roland, F., Sherman, B.S., Schindler, D.W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M.J., Verschoor, A.M., von Wachenfeldt, E., Weyhenmeyer, G.A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.* 54, 2298–2314. [https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6\\_part\\_2.2298](https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298)
- › Tusseau-Vuillemin, M. H., Le Reveillé, G. (2001). Le carbone organique biodégradable dans les eaux traitées des stations d'épuration du bassin de la seine. *Ingénieries eau-agriculture-territoires* 25, 3–12.
- › Tzortziou, M., Zeri, C., Dimitriou, E., Ding, Y., Jaffé, R., Anagnostou, E., Pitta, E., Mentzafou, A. (2015). Colored dissolved organic matter dynamics and anthropogenic influences in a major transboundary river and its coastal wetland. *Limnology & Oceanography* 60, 1222–1240.

- UNIFA (2020-2021). <https://www.unifa.fr/sites/default/files/2024-06/livraisons-des-engrais-en-france-metropolitaine-2020-2021-regions.pdf>
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E. (1980). The river continuum concept. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, 37(1), 130-137. <https://doi.org/10.1139/f80-017>
- Varrault G., Nguyen, P.T., Matar, Z., Soares-Pereira, C., Bonnot, C., Parlanti, E., Garnier, J., Derenne, S., Benedetti, M., Gelabert, A., Bressy, A., Boudahmane, L., Guo, Y., Parot, J., Mercier, B., Martinez, A., Cordier, M-A, Cordier, L., Anquetil, C., Tharaud, M., Saad, M. (2016). La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. Dans « Biogéochimie de l'axe fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse phase VI, 2011 – 2015, Volume 3, 2016, pp. 84-129.
- Varrault, G., Parlanti, E., Matar, Z., Garnier, J., Nguyen, P. T., Derenne, S., Rocher, V., Muresan, B., Louis, Y., Soares-Pereira, C., Goffin, A., Benedetti, M. F., Bressy, A., Gelabert, A., Guo, Y., Cordier, M.-A. (2020). Aquatic Organic Matter in the Seine Basin: Sources, Spatio-Temporal Variability, Impact of Urban Discharges and Influence on Micropollutant Speciation. In: Flipo, N., Labadie, P., Lestel, L. (eds) *The Seine River Basin. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 90. Springer, Cham. [https://doi-org.docelec.u-bordeaux.fr/10.1007/698\\_2019\\_383](https://doi-org.docelec.u-bordeaux.fr/10.1007/698_2019_383).
- Vilain, G., Garnier, J., Tallec, G. et al. (2012). Indirect N<sub>2</sub>O emissions from shallow groundwater in an agricultural catchment (Seine Basin, France). *Biogeochemistry* 111, 253–271. <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9642-7>
- Vilmin, L., Flipo, N., de Fouquet, C., Poulin, M. (2015). Pluri-annual sediment budget in a navigated river system: the Seine River (France). *Science of the Total Environment*, 502, 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.110>
- Vilmin, L., Flipo, N., Escoffier, N., Rocher, V., Groleau, A. (2016). Carbon fate in a large temperate human-impacted river system: Focus on benthic dynamics. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(7), 1086-1104. ISSN 08866236. <https://doi.org/10.1002/2015GB005271>
- Vilmin, L., Flipo, N., Escoffier, N., Groleau, A. (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, 23485-23501. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7109-z>
- Walker, S.A., Amon, R.M.W., Stedmon, C.A. (2013). Variations in high-latitude riverine fluorescent dissolved organic matter: A comparison of large Arctic rivers. *JGR Biogeosciences* 118, 1689–1702.
- Wang, C., Xie, Y., Liu, S., McCallum, J. L., Li, Q., Wu, J. (2021). Effects of diffuse groundwater discharge, internal metabolism and carbonate buffering on headwater stream CO<sub>2</sub> evasion. *Science of the Total Environment*, 777, 146230. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146230>
- Wang, S. (2019). Simulation du métabolisme de la Seine par assimilation de données en continu. Thèse de Doctorat, Université Paris Sciences et Lettres
- Wang, S., Flipo, N., Romary, T. (2019). Oxygen data assimilation for estimating micro-organism communities' parameters in river systems. *Water Research* 165, 115021.
- Wang, S., Flipo, N., Romary, T., Hasanyar, M. (2022). Particle filter for high frequency oxygen data assimilation in river systems. *Environmental Modelling & Software*, 151:105382. ISSN 1364-8152. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2022.105382>
- Wang, S., Thieu, V., Billen, G., Garnier, J., Silvestre, M., Marescaux, A., Yan, X., Flipo, N. (2024). The community-centered freshwater biogeochemistry model unified RIVE v1. 0: a unified version for water column. *Geoscientific Model Development*, 17(1), 449-476. <https://doi.org/10.5194/gmd-17-449-2024>
- Wiegner, T. N., Tubal, R. L., MacKenzie, R.A. (2009). Bioavailability and export of dissolved organic matter from a tropical river during base- and stormflow conditions. *Limnology and Oceanography*, 54(4):1233–1242. ISSN 00243590. doi: 10.4319/lo.2009.54.4.1233.

- Xu, Y. J., Xu, Z., Yang, R. (2019). Rapid daily change in surface water pCO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> evasion: A case study in a subtropical eutrophic lake in Southern USA, *J. Hydrol.*, 570, 486–494, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.016>
- Yamashita, Y., Kloeppel, B.D., Knoepp, J., Zausen, G.L., Jaffé, R. (2011). Effects of Watershed History on Dissolved Organic Matter Characteristics in Headwater Streams. *Ecosystems* 14, 1110–1122.
- Yan, X., Garnier, J., Billen, G., Wang, S., Thieu, V. (2022). Unravelling nutrient fate and CO<sub>2</sub> concentrations in the reservoirs of the Seine Basin using a modelling approach. *Water Research*, 225, 119135. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119135>
- Yan, X., Thieu, V., Garnier, J. (2021). Long-term assessment of nutrient budgets for the four reservoirs of the Seine Basin (France). *Sci. Total Environ.* 778, 146412. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146412>
- Yan, X., Thieu, V., Wu, S., Garnier, J. (2022). Reservoirs change pCO<sub>2</sub> and water quality of downstream rivers: Evidence from three reservoirs in the Seine Basin. *Water Res.* 213, 118158. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2022.118158>
- Yan, X., Thieu, V., Garnier, J. (2024). Seasonal variation in greenhouse gas concentrations and diffusive fluxes in three river-reservoir systems in the Seine Basin (France). *Environmental Research*, 119399. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119399>
- Zhang, Y., Du, J., Xiao, K. (2024). Methods for molecular characterization of dissolved organic matter in the alpine water environment: an overview. *Frontiers in Environmental Chemistry* 5, 1339628.
- Zhuang, W.-E., Yang, L. (2018). 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., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45–50.

# Glossaire



- **Alcalinité** : capacité d'une solution minérale pour neutraliser les ions hydrogène ( $H^+$ ). L'alcalinité est liée à la quantité totale de substances alcalines (ions carbonate, bicarbonate et hydroxyde) présentes dans l'eau. Une alcalinité élevée conduit à un pH stable. Si l'alcalinité est faible, de petites quantités d'acide peuvent abaisser la valeur du pH.
- **Algorithme bayésien** : c'est un algorithme basé sur le théorème de Bayes qui permet de mettre à jour nos connaissances en fonction de nouvelles données observées. L'algorithme intègre donc nos connaissances *a priori* (la probabilité *a priori*) et la vraisemblance (la probabilité d'observation) pour corriger/mettre à jour nos connaissances (la probabilité *a posteriori*).
- **Aromatique** : en chimie organique, un composé aromatique est une molécule présentant un ou plusieurs cycles, c'est-à-dire que les atomes sont arrangés de façon à former une structure cyclique plane avec une alternance de simples et doubles liaisons (cf. Encart 1.1 Matière Organique Figure 1A E.1.1)). Le système cyclique doit être plan et posséder  $(4n + 2)$  électrons délocalisés sur l'ensemble du cycle, ce qui confère à la molécule une très grande stabilité ( $n$  étant le nombre de cycles constituant le système).
- **Chromophore** : groupement d'atomes comportant une séquence de doubles liaisons chimiques ou de cycles aromatiques qui absorbe l'énergie lumineuse lorsqu'il est exposé à la lumière, ce qui peut donner aux molécules une couleur visible, complémentaire à celle absorbée.
- **Colloïdal ou colloïdes** : le terme désigne des molécules ou des particules polymoléculaires dispersées dans un milieu et dont la taille, au moins dans une direction, est entre 1 nanomètre et 1 micromètre.
- **Conditions aux limites** : contraintes sur les processus hydro-biogéochimiques pour calculer les manifestations de ces processus formulés dans les modélisations déterministes. Dans les modèles du PIREN-Seine, la morphologie des systèmes modélisés, la pluviométrie, l'ensoleillement, les apports diffus et ponctuels sont par exemple des conditions limites. Ces conditions limites varient en fonction de la formulation du problème, du nombre de variables en jeu, de la nature de l'équation...
- **Conductivité** : mesure le passage de courants électriques dans l'eau et dépend de la présence d'ions. Si la valeur de la conductivité est élevée, l'eau est riche en sels ; si elle est faible, l'eau est pauvre en sels.
- **Diagenèse** : série de transformations physiques, chimiques et biochimiques que subissent les sédiments après leur dépôt sous l'effet de l'augmentation progressive de la pression et de la température au fur et à mesure de leur enfouissement.
- **Équivalents habitants (EH)** : c'est une unité de mesure conventionnelle qui permet d'évaluer la pollution organique rejetée dans les eaux usées par habitant et par jour. On distingue l'équivalent habitant non traité (rejets sans traitement) et l'équivalent habitant traité (quantité de pollution réellement rejetée aux eaux de surface après traitement), variable selon le type de traitement. En France, un EH non traité correspond à 90 g de matières en suspension, 60 g de DBO5 (demande biologique en oxygène pendant 5 jours), 135 g de DCO (demande chimique en oxygène), 11-15 g d'azote total Kjeldahl (NTK, azote réduit) et 1.5-2.5 g de phosphore total dans une quantité quotidienne moyenne de 150-180 litres d'eaux usées. Les travaux du PIREN-Seine ont permis de définir l'équivalent habitant pour d'autres variables des modèles telles que les bactéries (hétérotrophes, nitrifiantes et *E. coli*), les formes du carbone, notamment.
- **Fluorophore** : chromophore capable de réémettre l'énergie absorbée sous forme de lumière fluorescente à une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière absorbée (perte d'énergie).
- **Hydrophile** : molécule qui a une forte affinité pour l'eau. Opposé : hydrophobe.
- **Hydrophobe** : molécule qui évite, repousse l'eau. Opposé : hydrophile.

- **Minéralisation biologique** : transformation, par l'activité biologique, de substances organiques en substances minérales inorganiques (carbone, ammonium, nitrates, phosphates, etc.).
- **Modèle déterministe** : représentation mathématique d'un système ou d'un processus qui fonctionne selon un ensemble fixe de règles, où le résultat est précisément déterminé par des données d'entrée et des paramètres initiaux. Ces résultats sont les mêmes pour les mêmes données et paramètres.
- **Modèle probabiliste** : méthode qui intègre une part d'aléatoire (tirage aléatoire, marche aléatoire, chaîne de Markov, etc.) ou d'incertitude (données d'entrée, paramètres du modèle) dans les processus de modélisation. Cette méthode statistique est utilisée pour représenter l'incertitude et la variabilité dans les systèmes complexes, souvent au moyen de distributions de probabilités. Le modèle devient alors statistiquement dynamique.
- **Origine terrigène** : apports par les surfaces continentales aux eaux de surface par ruissellement des sols et érosion des berges, principalement.
- **Piézomètre** : forage non exploité qui permet la mesure du niveau de l'eau souterraine en un point donné de la nappe. Cette mesure peut s'accompagner d'autres mesures physico-chimiques.
- **Réaération** : processus physique, naturel (brassage d'une colonne d'eau par le vent) ou artificiel (navigation, injection d'oxygène) qui permet d'enrichir les systèmes aquatiques en oxygène).
- **Réfractaire** : la matière organique réfractaire est constituée de composés structurellement complexes et assez résistants à la dégradation.
- **Spéciation** : distinction entre les différentes formes de liaisons possibles ou espèces d'un élément chimique présent dans un environnement donné. L'espèce chimique ou la forme moléculaire précise d'un polluant est déterminante pour son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité dans l'environnement.
- **Spectre de fluorescence 3D** : étudie la lumière émise par une substance lorsqu'elle est excitée par un rayonnement, généralement ultraviolet. La fluorescence est caractérisée par son spectre (longueurs d'onde d'excitation et d'émission) et son intensité. Le spectre d'émission est obtenu en fixant une longueur d'excitation et en enregistrant les intensités d'émission de fluorescence (quantité de photons émis) pour les différentes longueurs d'onde d'émission. L'intensité de fluorescence dépend de la concentration de l'échantillon, de la longueur d'onde d'excitation et de son rendement quantique. Le spectre de fluorescence 3D est obtenu en enregistrant successivement les spectres d'émission pour les différentes longueurs d'onde d'excitation.
- **Zone critique** : environnement proche de la surface terrestre, formant une surface hétérogène dans lequel des interactions complexes entre la roche, le sol, l'eau, l'air et les organismes vivants régulent l'habitat naturel et déterminent la disponibilité des ressources vitales. La zone critique abrite presque toute la vie continentale, dont l'humanité.

# Sigles



- › **ACP** : analyse en composantes principales
- › **AESN** : Agence de l'eau Seine-Normandie
- › **CID** : carbone inorganique dissous
- › **CIP** : carbone inorganique particulaire
- › **COD** : carbone organique dissous
- › **CODB** : carbone organique dissous biodégradable
- › **CODR** : carbone organique dissous réfractaire à la biodégradation
- › **CODRB** : carbone organique dissous rapidement biodégradable
- › **CODLB** : carbone organique dissous lentement biodégradable
- › **COP** : carbone organique particulaire
- › **COPB** : carbone organique particulaire biodégradable
- › **COPR** : carbone organique particulaire réfractaire à la biodégradation
- › **COTB** : carbone organique total biodégradable p 48
- › **DBO** : demande biologique en oxygène
- › **DCE** : Directive cadre sur l'eau
- › **EEM** : excitation-émission
- › **EH** : équivalent habitant
- › **GES** : gaz à effet de serre
- › **HAP** : hydrocarbures aromatiques polycycliques
- › **MATOS** : Matière organique en Seine
- › **MESO** : masse d'eau souterraine
- › **MO** : matière organique
- › **MOD** : matière organique dissoute
- › **MOLONARI** : MOnitoring Local des échanges NAppe-Rivière
- › **MOP** : matière organique particulaire
- › **PCB** : polychlorobiphényles
- › **PFAS** : per- et polyfluoroalkylées
- › **RCC** : *River Continuum Concept*
- › **SEDIF** : Syndicat des Eaux d'Île-de-France
- › **SIAAP** : Syndicat Interdépartemental de l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne
- › **STEU** : station de traitement des eaux usées
- › **UV** : ultra-violet
- › **VNF** : voies navigables de France







#### Pour citer cet ouvrage :

*Josette Garnier et Nicolas Flipo (2025), Métabolisme dans les eaux du bassin de la Seine au regard de la matière organique, Fascicule #28 du PIREN-Seine, ISBN : 978-2-490463-30-5 ARCEAU-IdF, 104 p.*

*Cet ouvrage est édité par la cellule transfert des connaissances du PIREN-Seine, et son contenu est issu des recherches menées au sein du programme. Sauf mention contraire, les productions du PIREN-Seine sont régies par licence Creative Commons CC-BY-NC-SA v4.0 ou ultérieure (pas d'utilisation commerciale, partage des conditions initiales à l'identique).*



#### Editeur :

ARCEAU-IdF 2025  
[www.arceau-idf.fr](http://www.arceau-idf.fr)

#### Création graphique et impression :

 [www.idbleue.com](http://www.idbleue.com)



PEFC/10-31-1510



IMPRIM'VERT®

#### Crédits photos :

Page de couverture, pp. 8, 42, 44, 48-49 : Alexandre Deloménie / pp. 10, 12-13, 24, 39, 57 : François Mercier / p. 32 : ToucanWings / pp. 11, 21, 33, 36, 45, 47, 55, 68, 81 : Fulvia Baratelli / pp. 34-35, 70-71 : PIREN-Seine / p. 36 : IbragimovN / p. 60 : Robin Chubret / p. 75 : P e z i / pp. 76, 82 : Mathilde Resch / p. 80 : Giogo



Le **PIREN-Seine** est un programme de recherche interdisciplinaire en environnement dont l'objectif est de développer une vision d'ensemble du fonctionnement du bassin versant de la Seine et de la société humaine qui l'investit, pour permettre une meilleure gestion qualitative et quantitative de la ressource en eau. Il est l'un des programmes composant la Zone Atelier Seine du CNRS.

La *cellule transfert des connaissances* a pour but de valoriser les productions de savoirs scientifiques issues des recherches du **PIREN-Seine**, et de favoriser la mise à disposition de ces informations à un large public, des professionnels de la gestion de l'eau aux élus en passant par les usagers. Soutenue par l'Agence de l'eau Seine-Normandie et l'EPTB Seine Grands Lacs, et animée depuis octobre 2016 par l'association ARCEAU-IdF, cette cellule répond à une forte volonté de la part des chercheurs de participer au transfert des savoirs scientifiques et techniques vers la société civile. Elle est ainsi chargée de la rédaction et de l'édition de documents thématiques, de la mise en ligne de contenus scientifiques adaptés à la fois aux professionnels et au grand public, et de la mise en place d'ateliers de co-réflexion du programme.

La collection des fascicules du **PIREN-Seine** analyse différents aspects du fonctionnement du bassin de la Seine, correspondant aux multiples domaines de recherche du programme. Ils s'adressent à tous les publics concernés par l'analyse et la gestion du bassin versant de la Seine et des problématiques environnementales et humaines qui y sont liées. Tous ces fascicules sont disponibles en téléchargement gratuit au format PDF sur le site du programme. Une première série de neuf fascicules a été publiée en 2009. En 2011, six nouveaux titres sont venus enrichir la collection. En 2017, la production des fascicules reprend avec une nouvelle collection, pour permettre aux acteurs du domaine de l'eau et de l'environnement de rester informés des dernières recherches scientifiques menées par le **PIREN-Seine**.

Pour plus d'informations,  
retrouvez-nous sur :  
[www.piren-seine.fr](http://www.piren-seine.fr)

ISBN 978-2-490463-30-5



*Les partenaires opérationnels de la phase 8 du PIREN-Seine*



*Les partenaires scientifiques de la phase 8 du PIREN-Seine*

