

Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles

Lauriane Vilmin

▶ **To cite this version:**

Lauriane Vilmin. Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles. Hydrologie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. ⟨NNT : 2014ENMP0055⟩. ⟨tel-01142418⟩

HAL Id: tel-01142418

https://pastel.hal.science/tel-01142418v1

Submitted on 15 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 398
Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives

présentée et soutenue publiquement par

Lauriane VILMIN

le 29 septembre 2014

Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles

Directeur de thèse : **Nicolas FLIPO**
Co-encadrement de la thèse : **Michel POULIN**

Jury

M. Pierre MARMONIER, Professeur, Université Lyon 1	Président
M. Peter REICHERT, Professeur, EAWAG, Dübendorf	Rapporteur
M. Bruno TASSIN, Directeur de Recherche, École des Ponts ParisTech	Rapporteur
M. Nicolas FLIPO, Chargé de Recherche, MINES ParisTech	Examinateur
Mme Chantal de FOUQUET, Directrice de Recherche, MINES ParisTech	Examinatrice
M. Alexis GROLEAU, Maître de Conférences, Université Paris 7 Denis Diderot	Examinateur
M. Jean-Marie MOUCHEL, Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Examinateur
Mme Marie-Hélène TUSSEAU-VUILLEMIN, Directrice scientifique, IFREMER	Examinatrice

MINES ParisTech
Centre de Géosciences
35 rue Saint Honoré, 77300 Fontainebleau

T H È S E

Résumé

Les nouvelles exigences en termes de qualité de l'eau, notamment depuis l'entrée en vigueur de la Directive Cadre sur l'Eau en Europe, nécessitent non seulement un suivi poussé du milieu mais aussi une connaissance approfondie des différents processus pouvant affecter sa qualité. Les modèles hydro-biogéochimiques s'avèrent être des outils indispensables pour compléter notre compréhension du fonctionnement du milieu ou prévoir l'impact de nouvelles mesures sur la qualité de l'eau. Il est donc primordial de s'assurer de leur fiabilité quant aux objectifs que l'on s'est fixé.

Le but de cette thèse est de dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'entrée de l'estuaire en quantifiant l'effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de carbone et de nutriments dans le milieu. L'outil de modélisation PROSE, développé au sein du programme de recherche interdisciplinaire PIREN Seine, est employé pour compléter la compréhension du fonctionnement biogéochimique de la Seine pouvant être acquise par l'analyse de données *in-situ*. Ce travail est réalisé en deux étapes. Dans une première étape, différents processus biogéochimiques sont implémentés, calibrés et validés indépendamment, grâce à des jeux de données disponibles sur un linéaire de 220 km (de Paris jusqu'à l'estuaire), à différents pas de temps pour la période 2007-2012. Une fois validé, le modèle PROSE est utilisé dans une seconde étape pour dresser un bilan de fonctionnement de la Seine dans cette zone fortement anthropisée et étudier l'impact de la fréquence de mesure sur l'estimation des critères de qualité de l'eau.

Dans la première phase de ce travail, les processus biogéochimiques sont améliorés indépendamment. Les processus hydro-sédimentaires (érosion et sédimentation), pouvant affecter de nombreux autres processus biogéochimiques, sont tout d'abord calibrés numériquement. L'impact anthropique sur ces processus est appréhendé *via* la prise en compte de la remise en suspension par la navigation. Les processus d'adsorption du phosphore, de nitrification et la représentation des dynamiques de l'oxygène dissous dans le milieu sont ensuite améliorés. Ces améliorations sont réalisées grâce à l'utilisation directe de résultats expérimentaux, à l'extrapolation de résultats de couplage entre manipulations en laboratoire et modélisation biogéochimique, ou encore grâce à l'analyse de mesures haute fréquence *in-situ*. Des méthodes statistiques et des analyses variographiques permettent de valider les dynamiques simulées pour différentes conditions hydrologiques et à des échelles temporelles allant du pas de temps de mesure (15 min à deux mois) à plusieurs années.

La deuxième phase du travail tire parti de la représentation fine du milieu et des processus biogéochimiques dans PROSE, ainsi que de la résolution spatio-temporelle du modèle, pour étudier le fonctionnement biogéochimique de la Seine. Tout d'abord, un bilan du fonctionnement biogéochimique du milieu est dressé pour différentes conditions hydrologiques (hautes eaux ou basses eaux) et dans les différents compartiments (colonne d'eau et benthos). L'impact des processus physiques (hydro-sédimentaires) et des échanges entre colonne d'eau et benthos sur les différents cycles biogéochimiques (carbone, azote, phosphore) est quantifié en amont et en aval de la plus grosse station d'épuration de l'agglomération parisienne, qui traite les effluents de plus de

5 millions équivalent habitants. La précision spatio-temporelle du modèle est ensuite utilisée pour évaluer l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation des critères de qualité de l'eau.

Les résultats soulignent l'importance d'une représentation précise des processus physiques (hydrodynamique et processus hydro-sédimentaires) dans les modèles de qualité de l'eau pour une bonne simulation des flux biogéochimiques dans le milieu et des échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau. Ce travail illustre enfin toute l'utilité des modèles hydro-biogéochimiques pour venir en appui au suivi du milieu dans le cadre des objectifs actuels d'amélioration de la qualité des milieux aquatiques.

Abstract

Current water quality targets require detailed monitoring strategies and a good understanding of the different processes affecting water quality. In addition to *in-situ* measurements, hydro-biogeochemical models are essential to complete our knowledge of the functioning of aquatic systems. They can moreover be used to forecast the impact of new management strategies on the future water quality. It is therefore necessary to ensure that these models are sufficiently reliable.

The aim of this thesis is to investigate the biogeochemical functioning of the Seine River from the Paris urban area down to the entrance of the estuary by quantifying the impact of pelagic and benthic processes on in-river carbon and nutrient fluxes. The hydro-biogeochemical PROSE model is employed to complete the understanding of the biogeochemical functioning of the Seine River downstream the Paris urban area, which can be achieved by the analysis of *in-situ* measurements. PROSE was developed in the context of the interdisciplinary PIREN Seine research program. The work is carried out in two steps. Simulated biogeochemical processes are first implemented, calibrated, and validated independently for the 2007-2012 period. Different datasets, which are available at various time steps, allow the validation of these processes along the whole 220 km simulated stretch (from Paris to the entrance of the Seine River estuary). Once validated, the PROSE model is then used to assess the biogeochemical functioning of the Seine River along this highly anthropized stretch, and to study the impact of the sampling frequency on the assessment of water quality criteria.

In the first part of this work, different biogeochemical processes are studied independently. Hydro-sedimentary processes (sedimentation and erosion) are calibrated first, since they can play a major role in the ecological functioning of aquatic systems by impacting numerous other in-river biogeochemical processes. The impact of human activities on hydro-sedimentary processes is addressed by taking the effect of river navigation on re-suspension into account. The simulation of phosphorus dynamics, nitrification processes, and dissolved oxygen dynamics in the system is then improved. For each one of these processes, appropriate methodologies are used. These methodologies include the direct use of experimentally obtained parameters, the upscaling of results from coupled laboratory experiments and stand-alone biogeochemical modelling, or the analysis of high frequency *in-situ* measurements. Statistical tools and variographic analysis are used to validate the simulated dynamics under various hydrological conditions and at different temporal scales — ranging from the measurement time step (15 min to two months) to several years — at a large number of in-river monitoring stations.

The second part of this work consists in benefiting from the detailed description of the hydrosystem and of biogeochemical processes in the PROSE model, and from its spatio-temporal resolution, to study the Seine River biogeochemical functioning. First, biogeochemical fluxes are assessed under different hydrological conditions (low flow and high flow conditions) and in the different simulated compartments of the hydrosystem (water column and benthic compartment). The impact of physical processes (hydrodynamics and hydro-sedimentary processes), and of the exchanges at the sediment-water interface, on the different biogeochemical cycles (carbon, nitrogen, and phosphorus) are quantified up- and downstream the major waste water treatment plant

of the Paris urban area, which treats the effluents of over 5 million population equivalent. The temporal accuracy of the model is then used to assess the effect of the monitoring frequency on the estimation of the water quality as defined by the European Water Framework Directive.

The results highlight the importance of a fine representation of physical processes in hydro-biogeochemical models for an accurate simulation of in-river biogeochemical fluxes and of exchanges at the sediment-water interface. In view of the current targets for the improvement of the quality of water bodies, this work illustrates the importance of hydro-ecological modelling as an essential complement to water quality monitoring strategies.

Remerciements

Après ces presque quatre années de périple dans les méandres de la Seine (virtuelle), je tiens à remercier tous ceux qui m'ont accompagnée, grâce à qui cette aventure a été possible, et qui ont rendu agréables même les moments les plus laborieux.

Je commencerai par remercier Nicolas Flipo, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée. Je tiens également à le remercier pour ses conseils éclairés et ses remarques pertinentes, ses encouragements et sa très grande réactivité. Merci à Michel Poulin, co-encadrant de la thèse, de m'avoir aidée à plonger dans l'utilisation de PROSE. Merci aussi pour toutes les discussions enrichissantes, sa bonne humeur et son calme communicatifs. Merci également à Chantal de Fouquet, qui m'a initiée à la géostatistique, et avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler et échanger. Merci pour sa relecture de ma prose pendant le rush final de rédaction.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont passé à la lecture et à l'évaluation de mon mémoire, ainsi que pour leurs remarques constructives lors de la soutenance. Merci donc à Peter Reichert et Bruno Tassin, rapporteurs de la thèse, ainsi qu'à Pierre Marmonier, président du jury, Chantal de Fouquet, Alexis Groleau, Jean-Marie Mouchel et Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin.

Ce travail a été financé par le programme R2DS de la région Île-de-France (dans le cadre du projet CARBOSEINE) et le programme PIREN Seine. Ces programmes de recherche ont permis de nombreuses collaborations, indispensables à l'avancée de ce travail. Ces nombreux échanges ont été une constante source de motivation et d'inspiration. Merci à Alexis Groleau, sans qui le projet CARBOSEINE n'aurait pas vu le jour, ainsi qu'à Josette Garnier et Jean-Marie Mouchel pour leur accueil au sein de la FIRE-FR3020 et de l'UMR METIS.

En m'intégrant au groupe de travail phosphore de la FIRE pendant ma première année de thèse, Josette Garnier, Jean-Marcel Dorioz, Julien Némery, Estela Romero, Luis Lassaletta, Chiara Pistocchi, Bruna Grizzetti et Gilles Billen m'ont permis d'avoir une vision plus globale des cycles biogéochimiques. Les réunions ensemble m'ont beaucoup appris et je leur en suis reconnaissante.

En introduisant une part de modélisation à son travail de thèse, Mathieu Cladière a été le déclencheur de la simulation des alkylphénols avec PROSE et a été le premier à tester cette nouvelle fonctionnalité. Merci à lui, ainsi qu'à Céline Bonhomme, Johnny Gaspéri et Bruno Tassin du LEESU pour cette collaboration.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la grande quantité de données de suivi du milieu disponible le long du linéaire étudié. Merci à Nicolas Escoffier pour l'énorme travail qu'il a fourni pendant sa thèse, ce qui a permis de disposer de données CARBOSEINE haute fréquence de très bonne qualité. Merci au SEDIF pour les données de qualité de l'eau. Merci au SIAAP pour la richesse des données fournies, aussi bien en termes de suivi du milieu qu'en termes de qualité des rejets anthropiques. De plus, la mise en place du groupe de travail PROSE PIREN Seine-SIAAP a permis des échanges constructifs sur l'utilisation de PROSE, les résultats de simulation et les pistes d'amélioration. Merci à Lionel Bénard, Bastien Laborie, Catherine Paffoni, Julien Pouillaude, Vincent Rocher et Jean-Pierre Tabuchi du SIAAP pour ces échanges.

Ces recherches sont le fruit d'un travail collectif. Les sessions de brainstorming CARBOSEINE

sur les algues et l'oxygène dissous avec Nicolas Escoffier et Alexis Groleau, les rendez-vous nitrites avec Mélanie Raimonet et Anniet Laverman, et les discussions phosphore avec Nejla Aissa-Grouz, Josette Garnier, Gilles Billen et Jean-Marie Mouchel ont en effet été des sources importantes de progression dans ce travail. Merci à tous pour ces échanges enrichissants et motivants !

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Systèmes Hydrologiques et Réservoirs du Centre de Géosciences. L'atmosphère agréable qu'il y règne a contribué au plaisir que j'ai eu de me rendre au labo tous les jours. Merci à Patrick Goblet pour son accueil au sein de l'équipe. Merci à ceux que j'ai côtoyés au quotidien : Dominique Bruel, Elisabeth Cordier, Nicolas Flipo, Florence Habets, Emmanuel Ledoux, Michel Poulin, Agnès Rivière et Pascal Viennot. Merci à Dominique Vassiliadis pour sa bonne humeur et la prise en main efficace des démarches administratives. Merci aux thésards, stagiaires, post-docs et assimilés de Fontainebleau avec qui j'ai pu passer de bons moments, et pour certains collaborer, notamment Benjamin et ses belles équations d'hydraulique, Edwige qui a ouvert la voie de l'analyse variographique de PROSE, Fulvia, Ghassan, Edmée, Firas, Jean-Pierre, Kayad, Nicolas, Sandra et Sarah. Je tiens tout particulièrement à remercier la « dream team » (Queyrel, 2014) : merci donc à Amer et Djamila, Céline, Cyril, Léna, Baptiste et Wilfried. Ces années à Fontainebleau n'auraient pas eu la même saveur sans les pauses pique-nique bucoliques, les comptines en allemand, les sessions musique dans la cave, les astuces couture de Léna, les midis pistoche avec Baptiste et les conseils bienveillants prodigués par Wilfried au sein du bureau 131.

Merci à tous ceux qui étaient présents ces dernières années et qui me sont chers. Les moments passés ensemble ont toujours été agréables. Merci à Charlotte pour les week-ends parisiens, à Anaïs et David, à Julia, à Jéjé et Sarah, Lulu, Nono, Bobo et Cécile, Bertrand, Antoine, Arnaud, Nico, Pierre, Barbara, Francky et Céline, Polo et Lucette, et Romain. Merci à ceux qui étaient là à la soutenance et avec qui j'étais contente de fêter ça. Merci à Barbara d'avoir partagé des vacances inoubliables au Pérou, parfait break de fin de rédaction ! Merci à Polo, Lucette et Romain pour les soirées burgers et les longues parties de belote accompagnées de leur délectable salade de fruits. Merci pour la petite relecture de dernière minute (au sens propre du terme). Un merci tout particulier à Romain pour son soutien tout au long de ces dernières années.

Enfin, je réserve une spéciale dédicace à ma famille. Merci à mes grand-mères pour leurs mots gentils et encourageants. Merci aux couz' (Clémentine et Charlotte) et à ma tante, Anne, pour les moments entre filles. Merci à Nico et Anne-Sophie et à mes parents, Catherine et Gabriel, pour tous les bons moments passés ensemble, pour les week-ends à Vienne, Paris ou Strasbourg, pour les omelettes partagées à Tré-la-Tête, pour leur soutien et leurs conseils précieux.

Merci à tous de m'avoir permis de toujours garder ma motivation et ma volonté de partir à la découverte de nouveaux horizons !

En attendant le jour où l'on pourra tous plonger dans la Seine (la vraie), je vous souhaite une agréable lecture...

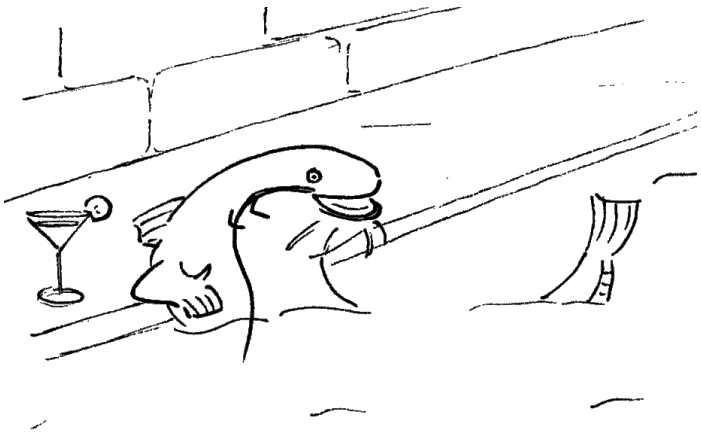


Table des matières

Résumé **3**

Abstract **5**

Remerciements **7**

Table des matières **9**

Liste des tableaux **14**

Table des figures **16**

Glossaire des abréviations **19**

Introduction **21**
Mesures pour l'amélioration de la qualité du milieu 21
Intérêt de la modélisation hydro-biogéochimique 22
Importance des processus hydro-sédimentaires 23
Objectifs de la thèse et zone d'étude 23
Cadre de la thèse : le programme PIREN Seine et le projet CARBOSEINE 24
Structure du mémoire 25

I Simulation d'un système fluvial anthropisé **27**

1 La Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire **29**
1.1 Le bassin de la Seine 29
1.1.1 Géographie du bassin de la Seine 29
1.1.2 Hydrologie du bassin de la Seine 29
1.1.3 Occupation du sol, activités humaines et impact sur la qualité de l'eau . . 31
1.2 Linéaire étudié 32
1.2.1 Étendue du domaine simulé 32
1.2.2 Données de qualité des eaux en rivière 33
1.2.2.1 Données amont 33
1.2.2.2 Données d'ajustement et de validation du modèle 33
1.2.3 Données de suivi des rejets anthropiques 36
1.3 Hydrologie de la période d'étude 37
1.4 Points clé 39

2 Modélisation hydro-biogéochimique et validation des résultats **41**
2.1 Modèles hydro-biogéochimiques 41

2.2 Développements apportés au modèle PROSE 49
2.2.1 Brève description des concepts de PROSE 49
2.2.2 Description de l'érosion 50
2.2.3 Formalisme d'adsorption 51
2.2.4 Processus de biodégradation avec création de métabolites 52
2.3 Construction d'une simulation PROSE 53
2.3.1 Discrétisation spatiale et temporelle 53
2.3.2 Description des conditions limite amont et des apports latéraux 54
2.3.3 Pas de temps de sortie du modèle 55
2.4 Outils de diagnostic 56
2.4.1 Critères statistiques 56
2.4.2 Prise en compte du contexte hydrologique 56
2.4.3 Analyse variographique et modèle linéaire de co-régionalisation 56
2.4.4 Stations utilisées pour la validation des résultats 58
2.5 Points clé 59

II Implémentation et ajustement des processus biogéochimiques 61

3 Processus hydro-sédimentaires 63
3.1 Simulation des processus hydro-sédimentaires 64
3.2 Ajustement des paramètres d'érosion dans PROSE 66
3.2.1 Procédure d'ajustement 66
3.2.2 Paramètres d'érosion optimaux 67
3.3 Simulation des concentrations en matières en suspension (MES) 69
3.3.1 Chroniques de MES simulées 69
3.3.2 Analyse variographique 72
3.4 Contribution de la navigation à la remise en suspension des MES 77
3.5 Accumulation de sédiments 77
3.6 Points clé 78

4 Élements nutritifs : adsorption et phosphore réactif dissous (PRD) 79
4.1 Cycle du phosphore et hypothèses de modélisation 80
4.1.1 Le cycle du phosphore 80
4.1.2 Formalismes d'adsorption 80
4.1.3 Le ratio C :P 82
4.2 Simulation du PRD 83
4.2.1 Chroniques de PRD simulées 83
4.2.2 Analyse variographique 87
4.2.3 Calcul des quantiles de concentration en PRD 90
4.2.4 Sensibilité du modèle aux paramètres d'adsorption 91
4.2.5 Importance de la simulation de l'adsorption 92
4.3 Simulation du PRD à petites échelles de temps aux stations CARBOSEINE 93
4.4 Pistes d'amélioration pour la simulation du P 95
4.5 Points clé 96

5 Élements nutritifs : dynamiques de nitrification 97
5.1 Cycle de l'azote et hypothèses de modélisation 98
5.1.1 Le cycle de l'azote 98
5.1.2 Formalismes utilisés dans PROSE 99

5.2 Détermination des paramètres de croissance des communautés nitrifiantes 101
5.2.1 Procédure de détermination des paramètres de croissance 102
5.2.2 Paramètres de nitrification optimaux 104
5.2.2.1 Résultats 104
5.2.2.2 Discussion 105
5.3 Simulation de l'azote inorganique en Seine 106
5.3.1 Dynamiques de l'ammonium 106
5.3.1.1 Chroniques simulées aux stations de mesure 106
5.3.1.2 Analyse variographique 109
5.3.2 Dynamiques du nitrite 112
5.3.2.1 Chroniques simulées aux stations de mesure 112
5.3.2.2 Analyse variographique 115
5.3.3 Quantiles de concentration 117
5.4 Dynamiques des biomasses nitrifiantes dans le milieu 119
5.4.1 Évolution longitudinale des biomasses nitrifiantes 119
5.4.2 Effet potentiel d'un système de micro-filtration du rejet de Seine Aval . . 120
5.5 Points clé 121

6 Le métabolisme du fleuve : l'oxygène dissous (O_2) 123
6.1 Mesures *in-situ* à la station CARBOSEINE de Bougival 124
6.2 Formalismes utilisés pour la simulation de l'O_2 et de la chl *a* avec PROSE 126
6.3 Simulation des dynamiques algales 129
6.3.1 Données amont disponibles 129
6.3.2 Communautés algales simulées 130
6.3.3 Paramétrisation de la croissance des communautés algales simulées . . . 131
6.3.4 Répartition de la chl *a* amont entre les différentes communautés 133
6.3.5 Dynamiques simulées à la station CARBOSEINE de Bougival 133
6.3.6 Perspectives d'amélioration de la simulation des dynamiques algales . . . 134
6.4 Simulation de l'O_2 135
6.4.1 Évaluation du métabolisme simulé à Bougival 135
6.4.2 Influence de la description des déversoirs d'orage 136
6.4.2.1 Cas test 137
6.4.2.2 Application à la station de Bougival 138
6.4.3 Simulation pluri-annuelle de l'O_2 139
6.4.3.1 Chroniques de concentrations aux stations de mesure 139
6.4.3.2 Analyse variographique 142
6.4.3.3 Quantiles de concentration 146
6.5 Points clé 147

III Bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine et recommandations pour le suivi du milieu 149

7 Fonctionnement biogéochimique de la Seine 151
7.1 Bilan pluri-annuel des flux de sédiments en Seine 152
7.1.1 Flux de MES au sein du domaine simulé 152
7.1.2 Composition des sédiments le long du domaine simulé 153
7.2 Bilan carbone de la Seine de l'entrée de l'agglomération parisienne à l'estuaire . 155
7.3 Effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de nutriments 159
7.3.1 Cycle de l'azote 159

7.3.2 Cycle du phosphore . . . 162
7.4 Effet des processus biotiques et abiotiques sur les flux de nutriments . . . 165
7.4.1 Bilan pluri-annuel . . . 165
7.4.2 Bilan à l'échelle d'un évènement de bloom algal . . . 165
7.5 Synthèse sur le fonctionnement moyen du système pour 2007-2012 . . . 167
7.6 Points clé . . . 169

8 Fréquence de mesure et estimation de la qualité de l'eau 171
8.1 Estimation de la qualité de l'eau : cinétiques des processus *vs* échantillonnage . . . 172
8.2 Méthodologie . . . 172
8.3 Estimation des indicateurs de la qualité de l'eau en une station de mesure . . . 174
8.4 Estimation de la qualité de l'eau entre l'agglomération parisienne et Poses . . . 176
8.5 Points clé . . . 179

Conclusion et perspectives 181
Bilan sur le fonctionnement biogéochimique de la Seine . . . 182
Apports de la mesure à la modélisation . . . 183
Apports de la modélisation à la mesure . . . 184
Perspectives . . . 185

Bibliographie 187

Annexes 213

A Le modèle hydro-biogéochimique PROSE 215
A.1 Récapitulatif des développements réalisés pendant la thèse . . . 216
A.2 Le module hydraulique - équations de Saint-Venant . . . 216
A.3 Transport . . . 218
A.3.1 L'advection . . . 219
A.3.2 La dispersion . . . 219
A.4 La biogéochimie en rivière - adaptation du modèle RIVE . . . 220
A.4.1 Les producteurs primaires . . . 222
A.4.2 Les bactéries hétérotrophes et la matière organique . . . 223
A.4.3 Les bactéries nitrifiantes . . . 224
A.4.4 L'ammonium . . . 224
A.4.5 Le nitrite . . . 224
A.4.6 Le nitrate . . . 224
A.4.7 Le phosphore . . . 225
A.4.8 L'oxygène . . . 225
A.4.9 La notion de filiations . . . 226
A.5 Echanges colonne d'eau-benthos . . . 227
A.5.1 Echanges de la phase dissoute . . . 228
A.5.2 Echanges particulaires . . . 228
A.5.2.1 Sédimentation, érosion . . . 229
A.5.2.2 Les pertes du périphyton en régime hydraulique stable . . . 230
A.5.2.3 L'arrachage . . . 230
A.6 Résolution des équations biologiques et d'échanges aux interfaces . . . 232

B Préconisations pour la description des conditions limite de PROSE 233

C Estimation de la corrélation entre les structures temporelles de deux chroniques 237

D Résultats des simulations PROSE sur la période 2007-2012 239
D.1 Récapitulatif des simulations réalisées . . . 239
D.2 Concentrations en MES totales stations de mesure SIAAP . . . 241
D.3 Concentrations en MES totales aux stations de mesure RCS . . . 244
D.4 Variabilité des concentrations en MES totales . . . 248
D.5 Concentrations en PRD aux stations de mesure SIAAP . . . 251
D.6 Concentrations en PRD aux stations de mesure RCS . . . 254
D.7 Variabilité des concentrations en PRD . . . 258
D.8 Concentrations en PT aux stations de mesure SIAAP . . . 261
D.9 Concentrations en PT aux stations de mesure RCS . . . 264
D.10 Concentrations en NH_4^+ aux stations de mesure SIAAP . . . 268
D.11 Concentrations en NH_4^+ aux stations de mesure RCS . . . 271
D.12 Variabilité des concentrations en NH_4^+ . . . 275
D.13 Concentrations en NO_2^- aux stations de mesure SIAAP . . . 278
D.14 Concentrations en NO_2^- aux stations de mesure RCS . . . 281
D.15 Variabilité des concentrations en NO_2^- . . . 285
D.16 Concentrations en NO_3^- aux stations de mesure SIAAP . . . 288
D.17 Concentrations en NO_3^- aux stations de mesure RCS . . . 291
D.18 Variabilité des concentrations en NO_3^- . . . 295
D.19 Concentrations en chl *a* aux stations de mesure SIAAP . . . 298
D.20 Concentrations en chl *a* aux stations de mesure RCS . . . 301
D.21 Concentrations en O_2 aux stations de mesure SIAAP . . . 305
D.22 Concentrations en O_2 aux stations de mesure RCS . . . 308
D.23 Variabilité des concentrations en O_2 . . . 312

E Articles publiés en première auteure 315
E.1 Vilmin et al. (2015) — Pluri-annual sediment budget in a navigated river system : the Seine River (France) . . . 315
E.2 Vilmin et al. (2014) — Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River . . . 328

Liste des tableaux

1.1 Stations de mesure du SEDIF . . . 33
1.2 Stations de mesure du RCS . . . 34
1.3 Stations d'auto-surveillance du SIAAP . . . 35
1.4 Stations du réseau ODES (mesures en O_2) du SIAAP . . . 35
1.5 Taux de couverture des capteurs multi-paramètres du réseau CARBOSEINE . . . 36
1.6 Critères statistiques des débits mesurés à la station de jaugeage de Paris Austerlitz . . . 38

2.1 Description des modèles de qualité de l'eau en rivière . . . 46
2.2 Points positifs et négatifs des différents modèles hydro-biogéochimiques . . . 47
2.3 Points positifs et négatifs des différents modèles hydro-biogéochimiques - suite . . . 48

3.1 Critères statistiques des concentrations en MES aux stations de mesure . . . 70
3.2 Comparaison des critères statistiques pour les simulations de calibration et de test . . . 72
3.3 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en MES . . . 76
3.4 Part des différentes sources d'érosion en fonction des conditions hydrologiques . . . 77

4.1 Valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir . . . 81
4.2 Critères statistiques des concentrations en PRD aux stations de mesure . . . 85
4.3 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en PRD . . . 89

5.1 Paramètres utilisés pour décrire les processus de nitrification . . . 100
5.2 Critères statistiques des concentrations en NH_4^+ aux stations de mesure . . . 108
5.3 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en NH_4^+ . . . 111
5.4 Critères statistiques des concentrations en NO_2^- aux stations de mesure . . . 113
5.5 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en NO_2^- . . . 116

6.1 Variables et paramètres pour la simulation de la chl *a* et de l'O_2 . . . 127
6.2 Critères statistiques des concentrations en O_2 aux stations de mesure . . . 140
6.3 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en O_2 . . . 144

7.1 Flux de carbone le long du linéaire simulé . . . 158
7.2 Flux d'azote le long du linéaire simulé . . . 161
7.3 Flux de P le long du linéaire simulé . . . 164
7.4 Flux moyens de C, N et P simulés . . . 168

8.1 Valeurs des indicateurs calculés pour différentes fréquences d'échantillonnage . . . 175

A.1 Notations utilisées pour l'hydraulique de PROSE . . . 216
A.2 Variables de PROSE décrivant de transport . . . 218
A.3 Paramètres biologiques de RIVE. . . . 222
A.4 Notations utilisées pour les échanges eau-benthos de PROSE. . . . 228

B.1 Variables biogéochimiques de PROSE 234
B.2 Méthode de calcul des variables d'entrée de PROSE aux conditions limite 235

D.1 Description des simulations réalisées 240
D.2 Critères statistiques des concentrations en MES totales aux stations SIAAP 243
D.3 Critères statistiques des concentrations en MES totales aux stations RCS 247
D.4 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en MES totales 250
D.5 Critères statistiques des concentrations en PRD aux stations SIAAP 253
D.6 Critères statistiques des concentrations en PRD aux stations RCS 257
D.7 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en PRD 260
D.8 Critères statistiques des concentrations en PT aux stations SIAAP 263
D.9 Critères statistiques des concentrations en PT aux stations RCS 267
D.10 Critères statistiques des concentrations en NH_4^+ aux stations SIAAP 270
D.11 Critères statistiques des concentrations en NH_4^+ aux stations RCS 274
D.12 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en NH_4^+ 277
D.13 Critères statistiques des concentrations en NO_2^- aux stations SIAAP 280
D.14 Critères statistiques des concentrations en NO_2^- aux stations RCS 284
D.15 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en NO_2^- 287
D.16 Critères statistiques des concentrations en NO_3^- aux stations SIAAP 290
D.17 Critères statistiques des concentrations en NO_3^- aux stations RCS 294
D.18 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en NO_3^- 297
D.19 Critères statistiques des concentrations en chl *a* aux stations SIAAP 300
D.20 Critères statistiques des concentrations en chl *a* aux stations RCS 304
D.21 Critères statistiques des concentrations en O_2 aux stations SIAAP 307
D.22 Critères statistiques des concentrations en O_2 aux stations RCS 311
D.23 Caractéristiques des variogrammes des concentrations en O_2 314

Table des figures

1.1 Topographie et occupations des sols du bassin versant de la Seine 30
1.2 Domaine simulé 32
1.3 Débits journaliers à la station de jaugeage de Paris Austerlitz 37
1.4 Débits moyens, quantiles 10 % et écarts-types annuels classés pour 1979-2012 . . . 38

2.1 Structure du modèle PROSE 49
2.2 Schéma conceptuel simplifié de RIVE 50
2.3 Schéma de dégradation des nonylphénols éthoxylés 52
2.4 Élements de description du réseau hydrographique dans PROSE 53
2.5 Conditions limite Seine et Oise des concentrations en nitrate et en MES 55
2.6 Exemples de modèles de variogrammes courants 58

3.1 Processus sédimentaires représentés dans PROSE 65
3.2 Stratégie d'ajustement des paramètres d'érosion de PROSE 66
3.3 Résultats de calibration et de validation des paramètres d'érosion 68
3.4 Chroniques des concentrations en MES observées et simulées aux stations SIAAP . . 69
3.5 Chroniques des concentrations en MES observées et simulées aux stations RCS . . . 71
3.6 Variogrammes des concentrations en MES 75
3.7 Débits journaliers à Paris Austerlitz et masse de vase accumulée simulée 78

4.1 Cycle du P simulé dans PROSE 80
4.2 Nuage de corrélation des concentrations en PT observées et simulées 83
4.3 Chroniques des concentrations en PRD observées et simulées aux stations SIAAP . . 84
4.4 Chroniques des concentrations en PRD observées et simulées aux stations RCS . . . 86
4.5 Variogrammes des concentrations en PRD 87
4.6 Profils en long des quantiles des concentrations en PRD 90
4.7 Impact des paramètres K_{ps} et P_{ac} sur les concentrations moyennes en PRD simulées . 92
4.8 Chroniques des concentrations en PRD aux stations CARBOSEINE 93
4.9 Variogrammes des concentrations en PRD aux stations CARBOSEINE 94

5.1 Processus majeurs du cycle de l'azote dans les milieux aquatiques 98
5.2 Processus du cycle de l'azote simulés dans PROSE 99
5.3 Procédure d'ajustement des paramètres des communautés nitrifiantes 102
5.4 Ajustements optimaux des chroniques de concentration en nitrite 104
5.5 Chroniques des concentrations en NH_4^+ observées et simulées aux stations SIAAP . . 107
5.6 Chroniques des concentrations en NH_4^+ observées et simulées aux stations RCS . . . 109
5.7 Variogrammes des concentrations en NH_4^+ 110
5.8 Chroniques des concentrations en NO_2^- observées et simulées aux stations SIAAP . . 112
5.9 Chroniques des concentrations en NO_2^- observées et simulées aux stations RCS . . . 114
5.10 Variogrammes des concentrations en NO_2^- 115

5.11 Profils en long des quantiles des concentrations en NH_4^+, NO_2^- et NO_3^- 118
5.12 Profils en long des des biomasses nitrifiantes simulées 119
5.13 Quantiles des concentrations en NO_2^- avec et sans rejet de biomasses nitrifiantes . . . 120

6.1 Mesures haute fréquence de température de l'eau, chl *a* et O_2 à Bougival 124
6.2 Processus relatifs aux espèces phytoplanctoniques et à l'O_2 dans PROSE 126
6.3 Mesures amont des concentrations chl *a* 129
6.4 Concentrations en chl *a* observées et simulées 130
6.5 Méthode de définition des taux de croissance des cortèges de diatomées simulés . . . 132
6.6 Répartition des concentrations amont en chl *a* entre les différentes communautés . . 133
6.7 Concentrations en chl *a* simulées avec la nouvelle paramétrisation 134
6.8 Concentrations en O_2 à Bougival pendant le bloom de mars 2011 135
6.9 Métabolisme estimé avec les mesures *in-situ* et avec PROSE 136
6.10 Débit déversé et effet sur la concentration en O_2 simulée en aval 137
6.11 Impact de la discrétisation des DOs sur la concentration en O_2 simulée à Bougival . . 138
6.12 Chroniques des concentrations en O_2 observées et simulées aux stations SIAAP . . . 139
6.13 Chroniques des concentrations en O_2 observées et simulées aux stations RCS 141
6.14 Variogrammes des concentrations en O_2 143
6.15 Variogrammes des concentrations en O_2 à petites échelles de temps 145
6.16 Profils en long des quantiles des concentrations en O_2 observées et simulées 146

7.1 Flux de MES sur la période 2007-2012 152
7.2 Composition des MES simulées 154
7.3 Masses et flux de C simulés en basses eaux 156
7.4 Masses et flux de C simulés en hautes eaux 157
7.5 Masses et flux de N simulés dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire 160
7.6 Masses et flux de P simulés dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire 163
7.7 Concentrations en chl *a* et en PRD à Bougival entre mars et août 2011 166
7.8 Masses et flux de P simulés pendant les blooms de mars et juillet 2011 à Bougival . . 167

8.1 Chroniques d'azote inorganique dissous à la station RCS de Meulan 173
8.2 Quantiles 90 % de concentrations en PRD, NH_4^+ et NO_2^- 177
8.3 Quantiles 90 % de concentrations en NO_3^- et 10 % des concentrations en O_2 178

A.1 Structure du modèle PROSE 216
A.2 Caractérisation de l'arrachage à partir de l'hydrogramme de crue 231

D.1 Chroniques des concentrations en MES totales aux stations SIAAP - 1 241
D.2 Chroniques des concentrations en MES totales aux stations SIAAP - 2 242
D.3 Chroniques des concentrations en MES totales aux stations RCS - 1 244
D.4 Chroniques des concentrations en MES totales aux stations RCS - 2 245
D.5 Chroniques des concentrations en MES totales aux stations RCS - 3 246
D.6 Variogrammes des concentrations en MES totales - 1 248
D.7 Variogrammes des concentrations en MES totales - 2 249
D.8 Chroniques des concentrations en PRD aux stations SIAAP - 1 251
D.9 Chroniques des concentrations en PRD aux stations SIAAP - 2 252
D.10 Chroniques des concentrations en PRD aux stations RCS - 1 254
D.11 Chroniques des concentrations en PRD aux stations RCS - 2 255
D.12 Chroniques des concentrations en PRD aux stations RCS - 3 256
D.13 Variogrammes des concentrations en PRD - 1 258
D.14 Variogrammes des concentrations en PRD - 2 259

D.15 Chroniques des concentrations en PT aux stations SIAAP - 1 261
D.16 Chroniques des concentrations en PT aux stations SIAAP - 2 262
D.17 Chroniques des concentrations en PT aux stations RCS - 1 264
D.18 Chroniques des concentrations en PT aux stations RCS - 2 265
D.19 Chroniques des concentrations en PT aux stations RCS - 3 266
D.20 Chroniques des concentrations en NH_4^+ aux stations SIAAP - 1 268
D.21 Chroniques des concentrations en NH_4^+ aux stations SIAAP - 2 269
D.22 Chroniques des concentrations en NH_4^+ aux stations RCS - 1 271
D.23 Chroniques des concentrations en NH_4^+ aux stations RCS - 2 272
D.24 Chroniques des concentrations en NH_4^+ aux stations RCS - 3 273
D.25 Variogrammes des concentrations en NH_4^+ - 1 275
D.26 Variogrammes des concentrations en NH_4^+ - 2 276
D.27 Chroniques des concentrations en NO_2^- aux stations SIAAP - 1 278
D.28 Chroniques des concentrations en NO_2^- aux stations SIAAP - 2 279
D.29 Chroniques des concentrations en NO_2^- aux stations RCS - 1 281
D.30 Chroniques des concentrations en NO_2^- aux stations RCS - 2 282
D.31 Chroniques des concentrations en NO_2^- aux stations RCS - 3 283
D.32 Variogrammes des concentrations en NO_2^- - 1 285
D.33 Variogrammes des concentrations en NO_2^- - 2 286
D.34 Chroniques des concentrations en NO_3^- aux stations SIAAP - 1 288
D.35 Chroniques des concentrations en NO_3^- aux stations SIAAP - 2 289
D.36 Chroniques des concentrations en NO_3^- aux stations RCS - 1 291
D.37 Chroniques des concentrations en NO_3^- aux stations RCS - 2 292
D.38 Chroniques des concentrations en NO_3^- aux stations RCS - 3 293
D.39 Variogrammes des concentrations en NO_3^- - 1 295
D.40 Variogrammes des concentrations en NO_3^- - 2 296
D.41 Chroniques des concentrations en chl *a* aux stations SIAAP - 1 298
D.42 Chroniques des concentrations en chl *a* aux stations SIAAP - 2 299
D.43 Chroniques des concentrations en chl *a* aux stations RCS - 1 301
D.44 Chroniques des concentrations en chl *a* aux stations RCS - 2 302
D.45 Chroniques des concentrations en chl *a* aux stations RCS - 3 303
D.46 Chroniques des concentrations en O_2 aux stations SIAAP - 1 305
D.47 Chroniques des concentrations en O_2 aux stations SIAAP - 2 306
D.48 Chroniques des concentrations en O_2 aux stations RCS - 1 308
D.49 Chroniques des concentrations en O_2 aux stations RCS - 2 309
D.50 Chroniques des concentrations en O_2 aux stations RCS - 3 310
D.51 Variogrammes des concentrations en O_2 - 1 312
D.52 Variogrammes des concentrations en O_2 - 2 313

Glossaire des abréviations

AESN	Agence de l'Eau Seine-Normandie
BH	bactérie(s) hétérotrophe(s)
BN	biomasse nitrifiante
chl *a*	chlorophylle *a*
COD	carbone organique dissous
COP	carbone organique particulaire
COT	carbone organique total
COTB	carbone organique total biodégradable
DBO	demande biologique en oxygène
DBO5	demande biologique en oxygène à 5 jours
DCE	Directive Cadre sur l'Eau européenne (Parliament Council of the European Union, 2000)
DCO	demande chimique en oxygène
DO	déversoir d'orage
EPTB	Établissement public territorial de bassin
IPGP	Institut de Physique du Globe de Paris
MES	matières en suspension
MOD	matière organique dissoute
MOP	matière organique particulaire
MNHN	Muséum national d'Histoire naturelle
N	azote
NH_4^+	ammonium
NO	azote organique
NO_2^-	nitrite
NO_3^-	nitrate
O_2	oxygène dissous
OA	oxydateur d'ammonium
ON	oxydateur de nitrite
P	phosphore
PIP	phosphore inorganique particulaire
PK	point kilométrique : distance algébrique en kilomètres depuis la confluence Seine-Marne, dans le sens de l'écoulement
PO	phosphore organique
PRD	phosphore réactif dissous
PT	phosphore total
RCS	Réseau de Contrôle de Surveillance
RMSE	Racine de l'écart quadratique moyen (Root Mean Square Error)
SEDIF	Syndicat des Eaux d'Île-de-France

SIAAP Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne
STEP station d'épuration
VNF Voies Navigables de France

Introduction

Le fonctionnement biogéochimique d'un système aquatique est lié à de nombreux processus, biotiques ou abiotiques. Le métabolisme du système, bilan des flux de production primaire et de respiration de l'écosystème, intègre les effets d'une grande partie de ces processus. L'azote (N) et le phosphore (P) constituent deux nutriments majeurs contrôlant la production primaire. La perturbation de leurs cycles naturels peut entraîner des modifications notables du fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques.

Depuis le début de l'ère industrielle, les cycles de l'azote et du phosphore ont été totalement modifiés par les activités industrielles et agricoles (Billen and Garnier, 2000; Smil, 2000; Billen et al., 2001, 2005, 2007b; Galloway et al., 2004; Green et al., 2004; Garnier et al., 2012b; Seitzinger et al., 2010; Yuan et al., 2011). Les activités modernes et l'urbanisation ont entraîné une augmentation des flux de rejets anthropiques, des charges de N et de P dans les réseaux de collecte des eaux usées et de l'utilisation de fertilisants (Caraco, 1995; Heathwaite et al., 1996; Billen et al., 1999). La part des flux de N et P liés aux activités humaines dans les flux totaux est en constante augmentation (Billen et al., 2007a) et est même devenue prédominante dans certains cas (Wagener et al., 2010). Les activités humaines ont aussi contribué à l'accélération des flux naturels. Pour le phosphore, Smil (2000) montre par exemple que l'érosion par le vent et l'eau a doublé entre 1800 et 2000. En conséquence, le transfert de ces éléments nutritifs des zones terrestres vers les milieux aquatiques a été amplifié (Melack, 1995), ce qui a entraîné une eutrophisation massive des eaux à la surface du globe (Meybeck, 1982; Némery et al., 2005; Billen et al., 2005; Neal and Heathwaite, 2005). Cette eutrophisation touche aussi bien des milieux d'eau douce (Meybeck, 1982; Némery et al., 2005; Billen et al., 2005; Neal and Heathwaite, 2005) que les zones côtières (Turner and Rabalais, 1994; Lancelot et al., 2007). L'eutrophisation peut avoir de nombreux effets négatifs d'ordre environnemental (anoxies dans la colonne d'eau, efflorescences d'algues toxiques), mais aussi d'ordre économique (Smith, 2003; Hilton et al., 2006; Dodds et al., 2009; Pretty et al., 2003).

Depuis plusieurs dizaines d'années la réduction de l'impact des activités humaines sur le fonctionnement écologique et biogéochimique des milieux aquatiques est au cœur des problématiques de recherche en hydro-écologie et de gestion intégrée de la ressource en eau. Afin de prévoir l'effet d'aménagements futurs sur la qualité de l'eau, une bonne compréhension du fonctionnement écologique et biogéochimique du système est indispensable. Cette compréhension peut être améliorée grâce au perfectionnement conjoint des systèmes de suivi de la qualité de l'eau et des outils de modélisation.

Mesures pour l'amélioration de la qualité du milieu

Plusieurs mesures de réduction de l'impact des activités humaines sur les milieux aquatiques ont déjà montré des résultats positifs. La réduction de la consommation du P dans les ménages (polyphosphates dans les lessives) et les efforts réalisés pour l'implémentation de nouvelles technologies de traitement dans les stations d'épuration (STEPs) ont par exemple permis de contrôler et de réduire les apports ponctuels en N et P en une décennie (Garnier et al., 2005; Némery and

Garnier, 2007a,b; Neal et al., 2008, 2012). Il est plus difficile de mettre en œuvre des mesures de réduction des apports diffus, principalement issus du ruissellement sur les plaines agricoles (León et al., 2001), celles-ci étant surtout issues de choix politiques et socio-économiques (Neal and Heathwaite, 2005).

Depuis 2000, la Directive Cadre Européenne (DCE, (Parliament Council of the European Union, 2000)) impose aux gestionnaires d'atteindre un bon état écologique pour l'ensemble des masses d'eau de surface et souterraines d'ici 2015. Ces nouvelles exigences en termes de qualité de l'eau nécessitent, non seulement un suivi poussé du milieu, mais aussi une connaissance approfondie des différents processus pouvant affecter sa qualité. La définition de nouvelles mesures de réduction nécessite de comprendre les relations de cause à effet entre activités anthropiques, fonctionnement des écosystèmes et variations des différents indicateurs suivis dans le cadre de la DCE. Le bon état écologique, tel que défini par la DCE, est estimé à partir de seuils de concentration pour les différents indicateurs de la pollution de l'eau. Dans la plupart des cas, les mesures disponibles pour le calcul de ces critères sont peu denses, aussi bien en termes de pas de temps que de résolution spatiale. Pour une bonne compréhension des relations entre conditions passées et présentes et de l'évolution de l'état écologique des systèmes aquatiques, un suivi à long terme en continu de la qualité est nécessaire en certains points représentatifs (Burt et al., 2010; Halliday et al., 2012). Pour que le suivi du milieu fournisse une image représentative de la qualité du milieu, il est important que la fréquence de mesure soit cohérente avec la vitesse des processus affectant les différents indicateurs mesurés. Par exemple, avec des mesures mensuelles, l'effet de certains processus biogéochimiques rapides, comme les blooms algaux ou l'auto-épuration des apports de matière organique, n'est pas toujours perceptible. Le développement de méthodes de mesure haute fréquence permet de mettre en évidence ces processus rapides (Harris and Heathwaite, 2005; Scholefield et al., 2005; Halliday et al., 2012) et peut mener à des avancées conceptuelles. Certaines études récentes montrent que le suivi haute fréquence [1] du métabolisme de petits cours d'eau ou de rivières est possible et peut mettre au jour des dynamiques temporelles qui ne sont pas visibles sur des données basse fréquence (Izagirre et al., 2008; Uehlinger, 2006). Les mesures haute fréquence peuvent donc améliorer notre compréhension du métabolisme des écosystèmes de rivière et améliorer notre capacité à prévoir comment ces écosystèmes vont réagir aux différents changements (Beaulieu et al., 2013). Les technologies peuvent ainsi transformer notre vision des processus à l'échelle du bassin en nous permettant d'observer l'évolution à des échelles temporelles plus fines (Kirchner et al., 2004).

Intérêt de la modélisation hydro-biogéochimique

Cependant, les mesures *in-situ*, même à forte résolution (spatiale et/ou temporelle), ne suffisent pas pour caractériser l'ensemble du fonctionnement biogéochimique d'un système. Des analyses en laboratoire complémentaires, notamment pour l'identification des espèces présentes dans le milieu, et l'interprétation des données grâce à des modèles sont aussi nécessaires. C'est dans cette optique que de nombreux modèles de qualité ont été développés, à commencer par celui de Streeter and Phelps (1925). Les modèles sont d'une importance grandissante pour comprendre les relations de cause à effet en testant des hypothèses de fonctionnement mais aussi pour venir en appui aux gestionnaires de la ressource en eau (Rode et al., 2010; Bende-Michl et al., 2011). Les performances et la validité d'un modèle dépendent de la précision des données utilisées pour son développement et de leur représentativité des hétérogénéités spatio-temporelles du milieu (Halliday et al., 2012). L'analyse de données *in-situ* permet également d'établir les formalismes utilisés pour la description des différents processus. Ces données sont aussi utilisées comme conditions

1. Le terme de mesures « haute fréquence » est utilisé pour désigner des mesures à un pas de temps inférieur à une journée

aux limites ou pour ajuster les processus simulés. Pour une bonne gestion de la ressource en eau, un perfectionnement conjoint des stratégies de suivi de la qualité *in-situ* et des outils de modélisation est donc primordial. La question de la fréquence de mesure permettant une bonne description des processus se pose alors, ainsi que celle du positionnement des points d'observation (Bende-Michl et al., 2011).

La qualité de l'eau en rivière peut être simulée à des échelles spatio-temporelles extrêmement fines, tandis que les données sont généralement issues de quelques campagnes de prélèvement en quelques points. Les modèles permettent de tirer un maximum d'informations des mesures disponibles, notamment en établissant des relations de cause à effet entre les différents indicateurs (Kazmi and Hansen, 1997). Ils permettent de simuler l'évolution spatio-temporelle de variables qui ne sont pas facilement accessibles par la mesure, comme des biomasses ou des valeurs de flux liés aux différents processus biogéochimiques simulés. Ces modèles peuvent également être utilisés pour estimer l'impact de l'implémentation de nouvelles mesures de gestion ou de modifications des forçages physiques et climatiques des systèmes (Wade et al., 2002; Even et al., 2007b; Kannel et al., 2007; Kalbacher et al., 2012; Richter et al., 2013; Crossman et al., 2013).

Les modèles de qualité de l'eau actuels tendent à être de plus en plus détaillés, simulant un grand nombre de processus biogéochimiques. Certains processus physiques, comme les processus hydro-sédimentaires, jouent également un rôle important dans le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques. Cependant, leur impact est moins étudié.

Importance des processus hydro-sédimentaires

Les matières en suspension (MES) contribuent au transport de nutriments, comme de carbone organique (Meybeck, 1982), mais aussi de pathogènes (Droppo et al., 2009; Pandey et al., 2012) ou de composés métalliques (Bibby and Webster-Brown, 2005). De nombreux processus biogéochimiques sont fortement liés aux concentrations en MES. Les espèces dissoutes, comme le phosphore, peuvent être adsorbées sur la matière particulaire (Froelich, 1988; James and Barko, 2004; Némery et al., 2005; Houser and Richardson, 2010), et transportées par l'écoulement avec les autres espèces particulaires ou accumulées par sédimentation dans le lit des cours d'eau, ou dans les plaines inondables lors de débordements de crue. Les sédiments de la colonne d'eau peuvent aussi avoir un impact sur la photosynthèse en diminuant le rayonnement dans la colonne d'eau (Kirk, 1985). Enfin, l'accumulation de sédiments sur le lit des rivières peut engendrer des processus anoxiques, comme la dénitrification, et affecter, par là-même, les concentrations dans la colonne d'eau (Seitzinger, 1988; Sánchez-Carillo et al., 2007; Flipo, 2013). Les processus hydro-sédimentaires peuvent donc affecter les cycles des nutriments et le métabolisme des systèmes aquatiques. L'amélioration de notre compréhension des interactions entre sédiments et fonctionnement biogéochimique des milieux aquatiques est donc un défi majeur pour les scientifiques travaillant sur la ressource en eau et les sédiments (Wharton et al., 2012). Une attention particulière sera donc portée, dans ce mémoire, à la représentation des processus hydro-sédimentaires et à leur rôle dans le fonctionnement biogéochimique du système étudié.

Objectifs de la thèse et zone d'étude

Le but de cette thèse est de dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'entrée de l'estuaire en quantifiant l'effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de carbone et de nutriments dans le milieu.

Ce travail est réalisé en tirant parti de l'outil de modélisation PROSE pour compléter la compréhension du fonctionnement biogéochimique de la Seine pouvant être acquise par l'analyse de données *in-situ* à l'aval de l'agglomération parisienne. Le métabolisme de la Seine et les cycles du

P et du N sont étudiés pour différentes conditions hydrologiques en amont et en aval du principal rejet de STEP du domaine. Ce bilan est établi pour une période pluri-annuelle (2007-2012), après la mise en place récente de nouvelles technologies de traitement dans les STEPs de l'agglomération.

La problématique des échelles de temps est également présente dans l'ensemble de ce travail. PROSE est notamment utilisé pour répondre à un objectif secondaire, plus opérationnel : évaluer l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation de critères de la qualité de l'eau au sens de la DCE.

Les pressions que la Seine subit entre l'agglomération parisienne et l'estuaire en font un site particulièrement approprié pour l'étude du devenir du carbone et autres nutriments. Le bassin de la Seine représente en effet 12 % du territoire national et supporte le quart de la population de la France, un tiers de sa production agricole et industrielle, et plus de la moitié de son trafic fluvial (Guerrini et al., 1998; Mouchel et al., 1998). Ces chiffres expliquent la très forte anthropisation de ce fleuve, surtout au niveau de la région parisienne. 75 % des eaux usées de l'agglomération parisienne sont collectés et transportés par gravité vers trois stations d'épuration (STEPs) gérées par le SIAAP (Seine Centre, Seine Aval et Seine Grésillons). La STEP de Seine Aval représente plus de 80 % de la capacité de traitement de ces trois STEPs. Elle traite les effluents de plus de 5 millions équivalents habitants (1 700 000 m^3 par jour), ce qui en fait la plus importante STEP d'Europe. Malgré la réduction des apports ponctuels dans la zone d'étude, grâce à la réduction de la consommation par les ménages et à l'amélioration des systèmes de traitement des eaux usées dans les STEPs, les niveaux des concentrations en phosphore réactif dissous (PRD), en ammonium (NH_4^+) ou en nitrite (NO_2^-) dans la colonne d'eau sont toujours critiques par rapport aux normes fixées par la DCE. Cette réduction des apports de nutriments au milieu a entraîné une diminution de la fréquence et de l'intensité des blooms algaux observés en Seine. Ces blooms peuvent cependant toujours survenir : quatre blooms ont par exemple été observés en 2011 et en 2012 à la station CARBOSEINE de Bougival (Groleau et al., 2013, 2014; Escoffier et al., 2014b). Ces blooms sont généralement suivis de périodes de forte accumulation de matière organique, entraînant de forts flux de minéralisation et, potentiellement, des anoxies. Comme de nombreuses grandes agglomérations européennes, Paris est principalement drainée par un réseau unitaire. Malgré les efforts récents pour améliorer les capacités de stockage et de traitement des eaux pluviales, des déversements peuvent avoir lieu au niveau de nombreux déversoirs d'orage (DOs). Ces DOs peuvent avoir de forts impacts sur la qualité des milieux aquatiques (Ellis and Yu, 1995; Weyrauch et al., 2010; Passerat et al., 2011) : chute des concentrations en oxygène dissous (O_2) due à la biodégradation de la matière organique non traitée apportée par le rejet, augmentation de la turbidité, et donc diminution de la production primaire, augmentation des concentrations en certains micro-polluants, métaux lourds ou micro-organismes indicateurs de contamination fécale.

Cadre de la thèse : le programme PIREN Seine et le projet CARBOSEINE

Cette recherche est réalisée dans le cadre du programme de recherche PIREN Seine et du projet CARBOSEINE.

Le PIREN Seine (`http://www.piren-seine.fr/`), Programme de Recherche Interdisciplinaire en Environnement sur la Seine, a été mis en place sous la tutelle du CNRS et du Ministère de l'Environnement en 1989, dans le but de développer, à partir de mesures de terrain et de modélisations, une vision d'ensemble du fonctionnement du système formé par le réseau hydrographique de la Seine, son bassin versant et la société humaine qui l'investit (Billen et al., 2007a). Ce programme implique, depuis sa création, différents instituts de recherche (CNRS, INRA, IRSTEA, Universités et Grandes Écoles) ainsi que des acteurs publics et privés de la gestion de l'eau du bas-

sin de la Seine (AESN, SIAAP, IIBRBS, SEDIF, VNF, *etc.*). La modélisation du fonctionnement écologique de l'ensemble du système fluvial, depuis les bactéries jusqu'aux poissons, se fonde sur l'étude fine des processus physiques, chimiques et biologiques des milieux. Les modèles mathématiques ont, dès le départ, été intégrés dans la démarche scientifique du PIREN Seine et ont été largement utilisés. Ils simulent les réponses écologiques et biogéochimiques de l'hydrosystème à plusieurs échelles spatio-temporelles et permettent de tester certaines hypothèses faites quant aux processus modélisés. Le modèle PROSE a été développé au Centre de Géosciences de MINES ParisTech dans le cadre du PIREN Seine pour simuler le comportement hydraulique et écologique des rivières. Il permet de simuler la réponse hydro-biogéochimique d'un système aquatique soumis à différentes pressions anthropiques, notamment en régime fortement transitoire.

L'année 2011 a marqué le commencement de la phase 6 du PIREN Seine, avec de nouveaux axes de recherche et de nouvelles problématiques. Le projet CARBOSEINE (http://www.carboseine.fr/) est une composante de l'axe « Biogéochimie de l'Axe Fluvial ». Ce projet, financé par le programme R2DS Île-de-France, a pour objectif de fournir un outil d'évaluation de la résilience et de la vulnérabilité de la Seine sur un secteur s'étendant de l'aval de Paris jusqu'à la confluence avec l'Oise. Il s'articule autour de quatre principaux blocs de travail (« mesurer », « intégrer », « modéliser », « gérer »), et regroupe l'expertise de plusieurs partenaires (IPGP, Centre de Géosciences MINES-ParisTech, MNHN, Ipso Facto, SIAAP, nke instrumentation). Le projet consiste en un couplage d'une stratégie d'observation haute fréquence du milieu avec le modèle hydro-biogéochimique PROSE pour quantifier le fonctionnement trophique de la Seine, construire des indicateurs de ce fonctionnement trophique et estimer les flux de CO_2 à l'interface eau-atmosphère (Groleau et al., 2013).

Structure du mémoire

Afin de répondre aux objectifs posés, le travail est réalisé en deux étapes. Tout d'abord, différents processus biogéochimiques sont implémentés, calibrés et validés indépendamment, grâce à des jeux de données disponibles sur un linéaire de 220 km (de l'entrée de l'agglomération parisienne jusqu'à l'estuaire) à différents pas de temps pour la période 2007-2012. Les processus hydro-sédimentaires pouvant affecter les cycles des nutriments, ceux-ci sont calibrés avant de s'intéresser aux dynamiques du P et du N dans le milieu. La validation des processus hydro-sédimentaires (et donc de l'accumulation) et des dynamiques des nutriments dans le milieu permet enfin de s'intéresser à la simulation des dynamiques de l'oxygène dissous, variable intégrative du métabolisme du milieu. Une fois validé, le modèle ProSe est ensuite utilisé pour dresser un bilan de fonctionnement de la Seine dans cette zone fortement anthropisée et étudier l'effet de la fréquence de mesure sur l'estimation des critères de qualité de l'eau.

Le mémoire s'organise en trois parties :

- La première partie est consacrée à la description de la zone d'étude, des différentes pressions anthropiques pouvant affecter la qualité de l'eau, ainsi que des données disponibles le long du linéaire étudié (chapitre 1, p. 29). Les outils de modélisation de la qualité de l'eau en rivière, et plus particulièrement le modèle PROSE et son module biogéochimique C-RIVE, sont présentés. Les méthodes employées pour construire une simulation avec PROSE et valider ses résultats sont décrites avec précision (chapitre 2, p. 41).
- Dans la deuxième partie, les processus hydro-sédimentaires, certaines dynamiques des éléments nutritifs (adsorption du PRD sur les MES minérales, et processus de nitrification), et la simulation des dynamiques algales et de l'oxygène dissous sont traités successivement pour améliorer le modèle et sa paramétrisation. Les processus hydro-sédimentaires (érosion et sédimentation), sont tout d'abord calibrés numériquement (chapitre 3, p. 63). Les processus d'adsorption du phosphore (chapitre 4, p. 79), de nitrification (chapitre 5, p. 97) et la

représentation des dynamiques de l'oxygène dissous (chapitre 6, p. 123) dans le milieu sont ensuite améliorés. Différentes méthodes sont employées pour réaliser ces améliorations successives : l'utilisation directe de résultats expérimentaux (chapitre 4, p. 79), l'extrapolation de résultats de couplage entre manipulations en laboratoire et modélisation biogéochimique (chapitre 5, p. 97), ou encore l'analyse de mesures haute fréquence in-situ (chapitre 6, p. 123). Les résultats sont comparés aux mesures aux différentes stations par des méthodes statistiques classiques, et par des analyses variographiques. Les dynamiques simulées sont ainsi validées pour différentes conditions hydrologiques et à des échelles temporelles allant du pas de temps de mesure (15 min à deux mois) à plusieurs années. L'utilisation du modèle linéaire de co-régionalisation permet de décomposer les différentes chroniques de concentrations en une somme de composantes temporelles, et de comparer les chroniques observées et simulées en termes de variabilité et de corrélation pour chacune de ces composantes. Ces améliorations successives permettent d'obtenir une meilleure simulation des processus hydro-sédimentaires, des cycles du phosphore et de l'azote, ainsi que du métabolisme du système, et d'utiliser le modèle pour approfondir notre compréhension du fonctionnement biogéochimique du milieu et élaborer des stratégies de gestion.

– La troisième partie se fonde sur la représentation fine du milieu et des processus biogéochimiques dans ProSe, ainsi que de la résolution spatio-temporelle du modèle, pour étudier le fonctionnement biogéochimique de la Seine. Tout d'abord, un bilan du fonctionnement biogéochimique du milieu est dressé (chapitre 7, p. 151) pour différentes conditions hydrologiques (hautes eaux ou basses eaux) et dans les différents compartiments (colonne d'eau et benthos). L'impact des processus physiques (hydro-sédimentaires) et des échanges entre colonne d'eau et benthos sur les différents cycles biogéochimiques (phosphore, azote, oxygène) est quantifié en amont et en aval de la STEP Seine Aval. La précision spatio-temporelle du modèle est ensuite utilisée pour évaluer l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation des critères de qualité de l'eau au sens de la DCE (chapitre 8, p. 171).

Des encarts introductifs et des points clé en fin de chapitre ponctuent le mémoire afin de permettre au lecteur curieux une lecture rapide du document. Les différents points clé sont discutés plus en détail dans la conclusion générale du mémoire (p. 181). Le modèle PROSE est décrit de manière exhaustive à l'annexe A (p. 215). Dans la partie II (p. 63), les résultats sont présentés en 6 stations de mesure, sélectionnées pour leur représentativité du linéaire simulé et des données de suivi de la qualité disponibles. La description de l'ensemble des simulations réalisées, ainsi que la totalité des résultats de simulation sont fournis en annexe D (p. 239).

Les résultats soulignent l'importance d'une représentation précise des processus physiques (hydrodynamique et processus hydro-sédimentaires) dans les modèles de qualité de l'eau pour une bonne simulation des flux biogéochimiques dans le milieu et des échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau. Ce travail illustre enfin toute l'utilité des modèles hydro-biogéochimiques pour venir en appui au suivi du milieu dans le cadre des objectifs actuels d'amélioration de la qualité des milieux aquatiques.

Première partie

Simulation d'un système fluvial anthropisé

Chapitre 1

La Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire

La Seine est le second plus long fleuve français et se jette dans la Manche au niveau du Havre. Son bassin versant s'étend sur une surface de 67 500 km^2, à l'entrée de son estuaire, à Poses. Le bassin de la Seine, qui représente 12 % du territoire national, supporte le quart de la population française, un tiers de sa production agricole et industrielle, et plus de la moitié de son trafic fluvial. Ces chiffres expliquent la très forte anthropisation de ce fleuve, surtout au niveau de la région parisienne. En outre, malgré sa longueur, la Seine se distingue des autres grands fleuves français par un faible débit spécifique (6.4 L·km^{-2}·s^{-1}, Guerrini et al. (1998)), ce qui rend le milieu récepteur d'autant plus vulnérable.

Ce chapitre décrit brièvement la géographie du bassin de la Seine ainsi que les différentes sources de pression anthropiques que subit le fleuve, en s'inspirant des descriptions réalisées préalablement par Guerrini et al. (1998) et Billen et al. (2007a). Un zoom est ensuite fait sur la zone étudiée au cours de cette thèse et sur la période d'étude 2007-2012.

1.1 Le bassin de la Seine

1.1.1 Géographie du bassin de la Seine

La Seine se jette dans la Manche au Havre, après avoir parcouru 776 km. Le domaine estuarien, caractérisé par des eaux saumâtres et une influence de la marée sur le fonctionnement hydrodynamique, commence cependant à Poses, à 166 km en amont du Havre. Le bassin versant hydrographique de la Seine au niveau de son exutoire à Poses s'étend sur 67 500 km^2 (Fig. 1.1). Il présente une forte homogénéité par rapport aux autres grands bassins français en termes de géologie, relief et climat (Guerrini et al., 1998). En effet, seulement 1 % du bassin dépasse l'altitude de 550 m. Ces altitudes modérées expliquent les faibles pentes des cours d'eau du bassin. La composition géologique du bassin est dominée par les roches sédimentaires carbonatées, qui sont organisées par auréoles. Les principaux affluents du bassin versant (Seine, Aube, Marne et Oise) traversent toutes les mêmes formations géologiques concentriques et ont donc des caractéristiques morphologiques, hydrologiques et de composition de l'eau similaires (Billen et al., 2007a).

1.1.2 Hydrologie du bassin de la Seine

La Seine ainsi que ses principaux affluents ont un régime pluvial océanique : les années hydrologiques débutent en septembre et les débits minimums et maximums sont situés aux mêmes

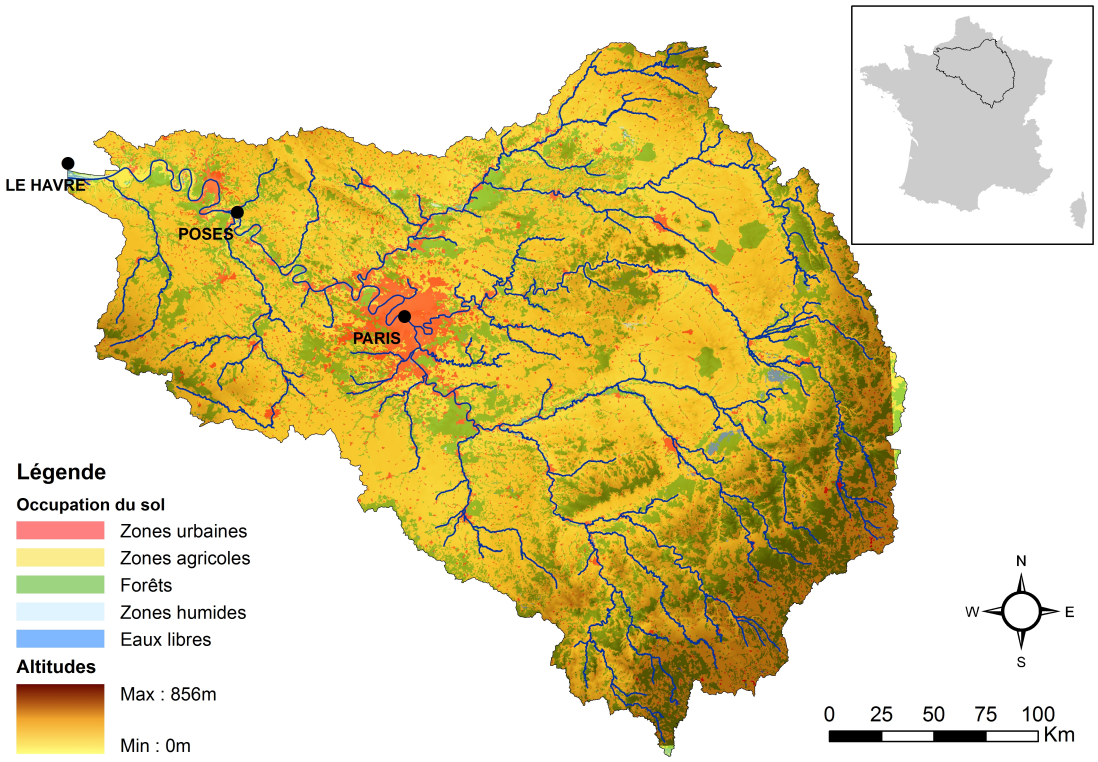


FIGURE 1.1 – Topographie, occupation des sols et réseau hydrographique du bassin versant de la Seine

mois (août et janvier), avec des valeurs très proches.

La pluviométrie varie peu au cours d'une année, mais la distribution des pluies sur la bassin est très hétérogène (Viennot et al., 2009). Les précipitations sont plus abondantes sur les régions côtières du nord-ouest (pluviométrie de 800 à 1100 mm·an^{-1} pour la période 1970-2004) et sur les reliefs du sud-est du bassin (pluviométrie supérieure à 800 mm·an^{-1}). Les plateaux du centre du bassin sont moins arrosés (pluviométrie de 550 à 800 mm·an^{-1}) car les vents d'ouest humides ne rencontrent pas de relief.

Les principaux cours d'eau du bassin ont des débits spécifiques moyens de 5 à 10 L·km^{-2}·s^{-1} et des maximums de 40 L·km^{-2}·s^{-1} lors des plus grandes crues (Guerrini et al., 1998). Le débit moyen annuel de la Seine à Poses (67 500 km^2) est estimé à 435 m^3·s^{-1}, soit un écoulement spécifique de 6.4 L·km^{-2}·s^{-1} ou 203 mm·an^{-1}. Cet écoulement spécifique est plutôt faible par rapport aux autres fleuves français : 238 mm·an^{-1} pour la Loire, 369 pour la Garonne, 558 pour le Rhône, 804 pour le Rhin à la frontière franco-allemande (Guerrini et al., 1998).

Un programme de construction de barrages-réservoirs à l'amont du bassin a été décidé dès 1910 (Viennot et al., 2009). Ces barrages-réservoirs ont pour but de modifier les débits extrêmes du fleuve, particulièrement dans la capitale, en écrêtant les crues et en soutenant les étiages. Les trois principales retenues ont été construites entre 1966 et 1990, en dérivation de la Seine, de la Marne et de l'Aube, à environ 200 km en amont de Paris. À Paris, ces barrages-réservoirs, gérés par l'EPTB Seine Grands Lacs, ont un rôle limité sur la protection des crues, en raison de leur éloignement. Leur rôle principal réside donc dans le soutien d'étiage. Ces trois barrages peuvent en effet restituer jusqu'à 60 m^3·s^{-1}, ce qui permet un doublement du débit de la Seine à Paris en période d'étiage sévère.

Massei et al. (2010) ont montré que, outre la périodicité annuelle, l'hydrologie de la Seine à

Poses connaît un cycle interannuel de 17 ans, lié à l'oscillation Nord-Atlantique. C'est pourquoi, dans la section 1.3 (p. 37), l'hydrologie de la période d'étude est caractérisée par comparaison avec des cycles complets de 17 ans.

1.1.3 Occupation du sol, activités humaines et impact sur la qualité de l'eau

La démographie sur le bassin de la Seine est très hétérogène. La population du bassin versant est estimée à 16.6 millions d'habitants en 1996 (Guerrini et al., 1998), dont environ 10 millions sont concentrés dans l'agglomération parisienne (2 500 km^2). La ville de Paris s'est développée au centre du réseau de drainage, le point de convergence des trois principales rivières du bassin — la Seine, la Marne et un peu plus en aval, l'Oise (Billen et al., 2007a). Ces 10 millions d'habitants représentent environ 20 % de la population française et sont concentrés sur 0.5 % de la surface totale du pays.

Depuis le début de l'ère industrielle, les activités anthropiques ont connu des mutations profondes et font subir de fortes pressions aux systèmes aquatiques. Ces pressions sont essentiellement de deux types : agricole et urbaine. Ces activités humaines sont à l'origine de nombreux apports au milieu aquatique, qui sont généralement classés en deux catégories : diffus et ponctuels. Les apports diffus sont généralement définis comme étant générés par la pluie et le ruissellement (Novotny, 1988). La différentiation entre apports diffus et ponctuels est cependant parfois difficile, surtout en milieu urbain, où les eaux ruisselées peuvent être collectées dans le réseau d'assainissement et être rejetées ponctuellement dans le milieu au niveau de déversoirs d'orage ou de rejets de STEPs.À ces apports de surface diffus s'ajoutent des apports souterrains qui, par exemple pour le nitrate, correspondent à une part très importante des apports totaux (Flipo, 2013). Ces apports diffus résultent de l'occupation du sol.

L'utilisation du sol sur le bassin de la Seine est dominée par les grandes cultures céréalières au centre du bassin (Fig. 1.1) (Guerrini et al., 1998; Billen et al., 2007a). Les activités d'agriculture intensive sont à l'origine d'apports diffus de MES, nutriments (nitrate et phosphate) et de micro-polluants, comme les pesticides (Billen et al., 2007a). L'intensité de ces apports est souvent importante et comparable aux apports ponctuels sur le bassin (Garnier et al., 2013).

L'agglomération parisienne exerce une pression urbaine très forte, mais localisée, par ses besoins en eau potable et l'ampleur de ses rejets. Les STEPs de l'agglomération parisienne, gérées par le SIAAP, constituent plus de la moitié du potentiel d'épuration du bassin. La partie la plus densément peuplée du bassin possède des réseaux d'eaux usées unitaires. Aux rejets de STEPs s'ajoutent donc les débordements des réseaux unitaires lors de forts apports d'eaux pluviales au niveau de nombreux déversoirs d'orage. Ces rejets urbains de temps de pluie sont un facteur très important de dégradation des eaux en rivière (Even et al., 2004, 2007b). En plus des 5 stations d'épuration majeures gérées par le SIAAP, les rejets domestiques du bassin versant de la Seine sont traités par un parc d'environ 1 500 STEPs (Guerrini et al., 1998), essentiellement de petite taille, avant de rejoindre le réseau hydrographique.

Le fort accroissement des surfaces construites imperméables est un facteur d'augmentation de l'érosion et d'apport de MES à la rivière, tout comme l'agriculture intensive sur le bassin. Ces MES peuvent être maintenues en suspension dans la colonne d'eau, même pendant les périodes de très faible débit, à cause du fort trafic fluvial. Le bassin de la Seine supporte en effet plus de la moitié du trafic fluvial en France (Mouchel et al., 1998). En 1998, le trafic au sein du Port Autonome de Paris s'élevait à $25{\cdot}10^6$ $T{\cdot}an^{-1}$.

L'Île-de-France et la vallée de la Seine constituent des pôles d'implantation et d'attraction industriels majeurs en France. L'industrie emploie 20 % de la population du bassin. Ces activités peuvent être source de rejets, qui peuvent notamment contenir des polluants émergents, comme les alkylphénols.

Ces différentes activités anthropiques au sein du bassin de la Seine modifient notamment les cycles des nutriments (Billen and Garnier, 2000; Billen et al., 2001, 2007b) en entraînant un enrichissement des eaux de surface. Ces nutriments, délivrés par la rivière au niveau de l'estuaire, peuvent affecter fortement le fonctionnement de cette zone côtière eutrophisée (Guillaud et al., 2000). Depuis plusieurs dizaines d'années, des efforts considérables ont été réalisés pour réduire les apports anthropiques au milieu naturel. L'amélioration des techniques de traitement dans les STEPs, comme l'implémentation de filières de traitement physico-chimiques du phosphore et de traitement biologique de l'azote par nitrification-dénitrification, a permis de significativement réduire les apports en azote et en phosphore à l'estuaire (Garnier et al., 2012a, 2013; Aissa-Grouz et al., 2014). Dans ce travail de thèse, le fonctionnement du système Seine suite à ces améliorations est étudié, à partir de l'année 2007.

1.2 Linéaire étudié

1.2.1 Étendue du domaine simulé

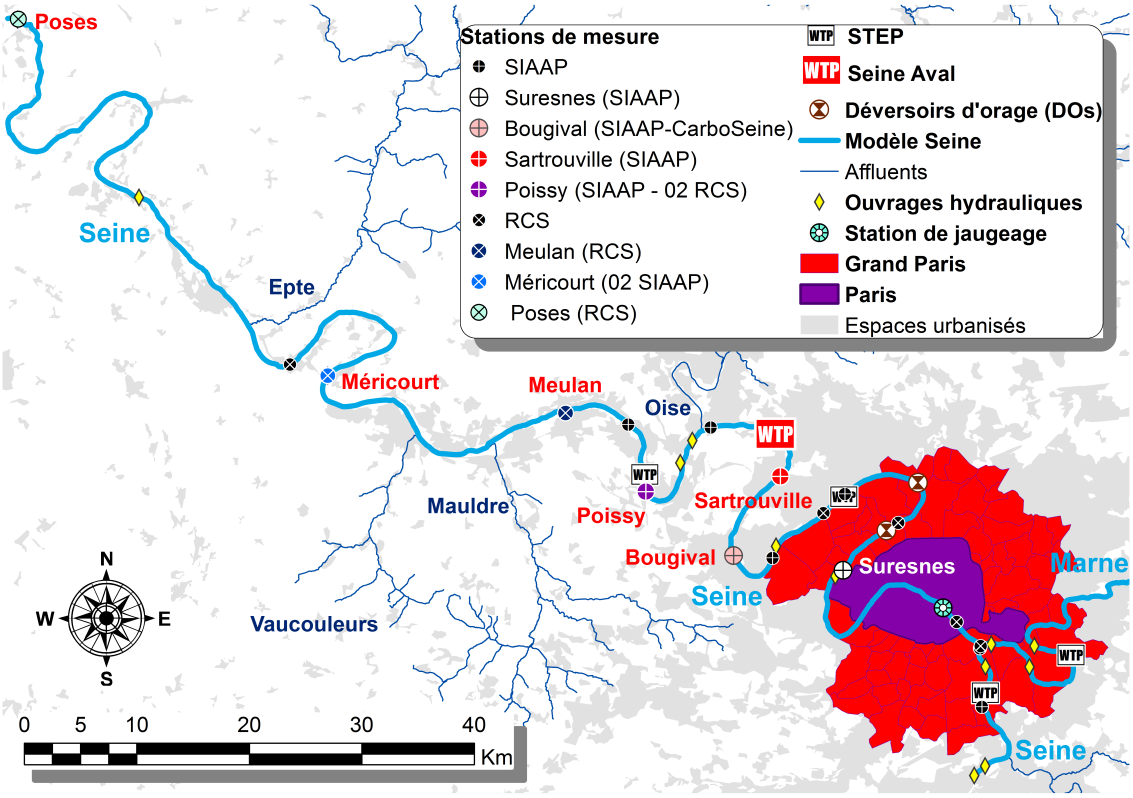


FIGURE 1.2 – Domaine simulé

Le domaine étudié s'étend de l'amont de l'agglomération parisienne jusqu'à Poses, à l'entrée de l'estuaire fluvial de la Seine (Fig. 1.2). La Seine est simulée sur environ 220 km, entre Choisy-le-Roi et Poses. Un tronçon de 25 km de la Marne est également simulé, entre Neuilly-sur-Marne et sa confluence avec la Seine. La position d'une station de mesure ou d'un point de prélèvement est définie par sa distance algébrique à la confluence Seine-Marne, dans le sens de l'écoulement (nommée PK). Quatre affluents sont pris en compte dans le modèle : l'Oise, la Mauldre, la Vaucouleurs et l'Epte. L'Oise se jette dans la Seine 62 km à l'aval de Paris. Son débit constitue un quart du débit total s'écoulant à Poses. 13 ouvrages hydrauliques sont représentés (Fig. 1.2). Leur

fonctionnement est représenté par des cotes d'eau constantes (correspondant aux retenues d'eau normales) ou par des lois de déversement en surverse ou en sousverse (Lencastre, 1966).

La réseau modélisé est situé en aval des grandes plaines agricoles du bassin de la Seine. Les apports diffus sont donc principalement issus des bassins versants amont, qui reçoivent les eaux ruisselées de ces grandes plaines. Les apports souterrains peuvent être importants, notamment pour l'étiage. Ils représentent en effet en moyenne environ 30 % du débit à Poses en moyenne, et la quasi-totalité du débit à l'étiage, sans prendre en compte le rejet de la STEP Seine Aval (Flipo et al., 2013; Pryet et al., In press). Dans le modèle, ces apports diffus sont contenus dans les conditions limite amont. La partie amont de la zone d'étude est constituée par l'agglomération parisienne, qui exerce une pression constante sur le milieu, notamment *via* les rejets de STEPs et déversements d'orage. Cinq STEPs majeures, gérées par le SIAAP sont localisées dans l'agglomération parisienne, et notamment celle de Seine Aval, à 70 km à l'aval de Paris, dont la capacité de traitement de 1 700 000 m^3 (Rocher et al., 2011) en fait la plus importante d'Europe. Lors de certains épisodes pluvieux, le réseau unitaire de transport des eaux usées peut déborder dans le fleuve au niveau de plus de 200 DOs (Even et al., 2004). 156 de ces DOs sont simulés en tant que condition limite du modèle. Le ruissellement urbain non collecté par les réseaux d'eaux usées est négligé (Némery et al., 2005).

1.2.2 Données de qualité des eaux en rivière

Le suivi de la qualité de l'eau est réalisé par plusieurs gestionnaires, à des pas de temps différents. Les données recueillies permettent de fournir des conditions limite au modèle ou de valider les résultats de simulation.

1.2.2.1 Données amont

Les données fournies par le SEDIF (Fig. 1.2, Tab. 1.1) permettent de décrire les conditions limite amont du modèle et l'apport de l'Oise. Des mesures de température de l'eau et concentrations en MES, PRD, NH_4^+, NO_2^-, O_2 et COT sont effectuées quotidiennement aux stations de Choisy-le-Roi sur la Seine, Neuilly-sur-Marne sur la Marne et Méry-sur-Oise. Les concentrations en NO_3^- sont mesurées à un pas de temps journalier sur des prélèvements réalisés à Ablon-sur-Seine, Gournay-sur-Marne et Méry-sur-Oise.

TABLE 1.1 – Stations de mesure du SEDIF

Cours d'eau	PK	Station	Fréquence de mesure
Marne	-30	Gournay-sur-Marne[a]	quotidienne
Marne	-25	Neuilly-sur-Marne[b]	quotidienne
Seine	-13	Ablon-sur-Seine[a]	quotidienne
Seine	-7	Choisy-le-Roi[b]	quotidienne
Oise	—	Méry-sur-Oise[a,b]	quotidienne

Variables mesurées :
[a] NO_3^-
[b] MES, PRD, NH_4^+, NO_2^-, O_2, COT

1.2.2.2 Données d'ajustement et de validation du modèle

Outre les données amont, fournies par le SEDIF, nous disposons de données issues plusieurs réseaux de mesure, à des résolutions temporelles variables. Ces différents réseaux sont ici pré-

sentés par ordre croissant de fréquence de mesure. Les données disponibles sont exploitées au maximum pour ajuster et/ou valider les différentes cinétiques simulées. La base de données nationale du RCS suit la qualité du milieu à un pas de temps mensuel pour la plupart des stations. Ses données sont employées pour valider les dynamiques simulées jusqu'à l'estuaire. Les données additionnelles fournies par le SIAAP au pas de temps hebdomadaire sont utilisées pour l'ajustement du modèle (cf. chap. 3, p. 63). Elles permettent aussi, grâce à l'utilisation de méthodes géostatistiques (cf. sous-section 2.4.3 du chap. 2, p. 56), de valider la variabilité des variables simulées à différentes échelles de temps. Enfin les données en continu du réseau ODES du SIAAP et des stations CARBOSEINE permettent de valider les cinétiques simulées à petites échelles de temps.

Le Réseau de Contrôle et de Surveillance Le RCS fournit des mesures de température et de concentrations en MES, PT, PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, chl *a*, COT, DBO5 et DCO à des pas de temps allant de quelques jours (à Poses) à deux mois. Ces données constituent une base nationale de suivi de la qualité de l'eau, destinée à donner l'image de l'état général des eaux dans le cadre de la DCE. 15 stations de mesure, dont 2 sur la Marne, sont situées le long du domaine simulé (Fig. 1.2, Tab. 1.2). Ce réseau constitue une base de données supplémentaire pour valider le modèle, notamment à l'aval du domaine simulé, jusqu'à l'entrée de l'estuaire fluvial.

TABLE 1.2 – Stations de mesure du RCS

Cours d'eau	PK	Station	Fréquence de mesure
Marne	-17	Joinville-le-Pont	bimestriel
Marne	-1	Charenton-le-Pont	bimensuel à hebdomadaire
Seine	0	Ivry-sur-Seine	mensuel à hebdomadaire
Seine	3	Paris Tolbiac	mensuel
Seine	23	Suresnes	mensuel à hebdomadaire
Seine	31	Clichy	bimestriel à mensuel
Seine	45	Bezons	bimestriel à mensuel
Seine	65	Sartrouville	mensuel
Seine	77	Conflans-Sainte-Honorine	bimensuel
Seine	84	Poissy	bimensuel
Seine	92	Triel-sur-Seine	bimestriel à mensuel
Seine	101	Meulan-en-Yvelines	mensuel
Seine	129	Méricourt	mensuel à bimensuel
Seine	147	Bonnières-sur-Seine	mensuel
Seine	212	Poses	une à deux fois par semaine
Mauldre	—	Epône	mensuel
Vaucouleurs	—	Mantes-la-Jolie	mensuel
Epte	—	Fourges	mensuel

Variables mesurées :
MES, PT, PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, COT, DBO5, DCO, chl *a*

En plus des 15 stations de mesure, dont les données sont utilisées en vue de valider les résultats du modèle, les stations de mesure d'Epône, de Mantes-la-Jolie et de Fourges permettent de décrire la qualité de l'eau des affluents Mauldre, Vaucouleurs et Epte, respectivement.

Données d'auto-surveillance du SIAAP Le réseau d'autosurveillance du SIAAP comporte 11 points de prélèvement (Fig. 1.2, Tab. 1.3), dont un sur la Marne. Des mesures de concentrations

en MES, PT, PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, DBO5 et DCO sont réalisés sur des prélèvements hebdomadaires. La chl *a* est également dosée pendant la période estivale.

Les mesures en chlorophylle *a* (chl *a*) aux stations d'Alfortville, sur la Marne, Choisy-le-Roi, sur la Seine et Conflans-Sainte-Honorine, sur l'Oise, permettent de compléter les données du SEDIF pour ensemencer le modèle en phytoplancton aux amonts ainsi que dans l'Oise.

Les mesures en NO_3^- et en MES totales à Choisy-le-Roi et Conflans-Sainte-Honorine (Oise) sont interpolées par co-krigeage avec les données SEDIF et sont employées comme conditions limite amont (Polus-Lefebvre, 2010; Vilmin et al., 2013). Cette interpolation permet d'assurer la cohérence entre les conditions limite amont du modèle et les données de validation.

TABLE 1.3 – Stations d'auto-surveillance du SIAAP

Cours d'eau	PK	Station	Fréquence de mesure
Marne	0	Alfortville	hebdomadaire
Seine	-6	Choisy-le-Roi	hebdomadaire
Seine	-1	Ivry-sur-Seine	hebdomadaire
Seine	24	Suresnes	hebdomadaire
Seine	42	Argenteuil	hebdomadaire
Seine	51	Chatou (RD)	hebdomadaire
Seine	56	Bougival (RG)	hebdomadaire
Seine	65	Sartrouville	hebdomadaire
Seine	78	Conflans-Sainte-Honorine	hebdomadaire
Seine	85	Poissy	hebdomadaire
Seine	92	Triel-sur-Seine	hebdomadaire
Oise	—	Conflans-Sainte-Honorine	hebdomadaire
Variables mesurées : MES, PT, PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, DBO5, DCO, chl *a*			

À ce réseau s'ajoute le réseau ODES (Tab. 1.4), constitué de 8 stations mesurant l'O_2 au pas de temps quart-horaire.

TABLE 1.4 – Stations du réseau ODES (mesures en O_2) du SIAAP

Cours d'eau	PK	Station	Fréquence de mesure
Seine	24	Suresnes	quart-horaire
Seine	44	Colombes	quart-horaire
Seine	51	Chatou (RD)	quart-horaire
Seine	56	Bougival (RG)	quart-horaire
Seine	65	Sartrouville	quart-horaire
Seine	79	Andrésy (RG)	quart-horaire
Seine	100	Meulan-en-Yvelines	quart-horaire
Seine	129	Méricourt	quart-horaire

Les concentrations issues de ces deux réseaux de mesure sont utilisées afin de valider les résultats obtenus avec le modèle le long du linéaire étudié. Ces stations de mesure sont principalement situées dans l'agglomération parisienne et en aval de ses principaux rejets.

Le réseau CARBOSEINE Les stations de mesures *in situ* du réseau CARBOSEINE fournissent des données haute fréquence de qualité de l'eau de la Seine à l'aval de Paris. La mise en place de ce

réseau a pour but d'approfondir notre connaissance de la dynamique du fonctionnement trophique de la Seine dans cette zone, notamment à petites échelles de temps (Groleau et al., 2013, 2014).

Le réseau CARBOSEINE mesure en continu huit variables physico-chimiques du milieu (conductivité, température, oxygène dissous, turbidité, pH, chlorophylle multi-classes d'algues et PRD) ainsi que six variables météorologiques (température de l'air, humidité relative, pression atmosphérique, vitesse et direction du vent, pluviométrie et rayonnement). Le pas de temps d'enregistrement de la mesure est de 4 h pour le PRD et 15 minutes pour toutes les autres variables. Contrairement aux stations de mesure du SIAAP, qui mesurent les concentrations en O_2 avec des électrodes de Clarck, les concentrations sont mesurées avec un système d'optode (qui mesure le pourcentage de saturation). Cette optode (méthode optique) peut fonctionner plusieurs semaines sans nettoyage tandis que l'encrassement de la membrane des électrodes de Clarck (méthode électrochimique) entraîne après quelques jours de déploiement une sous-estimation des concentrations en O_2 (Rocher et al., 2013). Le spectrofluorimètre utilisé pour mesurer la biomasse phytoplanctonique totale permet aussi de discriminer la part relative de quatre grandes classes phytoplanctoniques (Chlorophycées, Diatomées, Cyanobactéries et Cryptophycées) et prend en compte l'influence des substances humiques dissoutes (Groleau et al., 2012).

À l'heure actuelle, trois stations autonomes sont déployées le long d'un bief de Seine de 55 km (Fig. 1.2). Le site de Suresnes est situé en aval de l'agglomération parisienne et en amont de la STEP Seine Centre (Colombes). Le site de Bougival est en aval de la STEP Seine Centre et des principaux DOs du secteur étudié (Clichy, La Briche et Garges-Épinay). Enfin, la station d'Andrésy est positionnée en aval de la confluence avec l'Oise et de la STEP Seine Aval.

TABLE 1.5 – Taux de couverture des capteurs multi-paramètres du réseau CARBOSEINE

Station	Date de mise en eau	2010	2011	2012
Suresnes	06/06/2012	—	—	86.7
Bougival	01/07/2010	77.2	88.4	83.1
Andrésy	11/05/2012	—	—	90

Sur l'ensemble des trois stations de mesure, le taux de couverture des capteurs multi-paramètres Smatch (oxygène dissous, pH, conductivité, turbidité, pression, température de l'eau) est supérieur à 70 % à partir de la date de mise en eau du capteur (Tab. 1.5) (Groleau et al., 2013, 2014).

Les séries temporelles de mesures à haute fréquence du PRD sont obtenues avec un capteur Cycle P (Wetlabs). Ces données sont affectées par de nombreuses périodes d'absence d'enregistrement, qui ont trois causes :

- des mises à jour matérielle et logicielle réalisées par le fabricant en 2010, ce qui est usuel pour les nouvelles technologies de mesure,
- la prise en main opérationnelle et l'optimisation du capteur dans l'écosystème Seine,
- les difficultés d'interfaçage du capteur avec l'automate de gestion ABIN, associées à des défaillances logicielles de communication, ce qui a entraîné l'immobilisation temporaire du capteur.

Finalement, le taux de couverture pour les mesures de PRD à la station de Bougival est de 50 % pour les années 2011 et 2012. Une chronique de 6 mois avec un taux de couverture de 100 % est disponible à la station de mesure d'Andrésy.

1.2.3 Données de suivi des rejets anthropiques

Trois types de rejets anthropiques sont pris en compte dans le modèle :

- les STEPs de l'agglomération parisienne, gérées par le SIAAP,

– les petits rejets de STEPs
– les déversements de temps de pluie (DOs),
– les prélèvements et rejets de temps sec.

Les données de débit et qualité de l'eau (concentrations en MES, PT, PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- et DBO5) des rejets des 5 STEPs de l'agglomération parisienne ainsi que de leurs by-pass sont fournies par le SIAAP au pas de temps journalier.

Les flux des plus petites STEPs et des DOs sont mesurés ou estimés par plusieurs institutions locales (départements, gestionnaires d'eau). La composition des rejets est déterminée par des relations de corrélation issues d'études antérieures. Les débits, les concentrations en MES, PT et NH_4^+ et la DBO5 mesurés ou estimés pour 151 de ces rejets sont fournis par le SIAAP. Enfin, les prélèvements et rejets de temps sec sont supposés constants.

1.3 Hydrologie de la période d'étude

La période d'étude couvre 6 années, de janvier 2007 à décembre 2012. Pendant cette période les débits journaliers moyens de la Seine et de la Marne aux limites amont du domaine simulé sont respectivement de 188 $m^3 \cdot s^{-1}$ et 94 $m^3 \cdot s^{-1}$. L'Oise a un débit journalier moyen de 107 $m^3 \cdot s^{-1}$ au niveau de sa confluence avec la Seine.

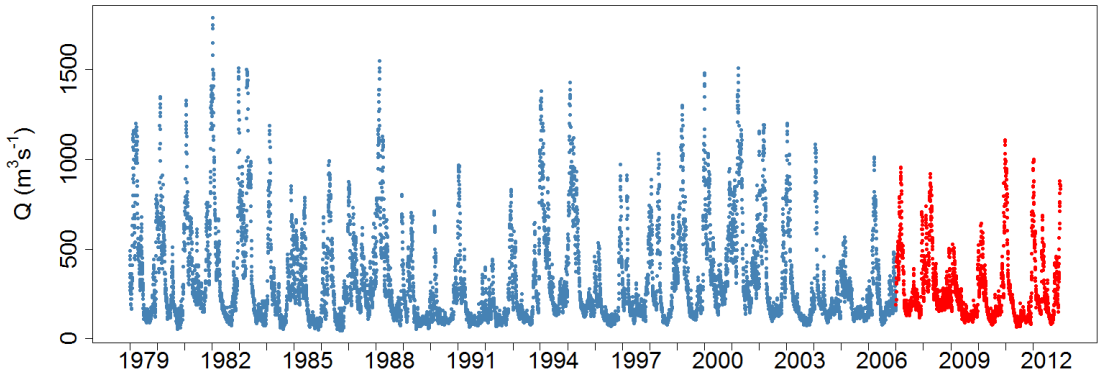


FIGURE 1.3 – Débits journaliers observés à la station de jaugeage de Paris Austerlitz entre le 1er janvier 1979 et le 31 décembre 2012. Les points rouges correspondent à la période d'étude (2007-2012).

Les débits à l'amont du domaine et aux conditions limites de type affluent sont renseignés par des données de débits journaliers de la Banque HYDRO. Les mesures aux stations de Gournay-sur-Marne et d'Alfortville permettent de décrire les conditions limite amont Marne et Seine. Le débit de l'Epte à sa confluence avec la Seine est renseigné grâce aux mesures à la station de Fourges. Enfin, les débits de l'Oise ($Q_{O,conf.}$), de la Mauldre ($Q_{M,conf.}$) et de la Vaucouleurs ($Q_{V,conf.}$) à leurs confluences avec la Seine sont estimés à partir des débits mesurés aux stations de Creil ($Q_{O,Creil}$), sur l'Oise, Maysel ($Q_{T,Maysel}$), sur le Thérain (affluent de l'Oise), et Beynes ($Q_{M,Beynes}$), sur la Mauldre, et grâce au rapport des surfaces de bassins versants :

$$Q_{O,conf.} = \frac{16\,667}{14\,200+1\,200}(Q_{O,Creil}+Q_{T,Maysel})-3 \tag{1.1}$$

$$Q_{M,conf.} = \frac{411}{216}\,Q_{M,Beynes} \tag{1.2}$$

$$Q_{V,conf.} = \frac{184}{411}Q_{M,conf} \tag{1.3}$$

où les débits sont exprimés en $m^3 \cdot s^{-1}$. Les 3 $m^3 \cdot s^{-1}$ soustraits au débit de l'Oise correspondent à la valeur estimée du prélèvement moyen réalisé par l'usine de production d'eau potable de Méry-sur-Oise.

TABLE 1.6 – Débit journalier moyen (Q_{moy}), minimum (Q_{min}), quantiles 10 %, 50 % et 90 % des débits journaliers (Q_{10}, Q_{50} et Q_{90}) et débit journalier maximal (Q_{max}) à la station de jaugeage de Paris Austerlitz en $m^3 \cdot s^{-1}$

période	Q_{moy}	Q_{min}	Q_{10}	Q_{50}	Q_{90}	Q_{max}
2007	306	116	150	223	583	955
2008	336	152	176	273	629	918
2009	188	87	108	153	335	528
2010	263	77	97	198	520	1110
2011	224	66	88	129	583	992
2012	296	81	109	222	592	998
1979-2012	310	45	102	212	681	1790

Les années 2007 et 2008 sont des années relativement humides en comparaison des deux derniers cycles inter-annuels de la Seine (1979-1995 et 1996-2012) (Fig. 1.3), liés à l'Oscillation Nord-Atlantique (Massei et al., 2010). Ces deux années n'ont effectivement pas connu de période d'étiage sévère. Les quantiles 10 % de leurs débits journaliers sont élevés par rapport à ceux des autres années de la période d'étude et des années antérieures (Tab. 1.6, Fig. 1.4 a). La période 2009-2012 est, quant à elle, sèche par rapport à la période totale 1979-2012. Les débits journaliers médians à la station de mesure du débit d'Austerlitz sont de 171 $m^3 \cdot s^{-1}$ et de 212 $m^3 \cdot s^{-1}$ respectivement pour les périodes de 2009-2012 et 1979-2012. Les années 2007-2008 et 2010 à 2012 sont représentatives de la période 1979-2012 en termes de variabilité de leurs débits journaliers (Fig. 1.4). Pour ces cinq années, les écarts-type des débits journaliers moyens ont une fréquence de retour d'environ 50 % sur la période 1979-2012. Enfin, l'année 2009 est la plus sèche des 6 années de la période d'étude (Tab. 1.6, Fig. 1.4 b) mais aussi la moins variable en termes de débit pour toute la période 1979-2012 (Fig. 1.4 c). Bien que présentant une tendance plus sèche, la période 2007-2012 reste suffisamment contrastée pour permettre d'étudier le fonctionnement hydro-biogéochimique de la Seine pour des périodes de basses eaux et de hautes eaux.

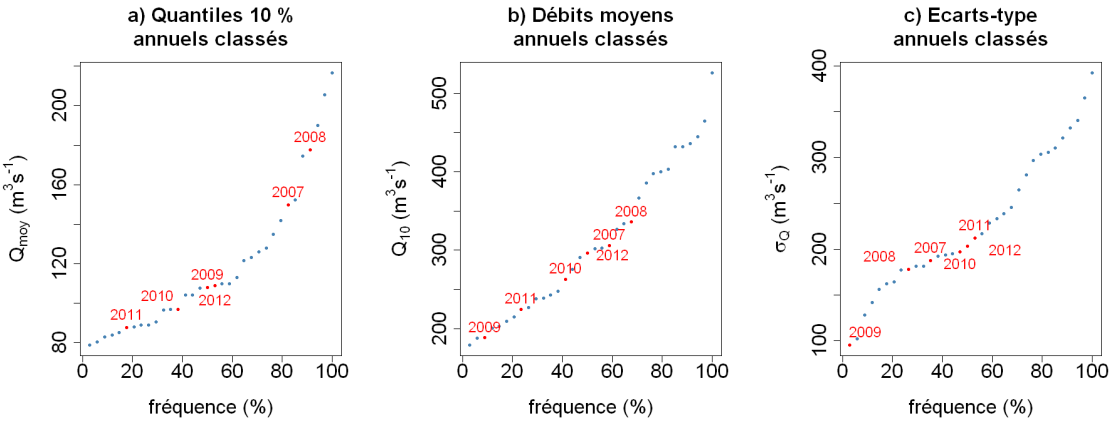


FIGURE 1.4 – a) Débits moyens annuels, b) quantiles 10 % annuels et c) écarts-types annuels classés des débits journaliers mesurés à la station de jaugeage de Paris Austerlitz pour les années 1979 à 2012

1.4 Points clé

- La qualité de l'eau de la Seine entre l'agglomération parisienne et son estuaire est fortement affectée par les activités anthropiques. L'agriculture intensive des plateaux amont de l'agglomération est une source d'apports diffus importants en phosphore et en nitrate. L'agglomération parisienne génère une forte pression au milieu par le nombre et l'ampleur de ces rejets (principalement STEPs et DOs). La majorité des eaux usées traitées de l'agglomération parisienne est rejetée à 70 km à l'aval de Paris, au niveau de la STEP Seine Aval, qui a une capacité de traitement de 1 700 000 $m^3 \cdot j^{-1}$. Le débit spécifique de la Seine étant faible par rapport aux autres grands fleuves français, son potentiel de dilution des rejets l'est aussi. C'est pourquoi les rejets anthropiques peuvent avoir un impact fort sur la qualité du milieu, notamment en période de basses eaux.
- Le fort trafic fluvial dans le secteur étudié, qui représente plus de la moitié du trafic fluvial français, est une source de remise en suspension des sédiments. La quantification de cet impact fait l'objet du chapitre 3 (p. 63).
- Les apports amont sont renseignés au pas de temps journalier, grâce aux données de la Banque HYDRO et du SEDIF. L'Oise et les principaux rejets anthropiques sont également décrits au pas de temps journalier. Des mesures moins fréquentes ou des estimations sont utilisées pour décrire les plus petits affluents et rejets.
- Plusieurs jeux de données de suivi de la qualité du milieu permettent de valider les résultats de modélisation sur un linéaire de 220 km de Seine, à des pas de temps différents. Les données de la base nationale du RCS, généralement au pas de temps mensuel, renseignent sur la qualité du milieu tout au long du linéaire, jusqu'à Poses, à l'entrée de l'estuaire. Le réseau d'auto-surveillance du SIAAP fournit des mesures hebdomadaires des concentrations en MES, phosphore et azote au niveau de l'agglomération parisienne et à l'aval des principaux rejets anthropiques. Le réseau ODES du SIAAP suit les concentrations en oxygène dissous en continu. Enfin, le réseau CARBOSEINE est constitué de 3 stations de mesure *in-situ* à haute fréquence et permet de suivre la dynamique du phosphore réactif dissous (PRD) et le fonctionnement trophique du milieu à des échelles de temps fines.
- La période d'étude (de janvier 2007 à décembre 2012) présente une grande variabilité du fonctionnement hydrologique, ce qui permet d'évaluer le modèle pour des conditions différentes.

Chapitre 2

Modélisation hydro-biogéochimique et validation des résultats

La première modélisation de la qualité de l'eau en rivière était relative au calcul de la concentration en oxygène dissous (Streeter and Phelps, 1925). Il s'agissait d'évaluer l'impact d'un rejet de matière organique sur la qualité de l'eau en aval. Les modèles se sont ensuite orientés vers la modélisation du cycle du carbone et des éléments nutritifs associés. Les modèles hydro-biogéochimiques simulent maintenant les différents processus biogéochimiques de façon déterministe, contrairement au modèle conceptuel de Streeter and Phelps (1925). Ces modèles se fondent le plus souvent sur le River Continuum Concept (Vannote et al., 1980). Ce concept traduit l'idée que la structure et le fonctionnement des communautés biologiques dans les cours d'eau changent selon un modèle prévisible des têtes de bassin jusqu'aux estuaires, en réponse à un gradient des conditions géomorphologiques et hydrologiques. Une des hypothèses fondamentales de ce paradigme est l'unicité et la continuité du fonctionnement écologique du réseau hydrographique (Billen et al., 1994). Ce concept a permis d'élaborer des modèles de fonctionnement biogéochimique centrés sur les propriétés des espèces du milieu ou de communautés d'espèces (Roué-Le Gall et al., 2009). Les propriétés des espèces sont représentées de manière simplifiée, le plus souvent sous la forme de relations mathématiques, définies à partir d'observations et d'interprétations d'un système.

Dans ce chapitre, un état de l'art des modèles hydro-biogéochimiques les plus couramment employés dans la littérature est dressé afin de comparer les capacités du modèle PROSE et ses applications possibles aux autres modèles hydro-biogéochimiques existants. Les développements réalisés en termes de modélisation au cours de la thèse sont présentés. Enfin, la méthodologie employée pour la construction d'une simulation PROSE, ainsi que les outils statistiques et géostatistiques utilisés pour la validation des résultats sont détaillés.

2.1 Modèles hydro-biogéochimiques

Depuis la première modélisation de Streeter and Phelps (1925), basée sur la demande biologique en oxygène, les modèles hydro-biogéochimiques se sont complexifiés et les processus simulés peuvent maintenant être très détaillés. Après l'entrée en vigueur de la Directive Cadre sur l'Eau, un groupe de travail sur la modélisation de la qualité des eaux en rivière, l'International Water Association (IWA) Task Group on River Water Quality Modelling (RWQM, Reichert et al. (2001)), a été fondé. Son but est de développer des modèles de qualité des eaux en rivière compatibles avec les modèles de boues activées de l'IWA existants. Reichert et al. (2001) soulignent

qu'un soin particulier doit être apporté à la structuration des modèles décrivant les processus de transformations biogéochimiques. Les concepts proposés ont notamment été implémentés dans les modèles de qualité des eaux AQUASIM (Reichert, 1994) et WEST (modèle de traitement des eaux usées) (Vanhooren et al., 2003).

Une synthèse des principaux modèles de qualité de l'eau en rivière, basée sur les synthèses de Rauch et al. (1998), Reichert (2001), Arheimer and Olsson (2003), Cox (2003), Flipo (2005), Kannel et al. (2011) et Sharma and Kansal (2013) et les manuels des différents modèles, est présentée (Tab. 2.1). Cette liste n'est pas exhaustive, mais permet de balayer les différentes méthodes employées pour la modélisation de la qualité de l'eau ainsi que leurs avantages et inconvénients (Tab. 2.2 et 2.3). Ces avantages et inconvénients dépendent de l'utilisation que l'on veut faire du modèle. Ici, nous nous plaçons dans le cas d'une simulation pluri-annuelle et à grande échelle spatiale (245 km de linéaire de rivière) d'un milieu soumis à de fortes pressions anthropiques, et dont la qualité peut être fortement transitoire.

De nombreux modèles de simulation de la qualité des eaux en rivière, payants (MIKE 11, ISIS), ou téléchargeables gratuitement (AQUASIM, AQUATOX, QUAL 2EU, QUASAR, WASP), sont disponibles. Certains, comme AQUASIM, AQUATOX, DESERT, ISIS, MIKE 11, QUAL 2EU, SIMCAT ou encore WASP disposent d'interfaces de lancement de simulations et/ou de *post-processing*. Ces modèles peuvent être employés plus ou moins largement, soit au niveau local, pour des études de gestion de la ressource en eau (Poulin et al., 2000; Riechel et al., 2012), ou au niveau international dans le cadre de travaux de recherche ou d'études de gestion de la ressource. C'est par exemple le cas des modèles QUAL 2EU, MIKE 11 ou WASP, dont les applications disponibles dans la littérature sont très nombreuses.

En général, la description des processus de transformation est mécaniste et le transport s'appuie sur un module hydraulique. Le calcul des flux d'eau peut être mécaniste, c'est-à-dire basé sur une bonne connaissance de la structure physique du système et sur les lois de la mécanique des fluides, comme dans AQUASIM, CE-QUAL, DESERT, MIKE 11, ProSe, QSIM et WQRRS, ou conceptuel, c'est-à-dire décrivant les concepts physiques avec une représentation simplifiée. C'est par exemple le cas de QUAL 2EU, QUASAR, RIVERSTRAHLER, SIMCAT et TOMCAT, dans lesquels les biefs de rivière sont représentés par des réservoirs. Les modèles AQUATOX, DELWAQ et WASP ne simulent que la qualité de l'eau et/ou des sédiments ; ils peuvent être couplés avec des modèles hydrauliques plus ou moins complexes à une, deux ou trois dimensions. Le transport des différentes espèces biogéochimiques ou de polluants toxiques est généralement calculé avec une équation d'advection-dispersion, ou pour les modèles plus simplifiés (RIVERSTRAHLER, SIMCAT, TOMCAT) avec une équation d'advection seule. Parmi les modèles cités ici, seul AQUATOX ne simule aucun transport ; tous les flux horizontaux constituent des forçages et doivent être calculés en amont à l'aide d'un autre modèle. La plupart des modèles simulent la température de l'eau, dont dépendent de nombreuses cinétiques de processus biogéochimiques. La température de l'eau est sinon imposée par l'utilisateur comme forçage.

Les modèles où l'hydrodynamique est simplifiée permettent de simuler de grands bassins versants dans leur ensemble sur de longues périodes de temps. RIVERSTRAHLER a par exemple été appliqué à de grands bassins en Europe (Garnier et al., 2002; Thieu et al., 2009, 2010; Passy et al., 2013) et en Asie (Quynh et al., 2005) pour des périodes allant jusqu'à 50 ans (Billen et al., 2001, 2005). QUAL 2EU, gratuitement disponible sur le site de l'US Environmental Protection Agency et très bien documenté, a été largement utilisé sur l'ensemble du globe pour simuler la qualité de l'eau en rivière et estimer l'impact de nouvelles stratégies de gestion (Chaudhury et al., 1998; Drolc and Končan, 1999; Ning et al., 2001; McAvoy et al., 2003; Palmieri and de Carvalho, 2006; Paliwal et al., 2007).

Une description fine de l'hydraulique et des processus biogéochimiques, comme dans ISIS, MIKE 11, ProSe, ou QSIM permet de simuler la qualité de l'eau de grandes rivières sur de

grands tronçons avec une résolution spatio-temporelle fine (Baban and Foster, 2002; Lopes et al., 2004; Kazmi and Hansen, 1997; Eisakhani et al., 2012; Even et al., 1998, 2007b,a; Schöl et al., 1999; Rode et al., 2007).

Les modèles actuels tendent à simuler un grand nombre de processus élémentaires, utilisant de nombreux paramètres à estimer. Ces paramètres peuvent être déterminés grâce à des procédures expérimentales réalisées sur le terrain d'étude ou en laboratoire, ou ajustés numériquement. Une fois ajustés et validés, les modèles sont souvent plus particulièrement adaptés à un type d'environnement.

Certains modèles prennent en compte le caractère aléatoire de plusieurs variables et paramètres sous la forme d'une fonction de distribution de probabilités (QUAL 2EU, QUASAR, SIMCAT, TOMCAT). Ce sont des modèles stochastiques. Ils fournissent des distributions de probabilités pour leurs sorties, plus ou moins précises selon la complexité du modèle. Les modèles AQUASIM, AQUATOX et QUAL 2EU disposent d'outils intégrés d'analyse de sensibilité aux paramètres ou d'analyse des incertitudes. Le modèle AQUASIM dispose en prime d'un outil d'estimation des paramètres d'entrée.

Les processus d'érosion et la sédimentation des particules sont décrits physiquement dans AQUATOX (pour les MES minérales seulement), DELWAQ, QSIM et PROSE. Les flux calculés dépendent généralement de la vitesse de cisaillement. Dans PROSE la remise en suspension a deux sources : la puissance hydraulique de l'écoulement naturel et la puissance transmise par la navigation. Les modèles SIMCAT, TOMCAT et WQRRS ne simulent pas l'impact des sédiments sur la qualité de l'eau, même de manière simplifiée et ne permettent donc pas de simuler des espèces biogéochimiques fortement affectées aux processus hydro-sédimentaires (comme le PRD). WQRRS (US Army Corps of Engineers, 1978) simule des termes de disparition (sédimentation) des espèces particulaires, dont la vitesse dépend de la taille des particules et de la température de l'eau. Lorsque la qualité des sédiments du fond est simulée, ceux-ci peuvent être représentés par une seule couche, comme dans PROSE, ou discrétisés, comme dans AQUATOX (qui permet de simuler jusqu'à 10 couches de sédiments). Les modèles ISIS et RIVERSTRAHLER distinguent deux couches de sédiments : la couche de vase fluide, ou non consolidée, qui repose sur une couche plus dense de sédiments consolidés. La discrétisation verticale de la couche sédimentaire permet de simuler les processus anoxiques, les processus d'enfouissement de la matière organique dans les couches profondes et/ou de compaction des vases. Certains modèles ne simulant pas explicitement la qualité des sédiments calculent un terme de demande benthique en oxygène dissous (CE-QUAL, DESERT, QSIM, QUASAR), et pour certains, des flux de PRD et NH_4^+ à l'interface eau-sédiments, constants ou dépendants de cette demande benthique. Dans la Table 2.1, les complexités de ces différents modèles en termes de représentation du modèle benthique sont réparties en 4 classes :

- 0 = pas de représentation du compartiment benthique,
- 1 = prise en compte de l'effet du compartiment benthique par le calcul de flux de demande benthique en O_2, et parfois de relargage en NH_4^+ et PRD, généralement avec des cinétiques d'ordre 1,
- 2 = simulation explicite des différents processus biogéochimiques dans un compartiment sédimentaire,
- 3 = simulation explicite des processus biogéochimiques dans plusieurs couches de sédiments — cette représentation multi-couches du compartiment benthique permet notamment de simuler des gradients de concentration au sein du compartiment.

Les processus biogéochimiques peuvent être simulées avec plus ou moins de précision. Les complexités des différents modèles en termes de simulation de la qualité de la colonne d'eau sont réparties en 4 classes :

- 1 = très simples, simulant un nombre très réduit de variables (O_2, DBO, NH_4^+) avec des

cinétiques d'ordre 1,
- 2 = simples, simulant un plus grand nombre de variables, généralement avec des cinétiques d'ordre 1,
- 3 = complexes, simulant les différents processus biogéochimiques affectant les dynamiques des variables modélisées, mais sans prendre en compte les biomasses des micro-organismes (hors plancton) impliqués dans ces processus,
- 4 = complexes et espèces-centrés, simulant les différents processus biogéochimiques affectant les dynamiques des variables modélisées, en prenant en compte les biomasses des micro-organismes impliqués dans ces processus.

Les modèles SIMCAT (Warn, 2010) et TOMCAT (Bowden and Brown, 1984) sont simplifiés à l'extrême. Ils ne simulent que la ré-aération, fonction de la température, le transport advectif d'oxygène dissous, de DBO, et de NH_4^+ ainsi que des processus de dégradation, représentés par des cinétiques du 1er ordre. Ces modèles utilisent une approche stochastique et nécessitent très peu de données d'entrée. SIMCAT produit des valeurs moyennes ainsi que les centiles 90 et 95 des variables de sortie ; TOMCAT fournit des distributions saisonnières des sorties. Ces modèles disposent d'outils d'auto-calibration et de calcul de normes de qualité/quantité des rejets à fixer pour atteindre des objectifs de qualité fixés par l'utilisateur. Ils peuvent être employés pour estimer l'impact de stratégies de gestion sur le milieu vis-à-vis d'éléments biogéochimiques peu influencés par les processus sédimentaires.

Les biomasses bactériennes ne sont généralement pas explicitement représentées. La consommation hétérotrophe d'oxygène lors des processus d'hydrolyse et de minéralisation de la matière organique est généralement directement calculée *via* un terme de DBO (DESERT, ISIS, MIKE 11, QSIM, QUAL 2EU, QUASAR, SIMCAT, TOMCAT, WASP). Lorsque la matière organique n'est pas explicitement simulée (MIKE 11), la DBO peut alors être assimilée à de la matière organique et est séparée en DBO particulaire, pouvant sédimenter et induire de la demande benthique en oxygène, et en DBO dissoute.

Le cycle du phosphore peut être représenté de manière plus ou moins simplifiée. Le prélèvement par le phytoplancton et la minéralisation de la matière organique sont généralement pris en compte. L'adsorption, lorsqu'elle est simulée (AQUATOX, CE-QUAL, DELWAQ, MIKE 11, ProSe, riverstrahler), peut être représentée par une équation d'équilibre ou par des cinétiques, fonction des particules présentes dans le milieu, de la température, de la concentration en oxygène dissous, *etc*. Dans les modèles ne prenant pas en compte le phosphore inorganique particulaire (PIP), comme CE-QUAL (Wells, 2000; Cole and Wells, 2003), l'adsorption correspond à un terme de disparition du phosphore réactif dissous (PRD) de la colonne d'eau.

Dans de nombreux modèles (AQUATOX, CE-QUAL, DELWAQ, ISIS), le nitrite, facteur important de qualité de l'eau, notamment dans les milieux urbanisés (cf. chapitre 5, p. 97), n'est pas explicitement simulé et est intégré avec le nitrate dans une variable représentant l'azote inorganique oxydé. La nitrification, lorsqu'elle est simulée est souvent représentée par une cinétique d'oxydation de l'ammonium en nitrite et du nitrite en nitrate, ou directement de l'ammonium en nitrate.

Dans les modèles présentés ici, la matière organique, quand elle est explicitement simulée, est généralement décrite avec une stoechiométrie C :N :P constante, identique pour les différents fractions. Les modèles AQUATOX, DELWAQ et WASP permettent d'attribuer des stoechiométries C :N :P différentes aux différentes fractions de matière organique, la consommation de la matière organique détritique et le prélèvement par les espèces vivantes étant contrebalancés par des processus de recyclage des nutriments ou d'excrétion.

Certains modèles simulent de manière très précise le cycle du carbone depuis sa production jusqu'aux transferts le long de la chaîne trophique. DELWAQ (Smits et al., 1997) est particulièrement adapté pour la simulation des dynamiques algales. Deux représentations du phytoplancton

sont disponibles. La première, utilisant des fonctions de limitation de type Monod, est similaire aux schémas conceptuels utilisés dans les autres modèles. La deuxième représentation permet de définir pour chaque groupe de phytoplancton simulé plusieurs espèces, adaptées à des environnements différents (riches en nutriments, *i.e.* limités par la lumière, limités en azote ou limités en phosphore par exemple). À chaque pas de temps, un calcul de la répartition optimale des différentes espèces phytoplanctoniques est réalisé en fonction des besoins de chaque espèce en chacune des ressources, ce qui permet de représenter la concurrence entre les différentes espèces. AQUATOX (Park et al., 2008; Park and Clough, 2012) permet, quant à lui, de simuler des chaînes trophiques, du phytoplancton aux macrophytes, insectes aquatiques et poissons. Une représentation espèce-centrée des processus, comme dans PROSE (Even, 1995; Even et al., 1998, 2007b; Flipo et al., 2004, 2007c) et RIVERSTRAHLER (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995, 2002), permet d'estimer les biomasses de micro-organismes hétérotrophes ou nitrifiants. Les flux d'hydrolyse et de minéralisation de la matière organique, ainsi que les flux de nitrification sont alors calculés en fonction de ces biomasses. Ce type de représentation nécessite un plus grand nombre de données d'entrée, notamment les biomasses des différents types de micro-organismes, généralement non mesurées ; le modèle ne peut donc être utilisé que dans des milieux très bien documentés.

Selon leur structure et leur complexité, les modèles peuvent être appliqués à différents cas d'étude. Le modèle AQUASIM (Reichert, 1994, 1998) dispose d'une structure très souple, dans laquelle le milieu est découpé en compartiments (réacteur mélangé, réacteur avec biofilm ou section de rivière), pouvant être liés par des liens d'advection ou de diffusion, L'utilisateur peut ajouter autant de processus que souhaité, décrits par des lois de transformation ou par des équations d'équilibre entre espèce. Cette description laisse une grande liberté à l'utilisateur. C'est pourquoi ce modèle est appliqué à des cas très variés, allant de petits dispositifs expérimentaux (Montràs et al., 2008; Wang et al., 2009a; Mburu et al., 2012) à des portions de rivière (Haag, 2006). Les modèles AQUATOX, CE-QUAL et DELWAQ permettent de simuler des milieux fortement stratifiés et sont donc largement appliqués à la simulation de réservoirs (van der Molen et al., 1994; Park et al., 2008; Khu and Werner, 2003). WASP, dont les forçages hydrodynamiques peuvent être fournis à une, deux ou trois dimensions, est largement utilisé, soit pour la simulation de milieux stratifiés comme les lacs ou réservoirs (Tufford and Mc Kellar, 1999; Stansbury and Admiraal, 2004; Park et al., 2013), soit pour la simulation de la qualité de l'eau en rivière (Pickett, 1997; Caruso, 2004).

Dans le cadre du PIREN Seine, les modèles ont été développés en se basant sur l'étude fine des processus du milieu. Le modèle biogéochimique RIVE, utilisé dans PROSE et RIVERSTRAHLER, a été élaboré dans le but de s'affranchir au maximum de l'étape de calage des modèles. RIVE a en effet été fondé sur la connaissance de nombreux processus chimiques et biologiques et le recours à l'expérimentation pour déterminer les cinétiques des processus majeurs est au cœur de son élaboration (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995; Poulin et al., 1998; Flipo et al., 2004, 2007c). Le caractère espèce-centré de RIVE permet, lorsque le modèle est validé, d'estimer les dynamiques des micro-organismes impliqués dans les différents processus biogéochimiques et l'impact des rejets anthropiques sur les communautés présentes dans le milieu. Cette description espèce-centrée des processus est rendue possible grâce à l'étude de ces communautés depuis la fin des années 80 (Servais, 1989; Garnier et al., 1995; Cébron et al., 2005; Raimonet et al., 2013; Cazier et al., 2014).

TABLE 2.1 – Description des modèles de qualité de l'eau en rivière

Modèle	Hydro.	Transp.	Temp.	Qualité de l'eau				Qualité des sédiments				sources
				1	2	3	4	0	1	2	3	
AQUASIM	M	A, D	sim.				✓				✓	Reichert (1994, 1995)
AQUATOX	×	×	sim.			✓					✓	Park et al. (2008); Park and Clough (2012)
CE-QUAL	M	A, D	sim.			✓			✓			Wells (2000); Cole and Wells (2003)
DELWAQ	×	A, D	sim.			✓				✓		Smits et al. (1997)
DESERT	M	A, D	×		✓			✓				Ivanov et al. (1996); DeMarchi et al. (1999)
ISIS	M	A, D	sim.			✓					✓	Wallingford (1996)
MIKE 11	M	A, D	sim.			✓					✓	Crabtree et al. (1994); DHI (2007, 2009)
PROSE	M	A, D	×				✓			✓		Even (1995); Even et al. (1998, 2007b); Flipo et al. (2004, 2007c)
QSIM	M	A, D	sim.			✓			✓			Kirchesch and Schöl (1999); Schöl et al. (2002, 1999)
QUAL 2EU	C	A, D	sim.			✓			✓			Brown and Barnwell (1987); Barnwell et al. (1987); Brown (1987)
QUASAR	C	A, D	sim.		✓			✓				Whitehead et al. (1981b,a, 1997)
RIVERSTRAHLER	C	A	×				✓				✓	Billen et al. (1994); Garnier et al. (1995, 2002)
SIMCAT	C	A	×	✓				✓				Warn (2010)
TOMCAT	C	A	sim	✓				✓				Bowden and Brown (1984)
WASP	×	A, D	sim			✓			✓			Ambrose et al. (1988); Wool et al. (2001); Ambrose Jr. et al. (2006); Ambrose Jr. and Wool (2009)
WQRRS	M	A, D	sim		✓			✓				(US Army Corps of Engineers, 1978)

Hydro.=hydrodynamique, M=mécaniste, C=conceptuelle, ×=non calculée
Transp.=transport, A=advection, D=dispersion, ×=non calculé
Temp.=température, sim.=calculée par simulation, ×=non calculée (forçage)
complexité en termes de simulation de la colonne d'eau : 1=très simple, 2=simple, 3=complexe, sans représentation des micro-organismes (hors plancton), 4=complexe, espèces-centré
complexité en termes de simulation du compartiment benthique : 0=non simulé, 1=simple, 2=complexe, mono-couche, 3=complexe, multi-couches

TABLE 2.2 – Points positifs et négatifs des différents modèles hydro-biogéochimiques existants. MO = matière organique.

Modèle	Atouts	Défauts
AQUASIM	Ajout simple de nouveaux compartiments, processus dynamiques ou équilibres, outils d'estimation automatique des paramètres, d'analyse de sensibilité et d'analyse des incertitudes intégrés	Dans le cas de la simulation de nombreux processus, espèces-centrés, dans un milieu soumis à de nombreux rejets, nécessite de nombreuses données d'entrée
AQUATOX	Ratio C :N :P différent pour chaque fraction de MO, possibilité de simuler des milieux stratifiés (eau et sédiments), outils d'analyse de sensiblité aux paramètres et des incertitudes intégrés	Nitrite et nitrate ne constituent qu'une seule variable, pas de simulation explicite des biomasses hétérotrophes et nitrifiantes, demande de nombreux flux de forçage pour la simulation de grandes rivières
CE-QUAL	Possibilité de simuler des milieux stratifiés (colonne d'eau)	Simulation simplifiée des échanges eau-sédiments, nitrite et nitrate ne constituent qu'une seule variable
DELWAQ	Simulation de la compétition entre espèces algales, ratio C :N :P différent pour chaque fraction de MO, ratio C :chl *a* variable	Nitrite et nitrate ne constituent qu'une seule variable, biomasses hétérotrophes et nitrifiantes non explicitées
DESERT	Possibilité de simuler de grands réseaux hydrographiques sous forme d'arbres binaires	Pas de simulation explicite de la MO, du nitrite, des biomasses de producteurs primaires, hétérotrophes et nitrifiantes, impossibilité de simuler des diffluences
ISIS	Modèle bi-couches de sédiments	Nitrite et nitrate ne constituent qu'une seule variable, biomasses hétérotrophe et nitrifiante non explicitées
MIKE 11	Modèle multi-couches de sédiments	Nitrite et nitrate ne constituent qu'une seule variable, biomasses hétérotrophe et nitrifiante non explicitées
PROSE	Simulation de l'érosion liée à la navigation, biomasses hétérotrophe et nitrifiante explicitées	Ratio C :N :P constant pour toutes les espèces, nécessite de nombreuses données d'entrée

TABLE 2.3 – Points positifs et négatifs des différents modèles hydro-biogéochimiques existants - suite. MO = matière organique.

Modèle	Atouts	Défauts
QSIM	Simulation raffinée du phytoplancton *via* l'implémentation des espèces de zooplancton et filtreurs benthiques	Impact des sédiments sur les concentrations en azote et phosphore inorganique de la colonne d'eau non pris en compte, biomasse hétérotrophe non explicitée
QUAL 2EU	Outils d'analyse de sensibilité et d'analyse des incertitudes, simulation de Monte-Carlo, plusieurs options de simulation de la ré-aeration et de l'impact de l'irradiance sur la croissance phytoplanctonique, forçages et paramètres de transformation définis pour chacun des biefs	Simulation de 25 biefs et/ou 250 mailles de calcul au maximum, pas de simulation explicite des biomasses hétérotrophes et nitrifiantes, impact des sédiments simplifié
QUASAR	Option stochastique : simulation de Monte-Carlo	Pas de simulation du nitrite, ni des biomasses de producteurs primaires, hétérotrophes et nitrifiantes, demande benthique en O_2 fixe, pas d'impact des sédiments sur les concentrations en nutriments
RIVERSTRAHLER	Possibilité d'application à très grandes échelles spatio-temporelles, biomasses hétérotrophe et nitrifiante explicitées	Ratio C :N :P constant pour toutes les espèces, nécessite de nombreuses données d'entrée, dont les forçages anthropiques liés à l'occupation du sol à l'échelle du bassin
SIMCAT	Rapidité, permet de simuler un grand nombre de biefs	Processus simplifiés à l'extrême, ne permet pas de simulation dynamique, impact des sédiments sur la qualité non prise en compte, ré-aeration indépendante de la vitesse de l'écoulement
TOMCAT	Rapidité, permet de simuler un grand nombre de biefs	Processus simplifiés à l'extrême, ne permet pas de simulation dynamique, impact des sédiments sur la qualité non prise en compte, ré-aeration indépendante de la vitesse de l'écoulement
WASP	Ratio C :N :P différent pour chaque espèce	Représentation simplifiée de l'impact des sédiments
WQRRS	Simulation de plusieurs classes de sédiments dans la colonne d'eau	Impact des sédiments du fond non simulé

2.2 Développements apportés au modèle PROSE

2.2.1 Brève description des concepts de PROSE

Le modèle PROSE (Even, 1995; Even et al., 1998, 2004, 2007a; Flipo et al., 2004) permet de simuler la réponse hydro-biogéochimique d'un système aquatique soumis à différentes pressions anthropiques, notamment en régime transitoire. Il est constitué de trois modules (Fig. 2.1) : un module hydrodynamique, un module de transport et un module biogéochimique, basé sur le modèle RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995). Grâce à son module hydrodynamique, PROSE permet de représenter finement le réseau hydrographique, et notamment les diffluences et confluences, et de calculer la qualité de l'eau à divers pas de temps. Le code est écrit en C-ANSI, basé sur des structures particulièrement adaptées au schéma espèces-centré qui le caractérise.

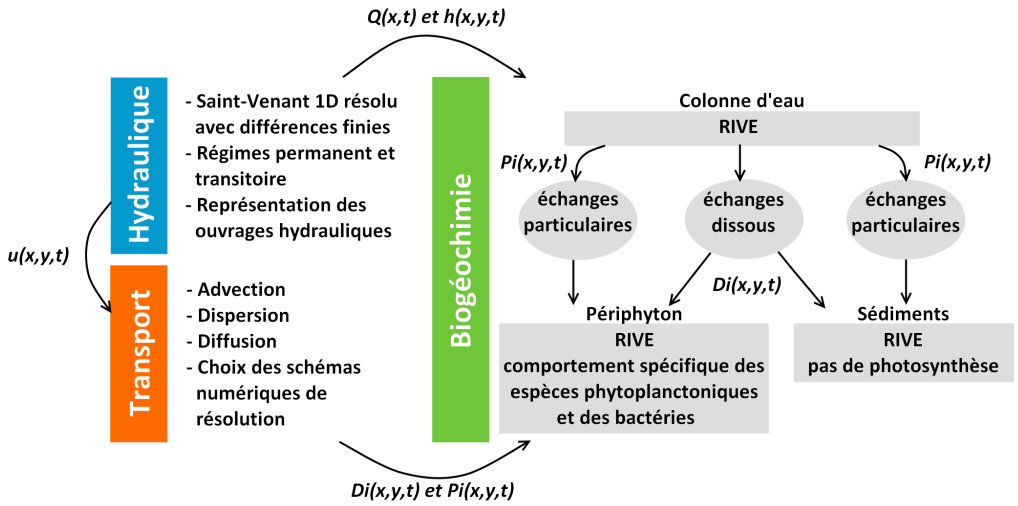


FIGURE 2.1 – Structure du modèle PROSE. $u(x,y,t)$, $h(x,y,t)$, $P_i(x,y,t)$ et $D_i(x,y,t)$ correspondent à la vitesse d'écoulement, à la hauteur d'eau et aux flux d'espèces particulaires et dissoutes au point (x,y) à l'instant t. $Q(x,t)$ est le débit à la section d'abscisse x et au temps t.

Le module biogéochimique permet de simuler les processus liés aux cycles du carbone, des nutriments associés et de l'oxygène dissous (Fig. 2.2) dans les différents compartiments de la rivière (colonne d'eau, sédiments ou périphyton) ainsi que les échanges dissous et particulaires entre ces compartiments (Flipo et al., 2004). Les espèces vivantes impliquées dans les différents cycles biogéochimiques, comme le phytoplancton, les bactéries hétérotrophes, ou encore les micro-organismes nitrifiants, sont explicitement représentées. La matière organique détritique est répartie en six fractions : trois fractions dissoutes (MOD) et trois fractions particulaires (MOP). Pour chacun de ces deux types de matière organique détritique (MOD et MOP) sont représentées une fraction réfractaire (non biodégradable), une fraction modérément biodégradable et une fraction fortement biodégradable, définies par leurs taux de dégradation.

Le module C-RIVE, cœur biogéochimique de PROSE, a été extrait et structuré de manière être utilisable de manière indépendante et pour faciliter l'ajout de nouvelles espèces et de nouveaux concepts (Vilmin et al., 2012). Ce module peut ainsi notamment être employé en *stand-alone* pour la simulation de manipulations en laboratoire (cf. chap. 5, p. 97).

Les différents processus simulés sont décrits de façon exhaustive en annexe (annexe A, p. 215). Seuls les développements effectués dans le cadre de cette thèse sont décrits dans la présente section.

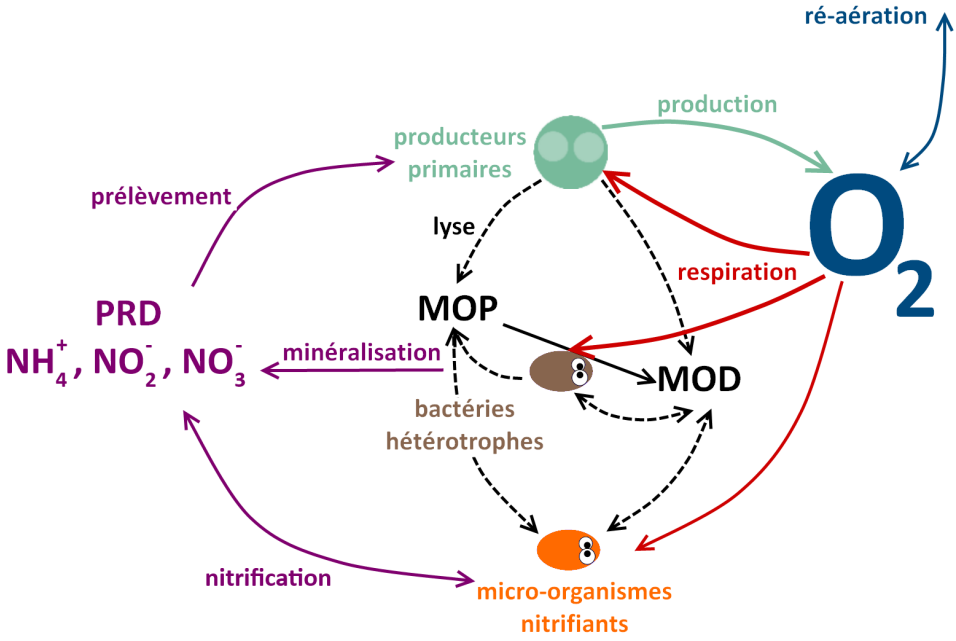


FIGURE 2.2 – Schéma conceptuel simplifié de RIVE

2.2.2 Description de l'érosion

Le schéma de transport sédimentaire a été reformulé. La différence avec la version initiale de PROSE demeure dans le fait de fixer une valeur constante de η. Dans la version initiale, la fraction de la puissance de l'écoulement utilisée pour la remise en suspension dépendait de la pente d'énergie de l'écoulement ($\eta_{ini} = \sqrt{J}\eta$, Even et al. (2000)) . Cette nouvelle formulation est en accord avec les modèles d'érosion que l'on peut rencontrer dans la littérature, pour lesquels l'érosion est calculée grâce à des paramètres d'érodabilité constants, comme la fraction de la puissance hydraulique de l'écoulement utilisée pour la remise en suspension (Flanagan and Livingston, 1995; Hunt and Wu, 2004; Hairsine and Rose, 1992; Beuselinck et al., 2002). Cette formulation permet de bien simuler les concentrations en MES sur la totalité de l'axe Paris-Poses et pour des conditions hydrologiques contrastées (cf. chapitre 3, p. 63) et améliore la simulation de la variabilité des concentrations en MES dans la colonne d'eau. Les hypothèses émises quant à la représentation de la navigation et à la représentation en classes de particules sont discutées plus loin, au chapitre 3 (p. 63).

Le flux total d'érosion des espèces particulaires au niveau d'une section de rivière dépend de la puissance hydraulique de l'écoulement et de la puissance transmise par la navigation (Martin, 2001). Le calcul de la capacité érosive de l'écoulement est basé sur la théorie de la capacité de transport (Bagnold, 1966; Celik and Rodi, 1991; Yang, 1996; Prosser and Rustomji, 2000; Tayfur, 2002). Dans le modèle PROSE, une fraction (η) de la puissance hydraulique totale de l'écoulement par unité de volume (P_{ecoul} [$ML^{-1}T^{-3}$]) est utilisée pour maintenir les particules en suspension dans la colonne d'eau. Sans cela, les particules tombent sur le lit de la rivière sous l'effet de la gravité. L'hypothèse principale émise pour le calcul du flux d'érosion total est que les particules sont à l'équilibre, ce qui peut s'écrire :

$$\eta P_{ecoul} = P_{sed} \tag{2.1}$$

P_{ecoul} est la somme de la puissance hydraulique de l'écoulement naturel (P_{hyd} [$ML^{-1}T^{-3}$]) et

de la puissance induite par les activités anthropiques (P_{anthro} [$ML^{-1}T^{-3}$]), c'est-à-dire la puissance dissipée par la navigation.

P_{sed} [$ML^{-1}T^{-3}$] est la puissance totale dissipée par la sédimentation de toutes les espèces particulaires :

$$P_{sed} = \sum_i \left(1 - \frac{\rho_{eau}}{\rho_i}\right) C_i V_{sed,i}\, g \tag{2.2}$$

où ρ_i et ρ_{eau} sont les masses volumiques de l'espèce particulaire de type i et de l'eau respectivement, C_i est la concentration en espèce i dans la colonne d'eau, $V_{sed,i}$ est la vitesse de sédimentation de l'espèce particulaire de type i et g est l'accélération de la gravité. La puissance de l'écoulement naturel s'écrit $P_{hyd} = \rho_{eau} g J U$, où J est la pente d'énergie [LL^{-1}] et U est la vitesse moyenne de l'écoulement [LT^{-1}]. L'équation 2.1 peut donc s'écrire :

$$\eta\ (\rho_{eau} g J U + P_{anthro}) = \sum_i \left(1 - \frac{\rho_{eau}}{\rho_i}\right) C_i V_{sed,i}\, g \tag{2.3}$$

Le flux d'érosion de chaque type i de particule ($\Phi_{ero,i}$ [$ML^{-2}T^{-1}$]) est considéré comme proportionnel au flux d'érosion total (Φ_{ero} [$ML^{-2}T^{-1}$]), avec un poids χ_i. χ_i est la fraction massique de particules de type i dans la couche sédimentaire. L'hypothèse d'équilibre pour les particules de type i conduit à $\Phi_{ero,i} = C_i V_{sed,i}$. Le flux total d'érosion s'exprime donc :

$$\Phi_{ero} = \zeta(\eta \rho_{eau} J U + P_{navig}) \tag{2.4}$$

où $\zeta = \frac{1}{\sum_i \chi_i \frac{\rho_i - \rho_{eau}}{\rho_i}}$ et $P_{navig} = \eta \frac{P_{anthro}}{g}$. η et P_{navig} sont deux paramètres constants fixés par l'utilisateur.

2.2.3 Formalisme d'adsorption

Les processus d'adsorption du PRD ont été introduits dans le modèle. Le PRD peut être adsorbé sur les MES minérales pour constituer du PIP. Dans ce cas, il ne peut plus être prélevé pour les besoins de croissance des organismes vivants. L'adsorption est représentée avec une loi de Langmuir, qui décrit l'équilibre entre les concentrations de PRD, PIP et MES minérales, amortie par un coefficient numérique K_{dt} pour éviter les oscillations des concentrations simulées en PRD dans le milieu.

La concentrations potentielle de PIP est calculée à partir des concentrations en MES minérales et en PRD à l'instant t :

$$[PIP_{\text{pot}}](t) = [MES_{min}](t)\ P_{\text{ac}}\ \frac{[PRD](t)}{[PRD](t) + K_{\text{ps}}} \tag{2.5}$$

P_{ac} et K_{ps} sont des paramètres définis par l'utilisateur.

La différence $\delta_{PIP} = [PIP_{\text{pot}}](t) - [PIP](t)$ est ensuite calculée.

- Si $\delta_{PIP} > 0$:
  - si $\delta_{PIP} > [PO_4^{3-}](t)$, $\delta'_{PIP} = PO_4^{3-}(t)$,
  - si $\delta_{PIP} < [PO_4^{3-}](t)$, $\delta'_{PIP} = \delta_{PIP}$.
- Si $\delta_{PIP} < 0$, il y a désorption : $\delta'_{PIP} = \delta_{PIP}$.

Dans les deux cas, la concentration en PRD à l'instant $t + dt$ vaut :

$$[PPRD](t + dt) = [PRD](t) - \delta'_{PIP} \cdot \frac{dt}{dt + K_{dt}} \tag{2.6}$$

2.2.4 Processus de biodégradation avec création de métabolites

De nombreuses espèces polluantes, comme les pesticides et les alkylphénols, font partie de chaînes de dégradation. Ce principe de filiation a été intégré au modèle PROSE. Il est possible de représenter les dégradations d'espèces donnant jour à plusieurs espèces filles ou encore des cycles de réactions.

Afin de représenter ces relations de filiation entre espèces, plusieurs structures du modèle ont été modifiées ou ajoutées. De nouveaux attributs ont été ajoutés aux sous-espèces biogéochimiques et une structure a été ajoutée pour les réactions filiées.

La dégradation des espèces est représentée par une cinétique d'ordre un. Le contrôle par une espèce extérieure permet par exemple de traduire l'effet des conditions oxiques sur les réactions de biodégradation des espèces biogéochimiques. La concentration d'une espèce faisant partie d'une chaîne de dégradation dépend donc des vitesses de dégradation de ses espèces précurseuses, ou mères, ainsi que de ses propres vitesses de dégradation en métabolites, ou espèces filles :

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \sum_i \delta_i K_{\mathrm{d,mere}_i} C_{\mathrm{mere}_i} - \sum_j \delta_j K_{\mathrm{d,fille}_j} C_{\mathrm{esp}} \tag{2.7}$$

C et C_{mere_i} sont respectivement les concentrations de l'espèce filiée et de sa $i^{\text{ème}}$ espèce mère ; $K_{\mathrm{d,mere}_i}$ et $K_{\mathrm{d,fille}_j}$ correspondent aux cinétiques de réaction de la $i^{\text{ème}}$ espèce mère vers l'espèce filiée et de l'espèce filiée vers sa $j^{\text{ème}}$ espèce fille. δ_i et δ_j valent 0 ou 1, en fonction des conditions de contrôle par une espèce biogéochimique extérieure fixées par l'utilisateur.

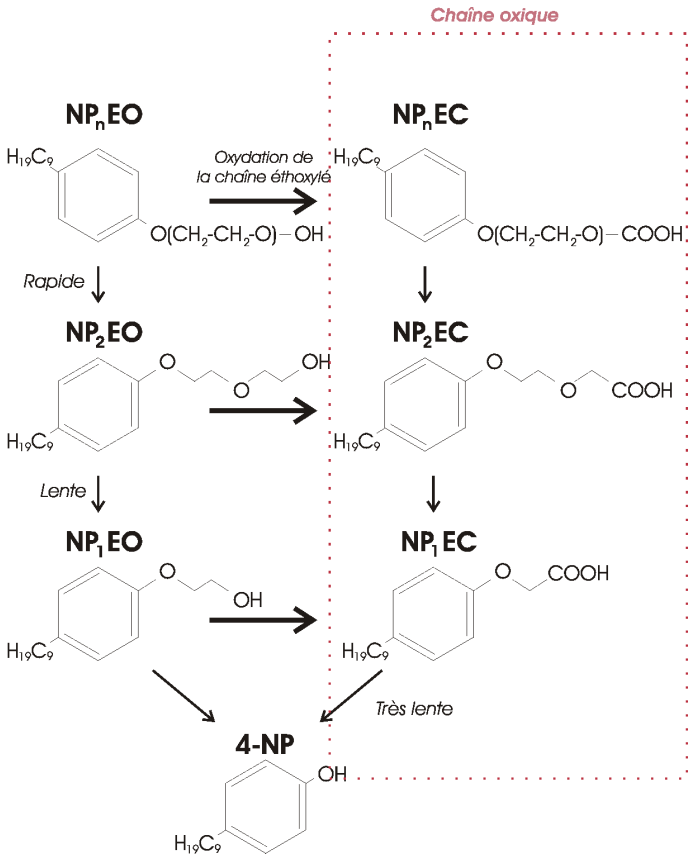


FIGURE 2.3 – Schéma de dégradation des nonylphénols éthoxylés (d'après Cladière et al. (2013))

Ces développements permettent de simuler les dynamiques de nouvelles espèces dans le milieu, notamment de polluants émergents. Ce formalisme a déjà été appliqué dans le cadre de la

thèse de Mathieu Cladière au cas des alkylphénols en Seine (Cladière et al., 2013, 2014b,a). La dégradation de composés couramment utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés tensio-actives, les nonylphénols éthoxylés à longue chaîne (NP_nEO), aboutit à la production de 4-nonylphénol (4-NP) (Fig. 2.3). Le 4-NP est un perturbateur endocrinien, reconnu comme substance dangereuse prioritaire dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (Parliament Council of the European Union, 2000).

Le modèle PROSE a permis de déterminer les cinétiques de disparition des trois derniers composés de la chaîne de dégradation des nonylphénols éthoxylés (NP_1EO, NP_1EC et 4-NP). Les paramètres déterminés pour une campagne de suivi de masse d'eau en septembre 2011 (Cladière et al., 2014b) ont été utilisés pour simuler la dynamique des alkylphénols pour l'année 2011 entre Bougival et Meulan et pour réaliser des scénarios prospectifs (Cladière et al., 2014a), qui montrent qu'une évolution des filières de traitement en STEP devrait être envisagée à l'horizon 2050.

2.3 Construction d'une simulation PROSE

2.3.1 Discrétisation spatiale et temporelle

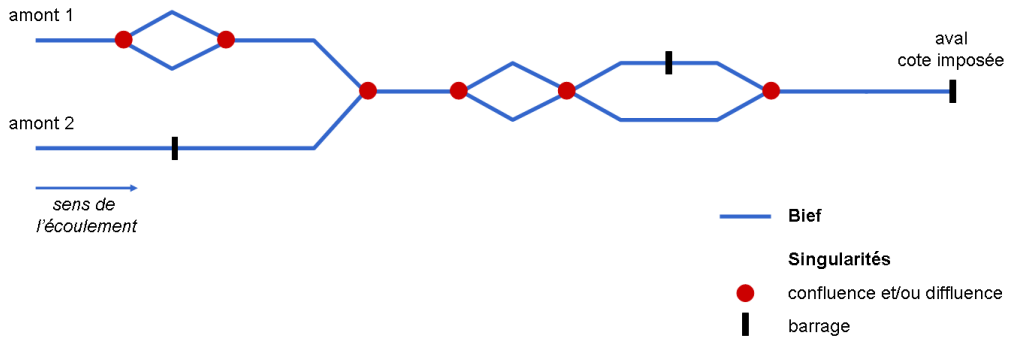


FIGURE 2.4 – Élements de description du réseau hydrographique dans PROSE

Le réseau hydrographique est représenté par une succession de singularités reliées par des biefs (Fig. 2.4). Les singularités comprennent les sections amont du réseau ainsi que les points de confluence ou de diffluence et les ouvrages hydrauliques. Le réseau hydrographique simulé de la Seine est discrétisé en 85 biefs, délimités par 62 singularités. Les biefs sont découpés en mailles de calcul. Le réseau simulé est constitué de 874 mailles (619 pour la Seine et 255 pour la Marne), dont les longueurs varient entre 25 et 500 m. La géométrie de chaque maille est décrite par la géométrie d'un profil en travers et la longueur de maille. 13 ouvrages hydrauliques, dont 3 sur la Marne, sont représentés par des cotes imposées ou des lois de déversement en surverse ou en sousverse (Lencastre, 1966), décrites plus en détail à l'annexe A (p. 215). 24 îles, dont une sur la Marne sont décrites par la succession d'une diffluence et d'une confluence. La condition limite aval, à Poses, est décrite par une cote imposée à la retenue normale.

Le pas de temps de calcul est 15 minutes.

2.3.2 Description des conditions limite amont et des apports latéraux

La bonne définition des concentrations amont du modèle est primordiale, celles-ci pouvant avoir un impact sur les concentrations simulées tout au long du linéaire (Polus et al., 2011).

Les concentrations de certaines variables biogéochimiques (phytoplancton, bactéries hétérotrophes et nitrifiantes, matière organique détritique, MES minérales, PIP) de PROSE, n'étant pas accessibles par la mesure, sont déterminées à partir des données disponibles grâce à des relations de corrélation déterminées lors d'études antérieures (Servais et al., 1987, 1998; Tusseau-Vuillemin et al., 2002; Servais and Billen, 2009). Les différentes relations de corrélation employées sont détaillées à l'annexe B (p. 233). Ces opérations sont réalisées en pré-traitement de la simulation.

Les différentes formes de matière organique détritique ainsi que les concentrations en biomasses bactériennes sont déterminées avec des relations de corrélation avec les concentrations en COT ou la DBO5 pour les conditions limite amont et les affluents. En rivière, 80 % du COT sont attribués à la fraction de matière organique dissoute ; les 20 % restants constituent la matière organique particulaire. Cette répartition est cohérente avec les résultats des campagnes de mesure du PIREN Seine effectuées entre 2010 et 2011 à Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine et Poissy (communication personnelle Josette Garnier, cf. Vilmin et al. (2014)). Pour ces deux fractions de matière organique, 70 % sont considérés comme réfractaires (Servais et al., 1998) ; les 30 % restants sont répartis entre les fractions modérément et fortement biodégradables. La concentration en biomasse phytoplanctonique totale est déterminée à partir des concentrations mesurées en chl *a*, en utilisant un ratio C :chla *a* de 0.035 mgC·μgchl *a* (Garnier et al., 1998). 85 % de la biomasse phytoplanctonique amont sont constitués par les macromolécules constitutives des cellules, 10 % constituent les produits de réserve des organismes et le reste constitue les produits de synthèse (cf. description du phytoplancton dans PROSE dans l'annexe A (215). La répartition de la biomasse phytoplanctonique entre les différentes familles d'espèces est discutée au chapitre 6 (p. 123).

Les concentrations dans les rejets anthropiques (STEPs ou DOs) des différentes fractions de matière organique sont déterminées à partir des données de DBO5 et de MES (Tusseau-Vuillemin et al., 2002). La concentration en matière organique dissoute réfractaire dans les rejets est considérée comme constante, égale à 7 mgC·L^{-1}, celle-ci n'étant pas affectée par le traitement des eaux usées. Les concentrations en nitrite, nitrate et oxygène dissous sont considérées comme nulles dans les rejets de DOs. Les concentrations en PRD sont estimées à partir des concentrations en PT ($[PRD] = 0.48\ [PT]$).

Il est par ailleurs important de s'assurer de la cohérence entre les données employées comme conditions limite amont (transmises par le SEDIF) et celles utilisées pour la calibration ou la validation du modèle le long du linéaire étudié. Une comparaison systématique des mesures SIAAP et SEDIF sur la Seine à Choisy-le-Roi et sur l'Oise a été réalisée. Cette comparaison ne peut pas être effectuée sur la Marne en raison de la présence du rejet de Marne Aval entre les stations de mesure SIAAP et SEDIF. Le co-krigeage des données hebdomadaires du SIAAP par les données journalières du SEDIF permet de reconstituer des chroniques journalières amont pertinentes (Polus et al., 2011; Vilmin et al., 2013). Ces nouvelles chroniques journalières sont ainsi cohérentes avec les mesures du SIAAP, utilisées pour l'ajustement et l'évaluation du modèle, tout en tirant parti de la densité des mesures du SEDIF qui nous informent sur la variabilité infra-hebdomadaire des concentrations mesurées. Cette mise en cohérence des données du SEDIF et du SIAAP par co-krigeage nécessite une bonne corrélation entre les deux chroniques mesurées. Elle a pu être réalisée pour les chroniques amont de NO_3^- (la corrélation entre les chroniques SIAAP et SEDIF étant de 0.90 sur la Seine et de 0.63 sur l'Oise pour 2007-2012) et de MES (la corrélation étant de 0.94 sur la Seine et de 0.88 sur l'Oise pour 2007-2012) (Fig. 2.5).

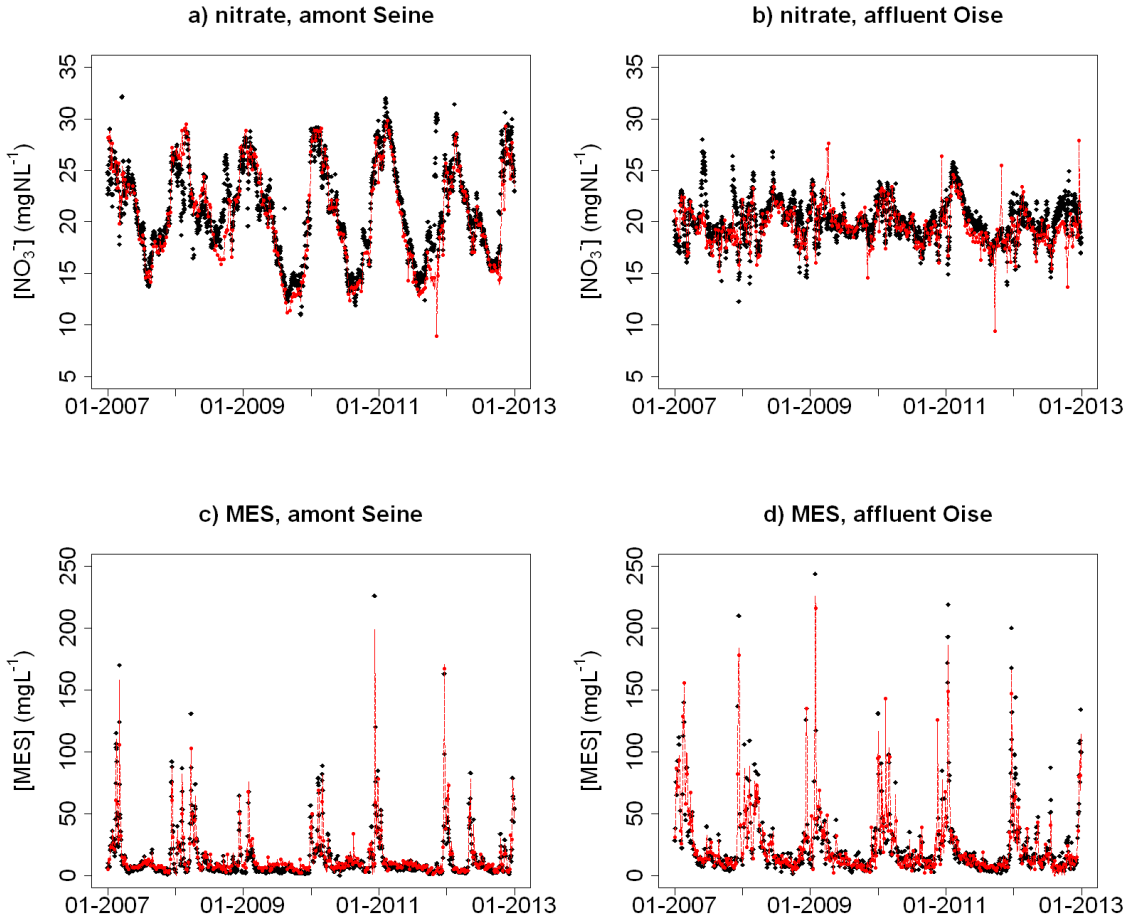


FIGURE 2.5 – Chroniques des concentrations en nitrate et en MES mesurées par le SIAAP (points rouges) et le SEDIF (losanges noirs) à la condition limite amont Seine et dans l'affluent Oise et chroniques obtenues par co-krigeage des données SIAAP par les données SEDIF (pointillés rouges)

2.3.3 Pas de temps de sortie du modèle

Un pas de temps de 12 h est utilisé en sortie de modèle pour la comparaison systématique des résultats aux mesures du SIAAP et du RCS, ainsi que pour le calcul des profils en long des quantiles de concentration dans les chapitres de la partie II (cf. chap. 3, p. 63, chap. 4, p. 79 et chap. 5, p. 97). Un pas de temps de sortie de 15 min est utilisé pour la comparaison des résultats aux mesures haute fréquence disponibles (cf. chap. 4, p. 93 pour le PRD et chap. 6, p. 123 pour la chl *a* et l'O_2), ainsi que pour l'étude de l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation de la qualité de l'eau (cf. chap. 8, p. 171). Les processus physiques et biogéochimiques dans le milieu étant simulés au pas de temps 15 min, le modèle permet de simuler la variabilité liée à ces processus des différentes concentrations à petites échelles de temps. Les forçages du modèle étant renseignés au pas de temps journalier, la variabilité liée aux apports amont ou latéraux fortement transitoires (débits amont ou DOs par exemple) peut quant à elle être sous-estimée.

2.4 Outils de diagnostic

2.4.1 Critères statistiques

Les résultats de simulation sont comparés aux mesures de validation à l'aide de critères statistiques du premier ordre. Soit O la chronique de concentrations observées et S la chronique de concentrations simulées, N le nombre de dates de mesure. Les critères calculés pour la validation du modèle comprennent :

- les valeurs moyennes des concentrations simulées ($\overline{S}$) et observées ($\overline{O}$),
- les écarts-type des concentrations simulées (σ_S) et observées (σ_O),
- la corrélation entre concentrations mesurées et observées : $\rho = \frac{1}{N}\frac{\sum_{i=1}^{N}(S_i-\overline{S})\cdot(O_i-\overline{O})}{\sigma_S\sigma_O}$,
- le biais entre chroniques simulées et observées : $\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\overline{S_i-O_i}$,
- la racine de l'écart quadratique moyen (RMSE) entre concentrations simulées et observées : $\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(S_i-O_i)^2}$.

Les valeurs moyennes et les écart-types des chroniques simulées sont calculés aux dates de mesure uniquement, afin d'être directement comparables aux chroniques de mesure (généralement hebdomadaires). Ces critères sont calculées aux stations de mesure SIAAP et RCS pour toutes les variables étudiées.

2.4.2 Prise en compte du contexte hydrologique

Nous faisons l'hypothèse que la Seine présente un fonctionnement différent pendant les périodes d'étiage et pendant celles de forts débits. Cette hypothèses est cohérente avec les résultats de Meybeck and Moatar (2012), qui montrent que les relations entre les concentrations en rivière et le débit diffèrent entre les conditions de basses eaux et de hautes eaux. Afin de montrer sa pertinence, les différents critères statistiques caractérisant les chroniques observées et simulées sont systématiquement calculés pour la période d'étude complète, pour les périodes de basses eaux seulement, et pour les périodes de hautes eaux seulement. Sont considérées comme périodes de basses eaux celles durant lesquelles le débit à Austerlitz est inférieur au débit médian sur 2007-2012 de 205 $m^3 \cdot s^{-1}$($Q < Q_{50}$, où Q et Q_{50} sont les débits journalier et médian sur la période 2007-2012 à la station de mesure d'Austerlitz). Quand $Q \geq Q_{50}$, on considère être en période de hautes eaux. Au chapitre 7 (p. 151), le bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine est dressé pour ces deux types de conditions hydrologiques.

2.4.3 Analyse variographique et modèle linéaire de co-régionalisation

Les chroniques observées sont généralement disponibles à des pas de temps très variables, pouvant aller de quelques minutes à plusieurs années. La géostatistique constitue un excellent outil pour compléter les analyses statistiques classiques et permet de comparer des chroniques temporelles à différentes échelles temporelles (Polus et al., 2011; de Fouquet, 2012; Flipo, 2013).La comparaison des sorties de modèles à base physique et de mesures *in-situ* est donc affinée par une comparaison des structures temporelles visibles sur les variogrammes simples et croisés des concentrations simulées et observées (Polus et al., 2011). Les variogrammes des chroniques simulées sont calculés aux dates de mesure pour être directement comparables aux variogrammes des chroniques simulées.

Soient $O(t)$ les concentrations observées dans le milieu et $S(t)$ les valeurs simulées au temps t. O et S sont deux variables aléatoires. Le variogramme temporel de la variable O est défini par :

$$\gamma^O(\tau) = \frac{1}{2} \cdot E[(O(t+\tau) - O(t))^2] \tag{2.8}$$

où E est l'espérance mathématique (ou moyenne probabiliste). Les variogrammes temporels calculés sur les chroniques brutes de mesure et de sortie de modèle sont appelés dans la suite du document « variogrammes expérimentaux ».

Le variogramme croisé temporel de O et S est égal à la moitié de la covariance des incréments des deux variables (eq. 2.9). Il permet de visualiser la structure de la corrélation temporelle entre les chroniques O et S.

$$\gamma^{OS}(\tau) = \frac{1}{2} \cdot E[(O(t+\tau) - O(t)) \cdot (S(t+\tau) - S(t))] \tag{2.9}$$

Dans ce travail, les variogrammes expérimentaux bivariables simples et croisés sont ajustés dans le cadre du modèle linéaire de co-régionalisation (Chilès and Delfiner, 1999; de Fouquet et al., 2007, 2011; de Fouquet, 2012; Polus-Lefebvre, 2010; Polus et al., 2011). Ce modèle permet de décrire les variables comme des combinaisons linéaires de processus temporels associés à des structures élémentaires. Il permet de décomposer les signaux observés et simulés en composantes de même « longueur de réponse », ce qui permet d'analyser des écarts entre simulations et observations dans des cas variés de sciences de la Terre (de Fouquet et al., 2012).

Chaque variable peut être décomposée en n composantes temporelles, notées k ($k \in [1,n]$) :

$$\begin{cases} O(t) = \sum_{k=1}^{n} O_k(t) \\ S(t) = \sum_{k=1}^{n} S_k(t) \end{cases} \tag{2.10}$$

$\forall k \neq k'$, $O_k \perp O_{k'}$, $S_k \perp S_{k'}$ et $O_k \perp S_{k'}$. $\perp$ signifie que les différentes composantes ne sont pas temporellement corrélées. Les composantes O_k et S_k étant corrélées, le coefficient de corrélation classique peut être calculé pour chaque structure temporelle k ($\rho_k = \rho(O_k, S_k)$).

Les variogrammes simples et croisés des variables O et S sont des combinaisons linéaires des variogrammes des n composantes :

$$\begin{cases} \gamma_O = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{O_k} \\ \gamma_S = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{S_k} \\ \gamma_{OS} = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{OS_k} \end{cases} \tag{2.11}$$

Pour chaque composante temporelle k, les variogrammes de O (γ_k^O) et S (γ_k^S) ainsi que leur variogramme croisé (γ_k^{OS}) sont proportionnels : $\frac{\gamma_k^S}{\gamma_k^O} = \omega_k^2$ et $\frac{\gamma_k^{OS}}{\gamma_k^O} = \rho_k \omega_k$, (de Fouquet, 2012). Les variogrammes croisés expérimentaux et ajustés ne sont pas présentés dans ce document ; ils sont toutefois utilisés pour calculer la corrélation entre chroniques simulées et observées pour chaque structure temporelle k (cf. démonstration annexe C, p. 237).

Les modèles variographiques utilisés ici sont (Fig. 2.6) :

- l'effet de pépite qui représente la variabilité à des pas de temps inférieurs au pas de temps de mesure et celle liée à l'incertitude sur la mesure ;
- le modèle sphérique pour traduire la variabilité infra-saisonnière liés aux processus décrits par le modèle ;
- le modèle périodique pour traduire la variabilité saisonnière des concentrations dans le milieu.

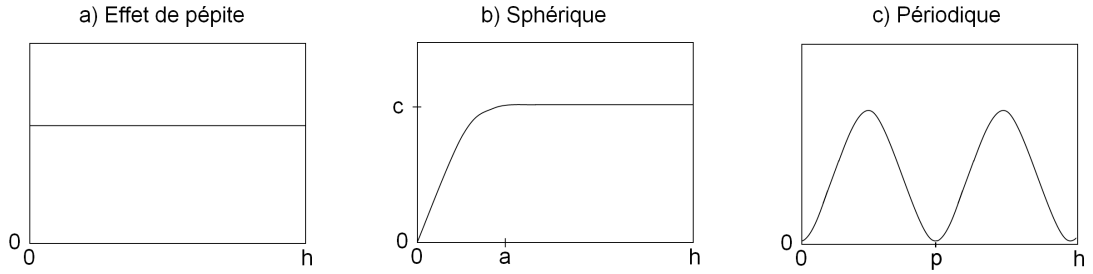


FIGURE 2.6 – Exemples de modèles de variogrammes courants. c : palier, a : portée, p : période.

2.4.4 Stations utilisées pour la validation des résultats

Les sorties de simulation sont systématiquement comparées graphiquement et statistiquement aux mesures aux stations du SIAAP (11 localisations) et du RCS (15 localisations) (Fig. 1.2, p. 32). Les variogrammes expérimentaux avec le modèle linéaire de co-régionalisation ajusté des concentrations simulées sont comparés à ceux des concentrations mesurées à l'ensemble des stations SIAAP et à la station RCS de Poses, où la fréquence de mesure est comparable à celle de l'auto-surveillance du SIAAP. Ceci permet de comparer la variabilité des concentrations observées et simulées à l'aval du domaine étudié, à l'entrée de l'estuaire fluvial. Les données étant beaucoup moins denses au niveau des autres stations de mesure du RCS, la composante de la variabilité à court terme des concentrations ne peut pas être étudiée. L'ensemble de ces résultats se trouve en annexe (annexe D, p. 239).

Dans la partie II (p. 63) du mémoire, les résultats aux stations SIAAP de Suresnes, Bougival, Sartrouville et Poissy et aux stations RCS de Meulan-en-Yvelines et Poses sont présentés. La station de Suresnes est représentative du système en amont du linéaire étudié, à l'amont des principaux rejets de l'agglomération parisienne. La station de Bougival, située sur un bras de Seine non navigable, en amont d'un barrage, permet d'étudier le fonctionnement du système en dehors des bras principaux de Seine, où les débits sont généralement régulés par des ouvrages hydrauliques. Cette station est située à l'aval des principaux DOs et de la STEP Seine Centre. La station de Sartrouville est située à environ 10 km en aval de Bougival, dans une zone à un seul bras. Enfin la station SIAAP de Poissy est située en aval de la confluence Seine-Oise et du rejet de la STEP Seine Aval. Les stations de Meulan-en-Yvelines et de Poses permettent de valider le modèle en aval du linéaire étudié, jusqu'à l'estuaire. Les données de suivi des concentrations en O_2 du SIAAP n'étant pas acquises aux mêmes points de mesures que celles des autres substances, les résultats de simulation de l'O_2 sont comparés aux stations ODES du SIAAP de Suresnes, Bougival, Sartrouville et Méricourt et aux stations RCS de Poissy et Poses. Les chroniques simulées sont comparées graphiquement aux chroniques observées et les statistiques sont données pour les périodes de basses eaux et de hautes eaux. Les variogrammes expérimentaux et modèle linéaire de co-régionalisation ajustés des chroniques de concentrations observées et simulées sont comparés aux 4 stations du SIAAP et à Poses. La fréquence de mesure à la station RCS de Meulan-en-Yvelines (ou de Poissy pour l'O_2) ne permet effectivement pas d'étudier les mêmes composantes temporelles de la variabilité des concentrations.

Les mesures aux stations haute fréquence du réseau CARBOSEINE permettent de valider la simulation du phosphore à des échelles de temps fines (cf. chapitre 4, p. 79) et d'étudier les dynamiques phytoplanctoniques et le métabolisme du système (chapitre 6, p. 123).

Enfin, les profils en long des quantiles de concentration (10 %, 50 % et 90 %) pour la période 2007-2012 sont tracés et comparés aux quantiles de concentration calculés à l'ensemble des 10 stations SIAAP et des 13 stations RCS situées sur la Seine. L'impact de la fréquence de mesure

sur les valeurs des quantiles calculés aux stations et la validité de ces critères sont discutés au chapitre 8 (p. 171).

2.5 Points clé

- PROSE est un modèle distribué qui s'appuie sur des modules d'hydrodynamique et de transport à base physique. Il permet de simuler la réponse d'une rivière à différentes pressions extérieures avec une résolution spatio-temporelle fine. Le caractère espèce-centré de son module biogéochimique (basé sur RIVE, Billen et al. (1994)), permet, outre l'étude de la qualité de l'eau en termes de concentrations de nutriments, d'étudier les dynamiques des micro-organismes influençant ces concentrations.
- Trois évolutions majeures ont été apportées au modèle PROSE : i) les processus d'érosion ont été reformulés, en se basant sur la théorie de la capacité de transport, ii) les processus d'adsorption/désorption du PRD sur les MES minérales ont été intégrés au modèle *via* une loi d'équilibre de Langmuir, et iii) les processus de biodégradation avec formation de métabolites ont été implémentés afin de simuler les dynamiques de polluants émergents, comme les alkylphénols, dans le milieu.
- Le module biogéochimique de PROSE, C-RIVE, a été extrait et peut notamment être utilisé indépendamment pour simuler des expériences en laboratoire.
- Les concentrations simulées sont systématiquement comparées aux concentrations mesurées aux stations de mesure du SIAAP et du RCS, graphiquement et statistiquement. Les critères statistiques des concentrations sont calculés en hautes eaux et en basses eaux, afin de visualiser les différences de fonctionnement biogéochimique en fonction des conditions hydrologiques. Dans le corps du mémoire, les résultats sont présentés aux stations du SIAAP de Suresnes, Bougival, Sartrouville et Poissy (Méricourt pour les résultats d'O_2) et aux stations RCS de Meulan-en-Yvelines (Poissy pour les résultats d'O_2) et de Poses. Ces stations constituent un ensemble représentatif du domaine simulé, permettant d'étudier le fonctionnement du système respectivement en amont des principaux rejets, au niveau des zones à plusieurs bras, en aval des principaux rejets et en amont de l'estuaire fluvial de la Seine.
- Une analyse variographique des concentrations permet de compléter la validation des processus biogéochimiques en comparant la variabilité des concentrations mesurées à celle des concentrations simulées à différentes échelles de temps.

Deuxième partie

Implémentation et ajustement des processus biogéochimiques

Chapitre 3

Processus hydro-sédimentaires

Les MES jouent un rôle majeur dans le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques. Elles contribuent notamment au transport de nutriments, du carbone organique (Meybeck, 1982), mais aussi de pathogènes (Droppo et al., 2009; Pandey et al., 2012) ou de composés métalliques (Bibby and Webster-Brown, 2005). L'impact environnemental du transport de sédiments par les rivières a notamment été souligné par Golterman et al. (1983), Walling (2005) ou encore Bilotta and Brazier (2008). De nombreux processus biogéochimiques, comme l'adsorption du phosphore sur les MES minérales, les processus de pompage benthique ou encore la photosynthèse, sont liés aux concentrations et aux flux de MES dans le milieu. La validation des processus hydro-sédimentaires dans les modèles hydro-biogéochimiques doit donc être réalisée avant d'utiliser le modèle pour l'étude des autres processus biogéochimiques.

Les flux de MES en rivière sont très variables temporellement et spatialement (Meybeck, 1982) et peuvent être largement influencés par les activités humaines (Walling, 2006; Bonachea et al., 2010; Dang et al., 2010; Balthazar et al., 2013). Dans le modèle PROSE, les processus d'érosion et de sédimentation sont simulés simultanément. L'érosion est décrite physiquement, en se basant sur la théorie de la capacité de transport (cf. sous-section 2.2.2 du chap. 2, p. 50). L'effet des activités anthropiques sur les processus hydro-sédimentaires est appréhendé *via* la prise en compte de la remise en suspension par la navigation. Un terme de puissance additionnel permet de prendre en compte l'impact « moyen » de cette source d'érosion. Deux sources d'érosion sont ainsi prises en compte : l'érosion due à la puissance hydraulique de l'écoulement naturel et celle liée à la puissance transmise par la navigation. L'érosion liée à la navigation est prédominante lors des périodes de basses eaux, qui coïncident généralement avec les périodes de plus forte activité biogéochimique. Les deux paramètres d'érosion (pourcentage de la puissance hydraulique totale de l'écoulement utilisé pour la remise en suspension et puissance transmise par la navigation utilisée pour la remise en suspension) sont ajustés grâce à une procédure de calibration et de validation simultanées. L'approche utilisée se fonde sur la distinction entre les fonctionnements du système en basses eaux et en hautes eaux. Cet ajustement permet d'obtenir une bonne estimation des concentrations en MES et de leur variabilité sur la période de 6 ans simulée et sur l'ensemble du linéaire étudié. La bonne représentation des processus hydro-sédimentaires dans le modèle permet d'estimer le taux d'accumulation des particules dans le lit de la Seine et de quantifier la contribution de la navigation à la remise en suspension des particules. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Science of the Total Environment* (Vilmin et al. (2015), cf. annexe E, p. 315).

3.1 Simulation des processus hydro-sédimentaires

Le devenir des MES dans les milieux aquatiques est généralement simulé à l'échelle de bassins versants entiers (Viney and Sivapalan, 1999; Dietrich et al., 1999; Wilkinson et al., 2009, 2014; Theuring et al., 2013). C'est pourquoi les modèles distribués de processus sédimentaires prennent généralement en compte de nombreux processus (dont l'érosion des versants, le dépôt dans les plaines inondables, l'érosion des berges, l'érosion du lit du cours d'eau, *etc.*), ce qui nécessite de nombreux paramètres descriptifs.

Dans ProSe, seul les processus ayant lieu dans le lit de la rivière sont représentés. C'est pourquoi nous ne nous intéressons ici qu'à l'érosion et à la sédimentation au fond de la rivière. L'érosion et la sédimentation des MES sur le lit des cours d'eau peuvent être calculées par des méthodes empiriques, par exemple en utilisant des courbes de tarage, qui permettent d'estimer la concentration en MES en fonction du débit du cours d'eau (Asselman, 2000; Armijos et al., 2013), ou avec des équations physiques (Wicks and Bathurst, 1996; De Roo et al., 1996).

Les modèles de transport sédimentaire à base physique utilisent généralement la théorie de la capacité de transport (Bagnold, 1966; Celik and Rodi, 1991; Yang, 1996; Prosser and Rustomji, 2000; Tayfur, 2002), qui traduit mathématiquement le fait que l'écoulement peut charrier une masse maximale de particules, qui dépend de sa puissance hydraulique. Si cette masse est atteinte, les sédiments ne peuvent plus être érodés. Les modèles à base physique considèrent soit que l'érosion et la sédimentation ont lieu simultanément à chaque instant, soit que seul l'un des deux processus peut avoir lieu à la fois, en fonction de la vitesse de cisaillement au fond de la rivière (Wicks and Bathurst, 1996; De Roo et al., 1996). La formulation simultanée adoptée dans ProSe semble plus appropriée pour les rivières naturelles, dont les profils en travers peuvent être très hétérogènes et peuvent comporter des zones de dépôt et d'érosion. De plus, dans les rivières naviguées, les particules du fond peuvent être remises en suspension lors du passage de bateaux, notamment en période de basses eaux, au cours desquelles la vitesse de cisaillement au fond est plus faible et où la sédimentation prédomine.

Dans ProSe, les flux de sédimentation et d'érosion sont donc calculés simultanément à chaque pas de temps. Les formulations employées sont présentées en détail dans la sous-section 2.2.2 du chapitre 2 (p. 50) et à l'annexe A (p. 215). Deux sources d'érosion sont prises en compte : l'érosion due à la puissance hydraulique de l'écoulement naturel, dont une fraction η est utilisée pour la remise en suspension des particules, et l'érosion liée à la navigation. L'érosion liée à la navigation est paramétrée par P_{navig} [$ML^{-2}T^{-1}$], qui est proportionnelle à la puissance transmise par la navigation utilisée pour la remise en suspension des particules. Les autres sources potentielles de remise en suspension, comme les poissons ou certains organismes benthiques, ne sont pas prises en compte. L'expression utilisée pour le calcul du flux d'érosion total (Φ_{ero} [$ML^{-2}T^{-1}$]) dans une section s'écrit :

$$\Phi_{ero} = \zeta(\eta\rho_{eau}JU + P_{navig}) \tag{3.1}$$

où $\zeta = \frac{1}{\sum_i \chi_i \frac{\rho_i - \rho_{eau}}{\rho_i}}$, χ_i [-] est la fraction massique de l'espèce particulaire i dans la couche sédimentaire, ρ_{eau} et ρ_i [ML^{-3}] sont les masses volumiques de l'eau et de l'espèce particulaire i, J [-] est la pente d'énergie de l'écoulement, U [LT^{-1}] est la vitesse moyenne de l'écoulement au sein de la section.

Dans le modèle, les MES sont classées en différents types de variables biogéochimiques : MES minérales, matière organique particulaire détritique, phytoplancton (diatomées et chlorophycées), bactéries hétérotrophes (petites et grosses), bactéries nitrifiantes (nitrosantes et nitratantes). Chaque variable biogéochimique est caractérisée par sa vitesse de sédimentation, qui reste constante au cours de la simulation. La vitesse de sédimentation des particules est fixée à 1 $m{\cdot}h^{-1}$

(Meybeck et al., 1998b), sauf pour le phytoplancton et les bactéries, pour lesquels les vitesses de sédimentation varient entre 0.0005 $m{\cdot}h^{-1}$ pour les chlorophycées et 0.1 $m{\cdot}h^{-1}$ pour les grosses bactéries hétérotrophes (Garnier et al., 1992, 1995). La fraction minérale des MES est regroupée en une seule fraction. La répartition granulométrique des sédiments déposés sur le fond n'est pas calculée. Les vitesses de sédimentation étant basées sur des moyennes de vitesses de sédimentation observées pour des sédiments *in-situ*, des flux globaux de sédiments transportés par l'écoulement ou accumulés sur le lit du cours d'eau peuvent être estimés.

La puissance dissipée par la navigation, et utilisée pour la remise en suspension des sédiments du fond, est très complexe à déterminer pour des échelles spatio-temporelles fines. La navigation génère des ondes (Parchure et al., 2001; Martin, 2001; Verney et al., 2007; Ji et al., 2012) qui induisent une forte variabilité des caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement (hauteur d'eau et champ de vitesses). Ces processus ont lieu à des échelles fines de temps et d'espace et génèrent des hétérogénéités hydrodynamiques et sédimentaires au sein d'une section en travers de rivière (Nanson et al., 1994; Parchure et al., 2001; Martin, 2001; Verney et al., 2007). Le tronçon de Seine étudié est un chenal de navigation à grand gabarit, où circulent des péniches ou des barges dont la longueur peut atteindre plus de 150 m (Martin, 2001). L'énergie transmise par la navigation est, en un point et à faibles échelles de temps, extrêmement variable. L'effet à court-terme de la navigation n'est pas visible sur les mesures hebdomadaires utilisées ici. La Seine étant densément naviguée, il est supposé dans ce travail que la navigation est constante et que à chaque instant, une partie des MES dans la colonne d'eau a été remise en suspension par la navigation. Le terme $P_{anthro} = \frac{g\,P_{navig}}{\eta}$ $[ML^{-1}T^{-3}]$ correspond à une estimation de la puissance moyenne transmise par la navigation.

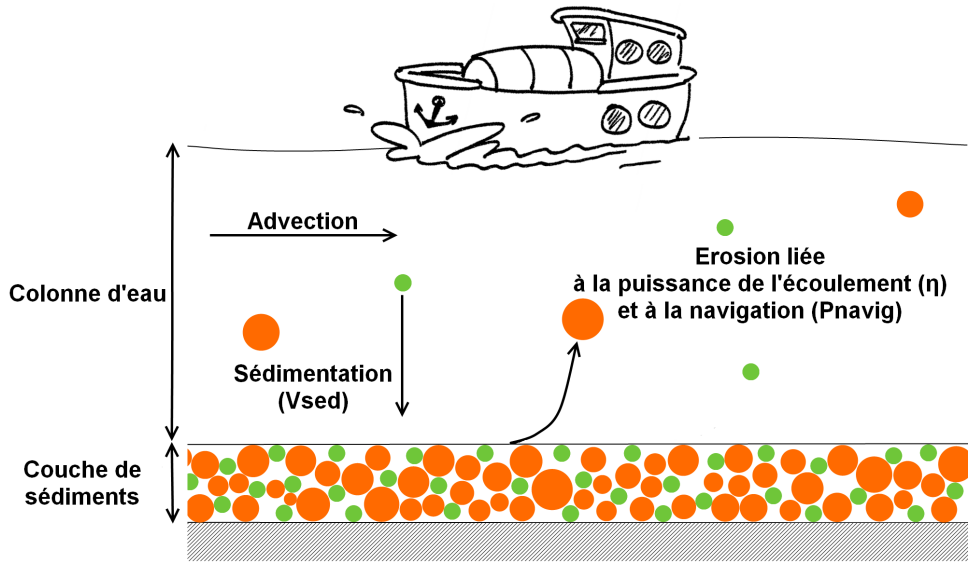


FIGURE 3.1 – Processus sédimentaires représentés dans PROSE

Le paramètre P_{navig} est fixé à zéro dans les bras non navigables. Il est constant pour le restant des autres tronçons simulés. Aucun sédiment n'est présent sur le lit de la rivière en début de simulation. Ceci revient à émettre l'hypothèse que la totalité de la couche de sédiments a été érodée pendant l'hiver 2006-2007. Les MES sont également transportées par le flux advectif de l'écoulement (annexe A p. 215).

3.2 Ajustement des paramètres d'érosion dans PROSE

3.2.1 Procédure d'ajustement

La distinction « basses eaux » / « hautes eaux » est essentielle pour l'ajustement des deux paramètres d'érosion de PROSE (Vilmin et al., 2015). En effet, la puissance hydraulique de l'écoulement utilisée pour la remise en suspension des particules domine en hautes eaux et la puissance transmise par la navigation domine en basses eaux. Les paramètres η et P_{navig} sont donc ajustés séparément, en se basant sur l'optimisation des écart-types des chroniques de MES simulées en hautes eaux et sur la minimisation de la RMSE en basses eaux. Cet ajustement est réalisé sur 8 stations de mesure du SIAAP : Choisy, Ivry, Suresnes, Argenteuil, Sartrouville, Conflans, Poissy et Triel. Ces stations sont localisées dans des secteurs où la Seine n'est composée que d'un seul bras, ce qui permet d'éviter des biais induits par des erreurs dans le calcul de la répartition des débits au niveau des diffluences.

En se basant sur des techniques de *soft computing* (Jang, 1996), Flipo et al. (2012) montrent qu'une stratégie d'ajustement nécessite trois jeux de données : deux pour la calibration et la validation du modèle et un troisième, appelé test, pour vérifier la capacité prédictive du modèle et s'assurer de l'absence de dérive liée aux conditions initiales. Le jeu de calibration sert à déterminer les valeurs des paramètres. Le jeu de validation permet de soumettre le modèle à d'autres contraintes que celles de la calibration (par exemple en simulant une période différente). La validation est réalisée simultanément à la calibration. Lorsque la modification des paramètres n'engendre plus un gain conjoint pour les deux jeux de données, le processus d'ajustement est arrêté afin d'éviter un sur-ajustement du modèle (Flipo, 2013). L'utilisation d'un troisième jeu de données est devenu nécessaire pour s'assurer de la robustesse des modèles dans le cas de problèmes complexes, comme des applications à l'hydrologie ou à l'hydrogéologie (Kurtulus and Razack, 2007; Kurtulus and Flipo, 2012; Maier and Dandy, 2000; Maier et al., 2010; Flipo, 2013).

Pour éviter les problèmes de sur-ajustement, la validation est généralement réalisée sur une période de temps différente de celle employée pour la calibration (Refsgaard and Henriksen, 2004). L'ajustement des deux paramètres d'érosion (η et P_{navig}) est réalisé sur la période 2010-2011, qui est la plus variable en termes d'hydrologie. 2010 et 2011 sont plutôt sèches par rapport à la totalité de la période 1979-2012. Les années 2007 et 2008 sont utilisées pour la validation des paramètres. Ces deux années sont moins variables et sont les plus humides de la période simulée de 6 ans.

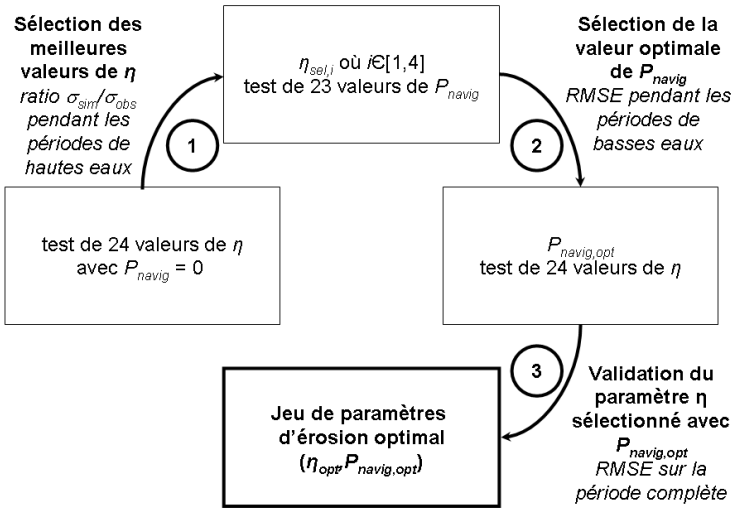


FIGURE 3.2 – Stratégie d'ajustement des paramètres d'érosion de PROSE

La calibration et la validation sont réalisées en trois étapes (Fig. 3.2) (Vilmin et al., 2015) :

1. Un intervalle de valeurs optimales pour η est sélectionné sur la base du ratio des écarts-type des concentrations simulées en MES par l'écart-type des concentrations mesurées. Le ratio est calculé pour les périodes de hautes eaux seulement. Le choix de ce critère est basé sur l'hypothèse que, en hautes eaux, la remise en suspension liée à la navigation est négligeable par rapport à la remise en suspension liée à la puissance hydraulique de l'écoulement. P_{navig} est ainsi fixée à zéro pour cette première étape.
2. La valeur optimale de P_{navig} est sélectionnée grâce à la minimisation de la RMSE sur les concentrations en MES simulées en basses eaux aux 8 stations de mesure, pour des valeurs de η comprises dans l'intervalle sélectionné en étape 1.
3. Le jeu de paramètres (η,P_{navig}) optimal est validé en se basant sur la RMSE sur l'intégralité de la période simulée.

3.2.2 Paramètres d'érosion optimaux

Comme décrit dans la sous-section précédente, les procédures de calibration et de validation simultanées nous permettent d'obtenir un jeu optimal de paramètres d'érosion en trois étapes :

1. La valeur optimale pour η au vu des données de calibration est 3.0 ‰ (Fig. 3.3 a). Elle est de 2.0 ‰ au vu de la validation rétrospective. Quatre valeurs de η comprises entre 1.5 ‰ et 3.0 ‰ sont sélectionnées pour la prochaine étape d'ajustement.
2. La valeur de RMSE minimale en basses eaux est obtenue pour η de 3.0 ‰ (Fig. 3.3 b) pour les jeux de données de calibration et de validation. La RMSE en basses eaux sur les concentrations simulées en MES atteint un plateau à P_{navig} = 0.00225 g·m^{-2}·s^{-1} pour le jeu de calibration et à P_{navig} = 0.003 g·m^{-2}·s^{-1} pour le jeu de validation. La valeur de 0.003 g·m^{-2}·s^{-1} choisie permet de minimiser la RMSE en basses eaux i) pour les deux jeux de données et ii) pour les années plutôt sèches (2010-2011) et plus humides (2007-2008).
3. Finalement, la RMSE globale, calculée aux 8 stations de mesure SIAAP pour toute la période de calibration / validation et avec P_{navig} = 0.003 g·m^{-2}·s^{-1} est tracée en fonction de η (Fig. 3.3 c). La valeur optimale de η est de 3.0 ‰ pour le jeu de données de calibration. La valeur optimale est plus faible (1.0 ‰) pour le jeu de validation. Le jeu de calibration est utilisé en priorité, la validation étant totalement indépendante temporellement de la calibration et servant uniquement à éviter les problèmes de sur-ajustement. Dans le cas présent, pour le jeu de données de validation, la hausse de la RMSE pour des valeurs de η supérieures à 1.0 ‰ est très faible et la valeur de RMSE par rapport au jeu de validation avec η = 3.0 ‰ est proche de la RMSE minimale.

Le jeu de paramètres optimal employé pour la suite des simulations est donc η = 3.0 ‰ et P_{navig} = 0.003 g·m^{-2}·s^{-1}. Pour les différents critères statistiques utilisés, les critères statistiques calculés pour les jeux de données de calibration et de validation rétrospective fluctuent de la même manière en fonction des deux paramètres d'érosion. Le modèle semble donc suffisamment robuste pour simuler les concentrations en MES dans des situations hydrologiques contrastées.

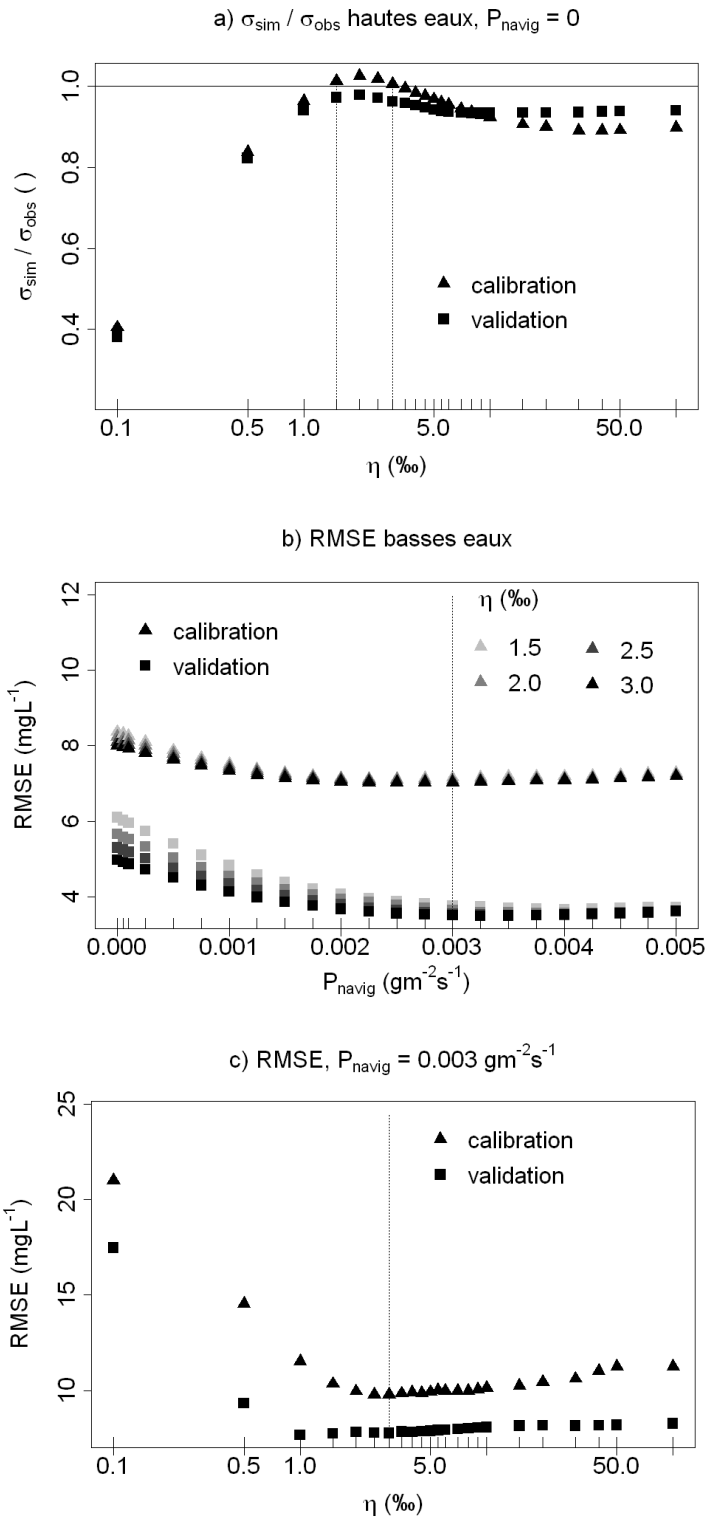


FIGURE 3.3 – Résultats de calibration et de validation des paramètres d'érosion

3.3 Simulation des concentrations en matières en suspension (MES)

3.3.1 Chroniques de MES simulées

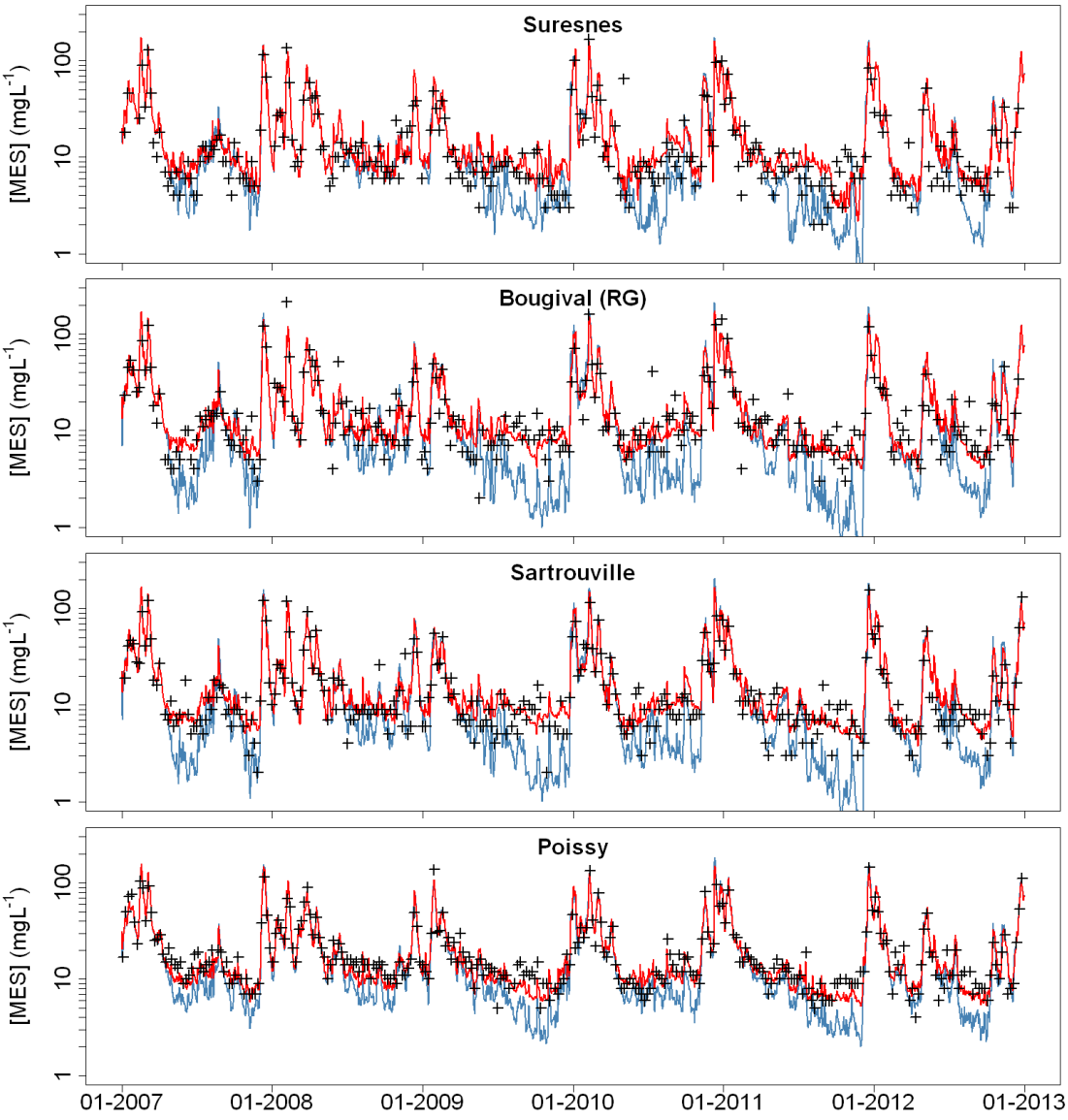


FIGURE 3.4 – Chroniques de concentrations en MES observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations SIAAP

Visuellement, les concentrations en MES simulées reproduisent très bien les concentrations mesurées aux différentes stations sur l'ensemble de la période 2007-2012 (Fig. 3.4 et 3.5). Les concentrations simulées et observées sont très fortement corrélées. Le coefficient de corrélation entre concentrations mesurées et simulées est minimal à la station SIAAP de Bougival, où il est de 0.88 pour l'ensemble de la période 2007-2012, et aux stations RCS de Joinville-le-Pont et de Poses, pour lesquelles il vaut respectivement 0.62 et 0.69. Pour l'ensemble des autres stations de mesure le coefficient de corrélation est supérieur à 0.90, ce qui indique une bonne synchronisation entre les variations en MES simulées et observées.

L'implémentation de la théorie de la capacité de transport utilisée dans PROSE, ainsi que la représentation simultanée des processus d'érosion et de sédimentation permet une excellente si-

TABLE 3.1 – Critères statistiques des concentrations en MES aux stations de mesure

Basses eaux		observations		simulation sans navigation					simulation avec érosion ajustée				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Suresnes	139	7.3	5.7	4.6	2.4	0.09	-2.7	6.5	8.1	2.5	0.00	0.8	6.2
Bougival (RG)	141	8.8	4.7	3.7	2.1	0.32	-5.1	6.8	7.9	2.1	0.37	-0.9	4.5
Sartrouville	151	7.6	3.6	4.1	2.3	0.09	-3.5	5.4	8.6	2.2	0.21	0.9	4.0
Poissy	150	10.8	3.6	6.4	2.3	0.45	-4.4	5.5	9.7	2.3	0.51	-1.1	3.3
Meulan-en-Yvelines	39	7.7	4.5	6.4	2.4	0.13	-1.3	4.9	8.8	2.4	0.19	1.1	4.8
Poses	130	11.9	15.9	6.0	2.6	-0.02	-5.9	17.2	8.6	2.9	-0.03	-3.3	16.5

Hautes eaux		observations		simulation sans navigation					simulation avec érosion calée				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Suresnes	140	26.0	27.8	29.9	29.3	0.92	3.8	11.9	28.9	28.2	0.93	2.9	10.7
Bougival (RG)	144	28.6	32.0	31.2	31.5	0.85	2.6	17.4	30.1	27.3	0.86	1.4	16.2
Sartrouville	153	28.0	28.1	30.7	29.7	0.95	2.7	9.9	30.4	28.0	0.95	2.4	9.5
Poissy	156	32.3	26.7	32.2	27.6	0.95	-0.1	8.6	32.8	26.4	0.95	0.5	8.6
Meulan-en-Yvelines	28	32.1	34.3	37.6	34.8	0.94	5.5	12.9	38.0	33.7	0.94	5.9	13.0
Poses	111	31.7	30.0	23.8	21.5	0.70	-7.9	22.8	27.4	20.2	0.73	-4.3	21.0

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{MES}$: concentration moyenne en MES totales ;
σ : écart-type des concentrations en MES totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

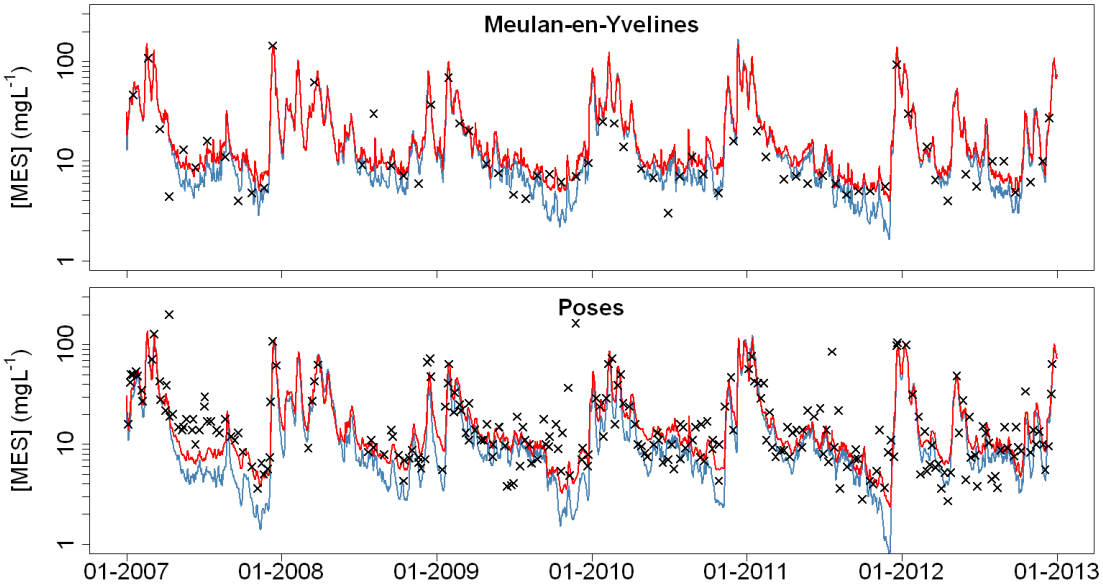


FIGURE 3.5 – Chroniques de concentrations en MES observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS

mulation des concentrations en MES dans le milieu tout au long du linéaire, aussi bien en période de basses eaux qu'en période de hautes eaux (Tab. 3.1), et ce dans un contexte pluri-annuel. Les chroniques de concentrations en MES observées aux différentes stations de mesure ne descendent que très rarement en-dessous du seuil des 5 mg·L^{-1}, même en période de très faible débit (Fig 3.4 et 3.5). Cette réalité ne peut pas être reproduite sans prendre en compte le processus de remise en suspension par la navigation. L'introduction du terme constant pour traduire la puissance transmise par la navigation utilisée pour remettre en suspension les particules permet d'améliorer nettement la simulation des concentrations en MES avec PROSE, surtout pendant les périodes de basses eaux. Sans ce terme de remise en suspension par la navigation, les concentrations en MES sont constamment sous-estimées en période de basses eaux (Tab. 3.1). Les biais entre concentrations simulées et mesurées aux 6 stations de Suresnes, Bougival, Sartrouville, Poissy, Meulan-en-Yvelines et Poses sont tous négatifs, compris entre -1.3 et -5.9 mg·L^{-1}. La prise en compte de la remise en suspension due à la navigation permet de réduire ces biais et d'atteindre des valeurs comprises entre -3.3 et 1.1 mg·L^{-1}. Les concentrations moyennes en MES aux stations de mesure sont ainsi très proches de celles observées. L'écart-type des concentrations en MES reste cependant fortement sous-estimé pour les périodes de basses eaux. L'écart entre les écarts-type des concentrations observées et simulées est proche de 2 mg·L^{-1} pour la plupart des stations de mesure (ce qui représente une sous-estimation de près de 50 %). Cet écart va jusqu'à 13.0 mg·L^{-1} pour la station de Poses, où les concentrations en MES sont extrêmement variables. Ces écarts sont liés à la manière de représenter la navigation. Le caractère extrêmement variable de ce processus de remise en suspension n'est pas pris en compte. La représentation moyennée de la remise en suspension par la navigation permet tout de même de très bien reproduire les concentrations en période de basses eaux et permet d'établir des bilans de fonctionnement global en fonction des conditions hydrologiques. La prise en compte de ce terme de navigation permet également d'améliorer sensiblement la simulation des concentrations en MES en période de hautes eaux : la RMSE entre concentrations simulées et observées est légèrement réduite pour la quasi-totalité des stations de mesure du SIAAP et du RCS et la corrélation entre concentrations simulées et observées est sensiblement améliorée, notamment à Poses, où le coefficient de corrélation passe de 0.70 à 0.73 pour les période de basses eaux.

TABLE 3.2 – Comparaison des critères statistiques des concentrations en MES mesurées et simulées pour la période 2010-2011 sur l'ensemble des 8 stations de mesure utilisées pour l'ajustement des paramètres d'érosion pour les simulations de calibration (2010-2011) et de test (2007-2011) (Vilmin et al., 2015)

	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	RMSE mg·L^{-1}
mesures	19.0	24.8		
simulation de calibration	19.8	24.4	> 0.81	9.8
simulation test	19.7	24.4	> 0.92	8.1

$\overline{\text{MES}}$: concentration moyenne en MES ;
σ : écart-type des concentrations en MES ;
ρ : correlation entre les concentrations simulées et observées ;
RMSE : racine de l'écart quadratique moyen entre concentrations simulées et observées.

Les critères statistiques calculés pour la période 2010-2011 pour la simulation bi-annuelle de calibration et sur la simulation test de 5 ans (2007-2011) sont comparés afin de vérifier qu'aucune dérive temporelle n'apparaît sur le long terme (Tab. 3.2) (Vilmin et al., 2015). Les simulations de calibration et de test diffèrent très peu l'une de l'autre. Seule la présence d'une fine couche de vase accumulée sur le lit de la Seine au démarrage de l'année 2010 pour la simulation test mène à une réduction de 17 % de la RMSE globale sur les 8 stations pour 2010-2011. La corrélation entre simulations et observations est également légèrement meilleure pour la simulation test. Les écarts-type des concentrations simulées en MES sont effectivement légèrement meilleurs pour cette simulation. Ces légères différences entre ces deux simulations sont dues à la présence d'une fine couche de sédiments disponibles accumulés sur le fond de la rivière au début de l'année 2010 pour la simulation test. Cette couche peut être érodée lors d'épisodes de hautes eaux. Enfin, ces différences sont suffisamment petites pour montrer qu'aucune dérive n'a lieu dans la simulation test. Le fait que les résultats de la simulation test soient meilleurs montre que la rivière semble effectivement accumuler un peu de sédiments chaque année.

3.3.2 Analyse variographique

Étant donné le pas de temps des données disponibles, seules la variabilité hebdomadaire ou à plus grande échelle temporelle peut être comparée par analyse variographique et ajustement simultané d'un modèle linéaire de co-régionalisation aux variogrammes des chroniques de concentrations en MES observées et simulées. Le passage d'un bateau a un impact très court en temps (moins d'une heure) sur la variabilité des concentrations en MES (Martin, 2001). Cet impact ne peut donc pas être étudié avec une analyse variographique de données au pas de temps hebdomadaire. L'effet d'un événement isolé est compris dans la composante pépitique des variogrammes ajustés. Cependant, la remise en suspension liée à la navigation réduit l'amplitude des variations saisonnières des concentrations en MES, principalement par l'augmentation des concentrations en basses eaux. Cet effet est visible sur les chroniques de concentration en MES simulées sans et avec la prise en compte de la navigation comme source de remise en suspension (Fig. 3.4 et 3.5).

Un modèle linéaire de co-régionalisation à trois composantes est ajusté aux variogrammes des concentrations en MES observées et simulées (Fig. 3.6 et Tab. 3.3). Ces trois composantes sont : i) un effet de pépite qui représente la variabilité à court terme (hebdomadaire), ii) une composante sphérique qui représente l'effet des processus à moyen-terme (mensuels) et iii) une composante périodique qui représente les variations saisonnières. Pour chaque structure temporelle k, les com-

posantes ajustées des variogrammes temporels des concentrations observées et simulées sont fortement corrélées (Tab. 3.3). Les coefficients de corrélation des effets de pépite sont supérieurs à 0.85 pour toutes les stations de mesure, tandis que ceux des composantes sphérique et périodique sont supérieurs à 0.98 et 0.99 respectivement. Le calcul des rapports de palier ($\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$, où $\gamma_{sim,k}$ et $\gamma_{obs,k}$ sont les valeurs de palier par composante k pour les concentrations simulées et observées en MES respectivement) pour les trois composantes temporelles permet de quantifier les différences d'amplitude entre les chroniques observées et simulées à différentes échelles de temps (Tab. 3.3).

La prise en compte de la navigation comme source de remise en suspension des particules améliore significativement la simulation de la variabilité à moyen-terme et à long-terme des concentrations en MES le long du domaine simulé (Fig. 3.6 et Tab 3.3). La surestimation de la variabilité à moyen-terme à Suresnes est réduite à 34 % (contre 65 % si l'effet de la navigation n'est pas pris en compte). La composante à moyen-terme n'est surestimée que d'environ 10 % aux stations de Bougival et de Poissy en prenant en compte la navigation, tandis qu'elle est surestimée de plus de 25 % à quasiment toutes les stations de mesure sans prendre en compte l'effet de la navigation. Enfin la prise en compte de la navigation permet de simuler des amplitudes de variations saisonnières extrêmement proches de celles observées. La prise en compte de la navigation a en effet pour conséquence de réduire l'amplitude des variations saisonnières des concentrations en MES en augmentant l'érosion en période de basses eaux et en la diminuant légèrement (du fait de la réduction de l'accumulation en basses eaux) en hautes eaux.

Les comparaisons de la variabilité des concentrations simulées avec les paramètres d'érosion ajustés et observées aux différentes échelles de temps sont détaillées pour les trois composantes variographiques :

- La variabilité infra-hebdomadaire (effet de pépite) représente environ la moitié de la variabilité totale (*i.e.* valeur de palier global) des concentrations en MES observées, ou plus, à toutes les stations de mesure (Tab. 3.3). La part de la variabilité représentée par l'effet de pépite est maximale à Poses, où elle s'élève à 79 %, puis à Bougival, pour ce qui est des stations de mesure de la Seine, où elle est de 58 %. Cette composante est légèrement sous-estimée par le modèle à toutes les stations d'environ 5 à 20 %. L'écart est plus fort aux stations de Bougival, où elle est sous-estimée de 40 % et à Poses où l'effet de pépite simulé est quasi-nul.
- La variabilité à moyen-terme (composante sphérique) représente, pour les 5 stations de mesure du SIAAP ciblées, 26 % (à Suresnes) à 38 % (à Sartrouville) de la variabilité totale des concentrations en MES observées (Tab. 3.3). La part de la composante sphérique dans la variabilité totale des concentrations en MES est minimale à Poses (13 %). La composante à moyen-terme est surestimée à toutes les stations de mesure, notamment à Suresnes et à Poses, où elle est surestimée de 34 et de 151 % respectivement.
- La variabilité saisonnière (composante périodique) représente aux 6 stations ciblées de 8 % (à Poses) à 18 % (à Suresnes) de la variabilité totale des concentrations en MES observées. Elle est correctement simulée tout au long du liéaire, sauf tout à l'aval du domaine où elle est surestimée d'environ 20 à 30 % par le modèle.

Comme les différences de variabilité des concentrations observées et simulées sont surtout liées à l'effet de pépite, la possibilité d'expliquer ces différences par des erreurs de mesure, qui affectent surtout l'effet de pépite, est explorée. Chilès and Delfiner (1999) montrent qu'une erreur de localisation (temporelle ou spatiale) d'un point de mesure peut se traduire par une composante pépitique supplémentaire dans le variogramme expérimental. C'est pourquoi une partie de la variabilité additionnelle des concentrations observées peut être induite i) par la variabilité spatiale des concentrations en MES au sein d'une section mouillée, ii) par l'erreur sur l'instant de prélèvement. L'heure de prélèvement n'est pas fournie par le SIAAP et est considérée comme étant à midi pour chaque date de prélèvement. L'effet de cette erreur est estimé en calculant la variance

de dispersion des concentrations simulées en MES aux 8 stations de mesure SIAAP utilisées pour l'ajustement des paramètres d'érosion à chaque date de mesure entre 8h et 16h (Vilmin et al., 2015). La moyenne journalière de cette variance est inférieure à 0.5 $(mg{\cdot}L^{-1})^2$ pour chacune des 8 stations SIAAP considérées, ce qui est très faible par rapport à la variabilité des concentrations observées dans le milieu. La variabilité spatiale des mesures au sein d'une même section mouillée est estimée sur des mesures hebdomadaires disponibles à Ivry-sur-Seine en 2008 (Vilmin et al., 2015). Pour chaque date d'observation, trois points ont été échantillonnés par le SIAAP dans la même section (un en rive gauche, un en rive droite et un au centre de la section). La variance de dispersion est calculée à chaque date d'observation. Ce critère est aussi affecté par l'erreur liée au protocole de prélèvement et de mesure. Le variance spatiale moyenne sur 2008 à Ivry-sur-Seine est de 8.2 $(mg{\cdot}L^{-1})^2$. Cette valeur est supérieure à l'écart entre les composantes pépitiques ajustées aux variogrammes des concentrations en MES simulées et observées à la station amont de Choisy-le-Roi. Il peut donc être supposé qu'à l'amont du domaine simulé la légère sous-estimation de l'effet de pépite par le modèle est entièrement due à la variabilité spatiale des mesures à petite échelle.

D'après ces résultats, les différences entre de variabilité à court terme des concentrations observées et simulées en MES peuvent partiellement être expliquées par la variabilité spatiale de la mesure. La localisation du point de prélèvement au sein de la section de rivière échantillonnée semble avoir un effet non négligeable sur les mesures de concentrations en MES. Si les échantillons ne sont pas prélevés exactement au même point à chaque date de prélèvement, une variabilité additionnelle est introduite dans les chroniques de concentrations observées. Une mauvaise localisation du point de mesure augmente la différence entre la variabilité des concentrations observées et simulées, ce qui peut biaiser l'estimation des performances du modèle.

Pour aller plus loin dans l'évaluation de la représentation des processus à court terme dans le modèle, une confrontation des résultats du modèle à des mesures haute fréquence (infra-journalières) devrait permettre de préciser l'origine des écarts entre les effets de pépite des concentrations observées et simulées, notamment ceux liés aux processus rapides qui ne sont pas capturés par un suivi hebdomadaire.

Le modèle reproduit extrêmement bien les dynamiques des MES entre Choisy-le-Roi et Triel-sur-Seine à l'échelle hebdomadaire dans les zones de bras unique (Vilmin et al., 2015). Les écarts les plus importants de variabilité des concentrations en MES observées et simulées se trouvent aux stations de mesure de Bougival et de Poses. La station de mesure de Bougival est située dans un bras de Seine non navigable, où le débit est régulé par deux barrages (l'un sur le bras de gauche, à Bougival, et l'autre sur la bras de droite, à Chatou). L'écart de variabilité observée et simulée peut donc être dû à une mauvaise simulation de l'hydrodynamique dans ce bras de Seine, lié à une mauvaise connaissance des mouvements de seuil des barrages de Chatou et de Bougival. Les écarts à Poses sont dus à la sous-estimation des pics de concentration en MES. La moyenne des concentrations en MES en hautes eaux est en effet sous-estimée de plus de 4 $mg{\cdot}L^{-1}$ sur la période 2007-2012 (cf. Tab. 3.1 de la sous-section précédente). Ces écarts peuvent être liés à une simulation inexacte de l'accumulation de sédiments dans le secteur aval du linéaire étudié et donc de la remise en suspension en période de hautes eaux. La géométrie des sections sur les derniers 130 km est connue à une échelle beaucoup moins raffinée que la zone amont (la géométrie des profils en travers est renseignée en moyenne tous les 700 m, avec des trous de plus de 3 km), ce qui peut entraîner des erreurs sur le calcul des zones d'accumulation de sédiments dans le lit de la Seine.

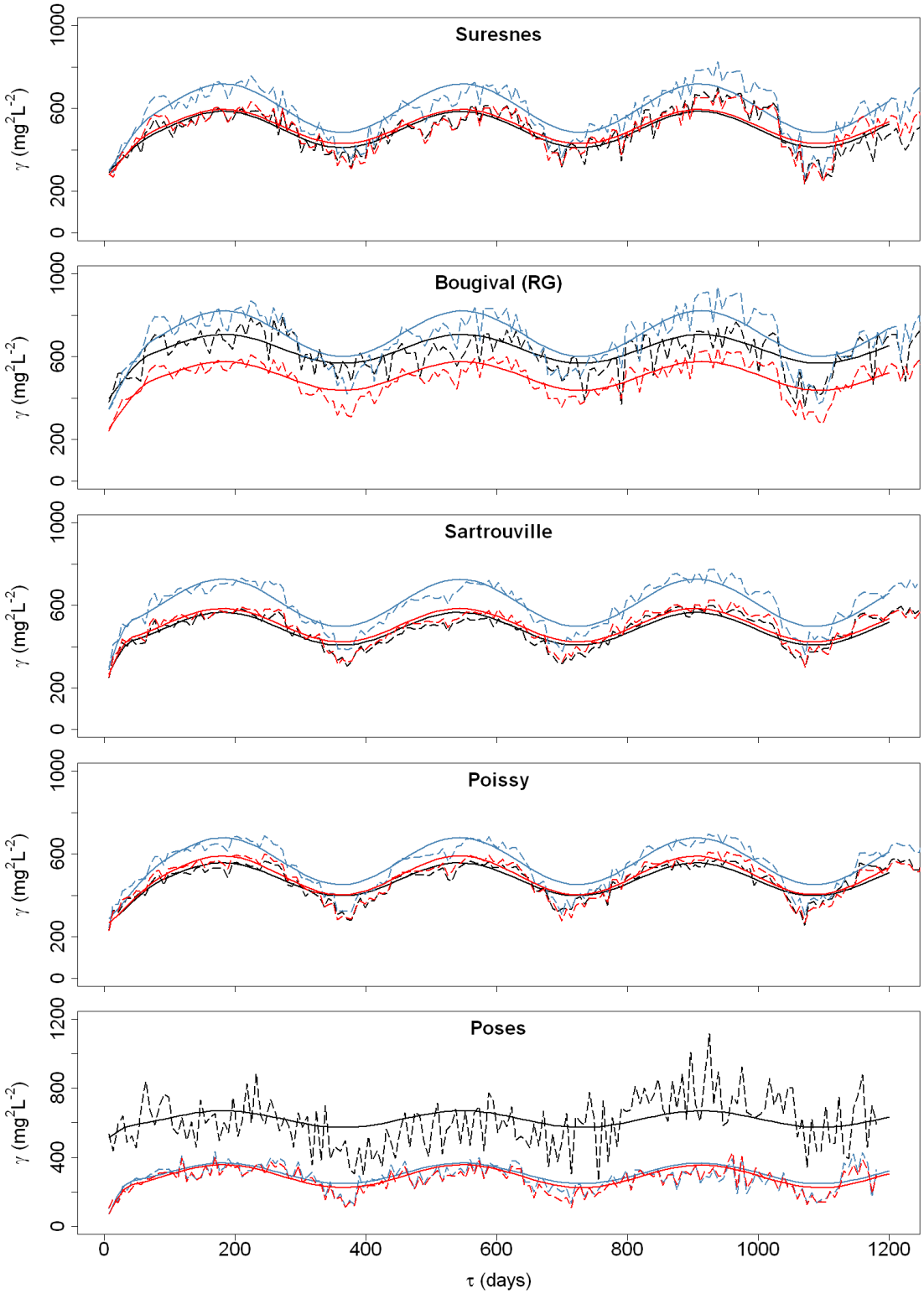


FIGURE 3.6 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en MES (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins)

TABLE 3.3 – Critères d'ajustement des modèles variographiques aux variogrammes des concentrations mesurées et simulées en MES

Sans navigation

Station	$\gamma_{\text{obs,TOT}}$ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	499	0.56	0.96	0.87	74	0.26	1.65	0.98	364	0.18	1.34	0.99
Bougival (RG)	637	0.58	0.83	0.77	74	0.31	1.49	1.00	365	0.11	1.58	0.98
Sartrouville	486	0.46	1.07	0.89	41	0.38	1.41	1.00	362	0.16	1.44	1.00
Poissy	477	0.53	1.06	0.93	92	0.31	1.26	0.98	362	0.17	1.42	1.00
Poses	622	0.78	0.02	1.00	40	0.14	2.66	1.00	365	0.07	1.30	1.00

Erosion ajustée

Station	$\gamma_{\text{obs,TOT}}$ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	499	0.56	0.91	0.88	74	0.26	1.34	1.00	364	0.18	0.95	0.99
Bougival (RG)	637	0.58	0.60	0.79	74	0.31	1.09	1.00	365	0.11	1.00	1.00
Sartrouville	486	0.46	0.97	0.89	41	0.38	1.12	1.00	362	0.16	1.02	1.00
Poissy	477	0.53	0.99	0.92	92	0.31	1.06	0.98	362	0.17	1.18	1.00
Poses	622	0.78	0.03	0.93	40	0.14	2.51	1.00	365	0.07	1.36	1.00

$\gamma_{\text{obs,TOT}}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{\text{obs},k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{\text{sim},k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ_k : corrélation entre les composantes k des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

3.4 Contribution de la navigation à la remise en suspension des MES

La bonnes performances du modèle pour la simulation des dynamiques sédimentaires permet d'utiliser le modèle pour estimer les flux de sédiments au sein du linéaire de Seine simulé. L'ensemble de ces flux est présenté dans le chapitre 7 (p. 151), qui dresse un bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine pour la période 2007-2012.

TABLE 3.4 – Pourcentage de remise en suspension liée à la navigation et à l'écoulement naturel de la rivière sur la totalité de la période simulée, et pour différentes conditions hydrologiques. Q est le débit journalier à la station de mesure d'Austerlitz ; Q_{10}, Q_{90} et Q_{50} sont les quantiles 10 %, 90 % et la médiane du débit journalier à Austerlitz pour la période 2007-2012.

	flux de remise en suspension des MES 10^3 T·an^{-1}	navigation %	puissance hydraulique de l'écoulement naturel %
période totale 2007-2012	6.47	23.2	76.8
très faibles débits ($Q \leq Q_{10}$)	2.11	57.9	42.1
basses eaux ($Q \leq Q_{50}$)	2.79	38.2	61.8
hautes eaux ($Q > Q_{50}$)	10.16	8.0	92.0
très forts débits ($Q > Q_{90}$)	20.34	2.0	98.0

La contribution relative des deux processus d'érosion représentés dans le modèle (remise en suspension liée à la puissance hydraulique de l'écoulement naturel et à la navigation) au flux total de remise en suspension est ici estimée (Tab. 3.4). Même si la navigation n'est pas la principale cause de remise en suspension pour la période 2007-2012, son effet n'est pas négligeable. En moyenne, le terme lié à la navigation contribue à plus d'un cinquième de la remise en suspension totale pour la période 2007-2012. La navigation peut être négligée pendant les périodes de hautes eaux. Elle est en effet la source de seulement 8 % de la remise en suspension totale (Tab. 3.4). Ceci permet de valider l'hypothèse émise lors de la première étape d'ajustement des paramètres d'érosion. Cependant, la navigation devient la source prépondérante d'érosion pendant les périodes les plus sèches. En effet, 58 % du flux total de remise en suspension est dû à la navigation lorsque le débit à la station de jaugeage d'Austerlitz est inférieur au quantile 10 % sur 2007-2012 (Tab. 3.4). Même si ces flux correspondent à une petite fraction du flux de remise en suspension annuel (ils sont par exemple 10 fois plus faibles que lorsque le débit est supérieur au quantile 90 %, cf. Tab. 3.4), son impact sur la qualité de l'eau peut être significatif. Les périodes de très faibles débits coïncident en effet avec les périodes les plus chaudes, pendant lesquelles les processus biotiques sont les plus intenses.

3.5 Accumulation de sédiments

Une faible accumulation de sédiments dans le lit de la rivière a lieu les 4 premières années de la période 2007-2012 (Fig. 3.7). Cette accumulation est relativement constante. Elle se fait à une vitesse inférieure à 1.5 kg·m^{-2}·an^{-1}, ce qui correspond à une augmentation moyenne de l'épaisseur de vase sur l'ensemble du domaine simulé inférieure à 1 cm·an^{-1} La quantité de sédiments accumulée semble ensuite se stabiliser pendant la deuxième moitié de la simulation (années 2010-2012). L'accumulation a alors principalement lieu pendant les périodes de plus faible débit et la quantité accumulée pendant l'année est totalement érodée pendant les pics de débit hivernaux. La corrélation entre hydrologie et accumulation de vase est de ce fait beaucoup plus forte pendant

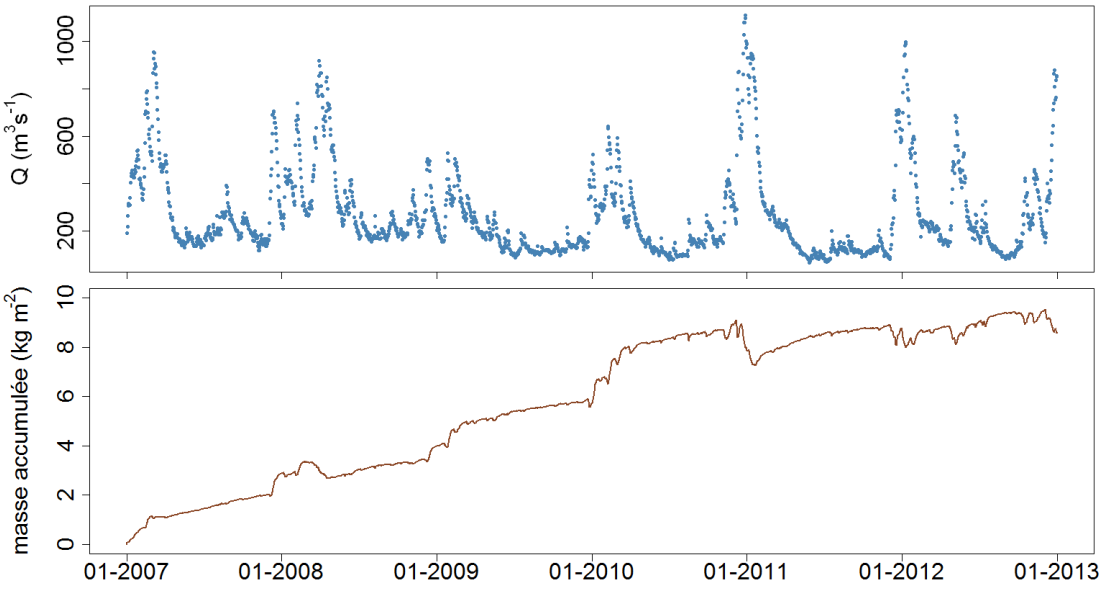


FIGURE 3.7 – Débits journaliers observés à la station de jaugeage de Paris Austerlitz et masse de vase accumulée simulée sur le domaine étudié pour la période 2007-2012

la deuxième moitié de la simulation que pour la période 2007-2009. Le coefficient de corrélation entre le débit observé à la station de jaugeage de Paris Austerlitz et l'accumulation de vase sur l'ensemble du domaine simulé est en effet de -0.44 pour la période 2007-2009, de -0.75 pour 2010-2012 et de -0.82 pour les deux années 2011-2012.

3.6 Points clé

- Après ajustement des deux paramètres d'érosion, PROSE est un outil très performant pour la simulation des concentrations en MES et de leur variabilité entre Paris et Poses, ce qui permet d'estimer des flux de sédiments sur le domaine simulé.
- Une faible quantité de particules est accumulée chaque année dans le lit de la Seine. Ce résultat montre l'importance de représenter un compartiment benthique dans le modèle.
- L'érosion liée à la navigation représente environ 60 % de l'érosion totale pendant les périodes de plus faible débit ($Q < Q_{10}$), minimisant ainsi l'accumulation pendant ces périodes. Les périodes de basses eaux coïncidant généralement avec celles de forte activité biogéochimique, ce résultat souligne l'importance de prendre en compte l'effet de la navigation pour la simulation hydro-biogéochimique du milieu.
- En période de très forts débits, des phénomènes de chasse de sédiments du fond peuvent avoir lieu. Ces phénomènes sont liés à la puissance hydraulique de l'écoulement naturel.
- La simulation des processus hydro-sédimentaires dans le modèle peut être biaisée par une représentation erronnée de la distribution des débits dans les zones où la Seine est divisée en plusieurs bras.

Chapitre 4

Élements nutritifs : adsorption et phosphore réactif dissous (PRD)

Le phosphore (P) est l'un des éléments les plus abondants sur la planète (Steen, 1998; Liu et al., 2008), mais est présent en faibles quantités dans l'hydrosphère. Il est habituellement le nutriment limitant pour la productivité biologique des corps d'eau (Wetzel, 1983; Hecky and Kilham, 1988). Essentiel pour toutes les espèces vivantes, il joue un rôle majeur dans le métabolisme biologique, notamment la photosynthèse et la croissance végétale. Les activités humaines ont cependant entraîné une augmentation (Caraco, 1995; Heathwaite et al., 1996; Billen et al., 1999) et une accélération (Melack, 1995; Smil, 2000) des flux de P dans les systèmes aquatiques, entraînant une eutrophication massive des eaux à la surface du globe (Meybeck, 1982; Billen et al., 2005; Neal and Heathwaite, 2005). Alors que les sources ponctuelles de P ont pu être contrôlées et réduites pendant les dernières décennies (Garnier et al., 2005; Némery and Garnier, 2007a,b; Neal et al., 2008, 2012), la mise en œuvre de mesures de réduction des apports diffus est plus difficile (León et al., 2001; Neal and Heathwaite, 2005).

En Europe, les concentrations en orthophosphates (PO_4^{3-}) et en P total (PT) sont réglementées par la DCE et doivent atteindre des concentrations correspondant au « bon état écologique » d'ici 2015 (Parliament Council of the European Union, 2000). Malgré la réduction des apports ponctuels en P dans la zone d'étude, grâce à la réduction de la consommation par les ménages et à la généralisation du traitement du P dans les STEPs (Passy et al., 2013), les niveaux des concentrations en PRD dans la colonne d'eau sont toujours critiques par rapport à la norme fixée par la DCE. La compréhension des processus affectant les concentrations en PRD et leur représentation dans les modèles hydro-biogéochimiques est indispensable pour que ces modèles puissent être employés comme des outils de gestion. Les dynamiques du PRD étant fortement liées aux processus hydro-sédimentaires (House et al., 1995; House, 2003), une bonne représentation du transport de sédiments et des processus d'adsorption dans l'hydrosystème est cruciale pour simuler les concentrations en PRD (Garnier et al., 2005).

Le but de ce chapitre est d'améliorer la simulation des dynamiques du PRD avec ProSe grâce à l'implémentation dans le modèle de l'adsorption du PRD sur les MES minérales. Les processus d'adsorption sont représentés avec un formalisme de Langmuir, dont les paramètres sont issus de mesures en laboratoire effectuées sur des échantillons prélevés *in-situ* (Grouz et al., 2013). La simulation des dynamiques du PRD est validée pour la période 2007-2012 entre l'agglomération parisienne et Poses mais aussi à des pas de temps plus fins au niveau des stations CarboSeine. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le journal *Biogeochemistry* (Vilmin et al. (2014), cf. annexe E, p. 328).

4.1 Cycle du phosphore et hypothèses de modélisation

4.1.1 Le cycle du phosphore

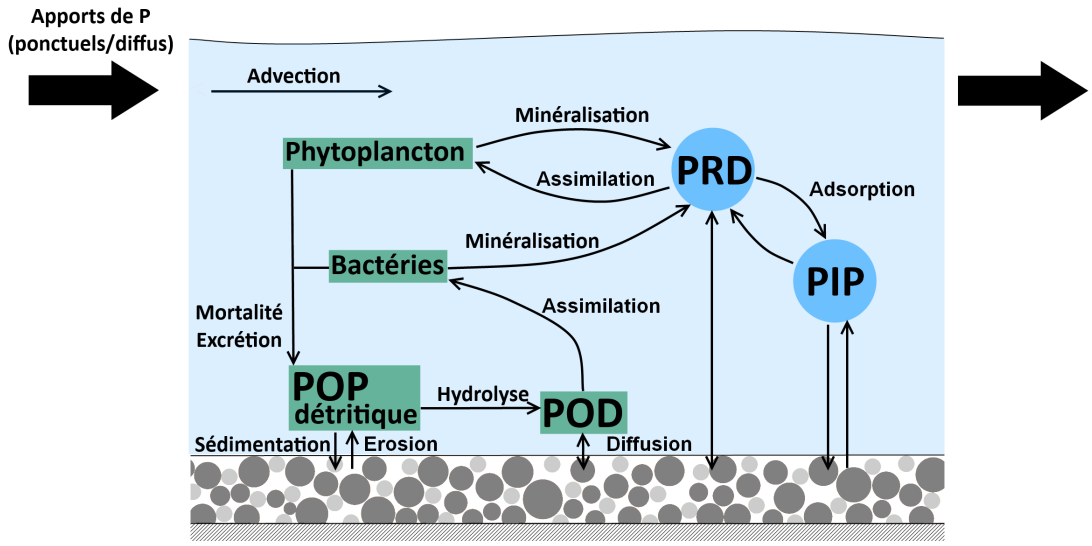


FIGURE 4.1 – Cycle du P tel qu'il est simulé dans PROSE (d'après Némery (2003) et La Jeunesse (2001))

La spéciation du P dans les milieux aquatiques est très complexe, celui-ci revêtant des formes très diverses dans l'environnement. Selon les objectifs de travail, ces différentes formes de P peuvent être regroupées en un certain nombre de fractions afin de rendre compte de certaines caractéristiques globales du P (Némery, 2003). Dans le cadre de la modélisation du fonctionnement biogéochimique du milieu, les formes dissoutes / particulaires et minérales / organiques sont distinguées. Le POP constitue la matière vivante ou la matière organique en biodégradation. Le DOP est un état intermédiaire lors de la minéralisation de la matière organique solide. La part réactive minérale dissoute, appelée couramment P réactif dissous (PRD) est la seule forme utilisable par les espèces vivantes (Wetzel, 1983). Les concentrations en PRD, et notamment le PO_4^{3-} dans la colonne d'eau sont contrôlées par divers processus biogéochimiques (Fig. 4.1). Le PRD est notamment prélevé par le phytoplancton et les plantes lors de la croissance (Cotner and Wetzel, 1992). Sa concentration dans la colonne d'eau est aussi contrôlée par les processus de sorption (Froelich, 1988; James and Barko, 2004; Némery et al., 2005; Houser and Richardson, 2010). Le PIP constitue une fraction extrêmement complexe. Elle comporte le PRD lié aux sédiments par de l'adsorption de surface mais aussi des formes précipitées, issues par exemple de la co-précipitation du phosphate avec la calcite ou de la précipitation du fer, de l'hydroxyde et du phosphate (House, 2003; Avilés et al., 2006; Withers and Jarvie, 2008). Dans de nombreux systèmes aquatiques, les flux de P liés aux sédiments peuvent représenter une forte proportion du flux de P total (Wang and Li, 2010; Walling et al., 1997). Dans le modèle, les différentes formes de PIP sont regroupées dans une fraction unique, caractérisée par un comportement moyen. Les échanges entre les fractions de PIP et de PRD sont formalisés à l'aide du processus d'adsorption.

4.1.2 Formalismes d'adsorption

Némery et al. (2005) et Garnier et al. (2005) montrent que les échanges entre PIP et PRD *via* les processus d'adsorption sont très lents et que l'équilibre n'est jamais réellement atteint. Afin de ne pas introduire une trop forte complexité dans le modèle, il est considéré que les phases

TABLE 4.1 – Valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir déterminées expérimentalement sur les échantillons d'eau de Seine (Grouz et al., 2013; Vilmin et al., 2014)

	P_{ac} $mgP{\cdot}g^{-1}$	K_{ps} $mgP{\cdot}L^{-1}$	$\sum r^{2*}$ $10^{-4}{\cdot}(mgP{\cdot}L^{-1})^2$
Avril 2012			
Conflans-Sainte-Honorine	12.8	0.3	3.1
Poses	2.8	0.11	6.2
Juin 2012			
Bougival	2.3	$6{\cdot}10^{-5}$	297.7
Conflans-Sainte-Honorine	12.8	0.01	13.4
Vernon	4.6	0.02	13.0
Août 2012			
Bougival	4.8	0.08	30.8
Conflans-Sainte-Honorine	4.8	0.07	6.4
Poses	4.7	0.1	9.3

* somme des résidus pour la méthode d'ajustement des moindres carrés

respectivement dissoute et solide de P tendent à chaque pas de temps vers un équilibre, formalisé par un isotherme dont les paramètres sont déterminés expérimentalement (Grouz et al., 2013; Vilmin et al., 2014). Dans ce travail, les processus d'adsorption sont représentés par un isotherme d'équilibre de Langmuir, qui permet de correctement reproduire les manipulations en laboratoire :

$$\frac{[PIP]}{[MES_{min}]} = P_{ac}\frac{[PRD]}{[PRD]+K_{ps}} \tag{4.1}$$

Les isothermes d'adsorption les plus couramment utilisées en sciences de l'eau et du sol sont les formalismes de Langmuir et de Freundlich (Dubus, 1997; Limousin et al., 2007). L'isotherme de Langmuir, qui considère une surface d'adsorption homogène et une énergie de liaison uniforme (Stumm and Morgan, 1981), est formalisé par deux paramètres : la capacité maximale d'adsorption mono-couche (P_{ac} [MM^{-1}]) et une constante d'équilibre, liée à l'énergie de liaison (K_{ps} [ML^{-3}]) (Dubus, 1997). Ce modèle d'isotherme est largement utilisé pour décrire l'adsorption du P sur les sédiments. De nombreux exemples d'ajustement de données expérimentales (Bubba et al., 2003; Wang and Li, 2010; Jalali and Peikam, 2012; Cao et al., 2011; Belmont et al., 2009) et d'implémentation dans des modèles (Chao et al., 2010; Rossi et al., 2012) sont consultables dans la littérature.

Les paramètres de l'isotherme de Langmuir sont déterminés sur des échantillons d'eau de Seine prélevés en 4 différents points (Bougival, Conflans-Saint-Honorine, Vernon (juste en aval de Bonnières-sur-Seine) et Poses, cf. Fig. 1.2, p. 32) et pour plusieurs dates en période de basses eaux en 2012 (Grouz et al., 2013; Vilmin et al., 2014). Les expériences d'adsorption en laboratoire et l'ajustement de l'isotherme de Langmuir ont été réalisés par Najla Aissa-Grouz, dans le cadre de sa thèse. Pour plus de détails veuillez consulter l'article de Vilmin et al. (2014), présent en annexe (p. 328). Les paramètres obtenus sont très variables, surtout le paramètre de demi-saturation K_{ps} (Tab. 4.1). Le jeu de paramètres qui permet de représenter au mieux les concentrations en PRD aux 10 stations SIAAP sur la Seine est sélectionné (Vilmin et al., 2014) :

– P_{ac} = 12.8 $mgP{\cdot}g^{-1}$,

– $K_{ps} = 0.01$ mgP·L^{-1}.

Ces paramètres sont obtenus sur l'échantillon d'eau de Seine prélevé à Conflans-Sainte-Honorine en juin 2012. Ce point semble plus représentatif de l'ensemble du domaine simulé que les 3 autres localisations (Bougival, Vernon et Poses). Le point de Bougival est en effet localisé dans un bras de Seine non navigable. Ceux de Vernon et Poses sont quant-à-eux situés à l'entrée de l'estuaire fluvial, où l'impact des rejets del'agglomération parisienne est considérablement réduit. Étant donné la forte variabilité des jeux de paramètres déterminés expérimentalement (Vilmin et al., 2014), l'effet de chacun des deux paramètres sur les concentrations en PRD calculées est estimé plus loin, dans la sous-section 4.2.4 (p. 91).

Les paramètres d'adsorption optimaux indiquent que l'adsorption du PRD sur les MES minérales semble plus importante que celle estimée sur des échantillons plus anciens (Billen et al., 2007b). Billen et al. (2007b) ont estimé des paramètres de Langmuir $P_{ac} = 5.5$ mgP·g^{-1} et $K_{ps} = 0.7$ mgP·L^{-1} sur des échantillons prélevés entre 1995 et 2003. La capacité amximale d'adsorption déterminée sur les échantillons de 2012 est deux fois plus forte que celle déterminée par Billen et al. (2007b). L'écart sur le paramètre de demi-saturation est encore plus important. Le paramètre K_{ps} déterminé sur les échantillons de 2012 est 70 fois plus faible, ce qui laisse supposer que les sites d'adsorption des MES sont saturés à plus faibles concentrations en PRD. La plus forte adsorption dans le milieu peut être due à la généralisation du processus de clarifloculation dans les STEPs de l'agglomération parisienne. Ce processus consiste à ajouter des chlorures de fer et d'aluminium pour adsorber le P dissous des eaux usées avant l'élimination MES. Ces ajouts peuvent entraîner une augmentation de la capacité d'adsorption des particules résiduelles dans les rejets.

4.1.3 Le ratio C :P

Le contenu en P des différentes formes de matière organique est déterminé grâce au ratio C :P. Même si le ratio de Redfield constant de 41 mgC·mgP^{-1} (Redfield, 1958) est largement employé pour décrire la matière organique dans les systèmes aquatiques, les valeurs des ratios C :P mesurés dans le milieu sont extrêmement variables. Le ratio de Redfield, déterminé à l'origine sur le plancton marin, ne peut pas être représentatif de l'ensemble des formes de matière organique dans les systèmes aquatiques, mêmes marins. Par exemple, Pujo-Pay et al. (2011) trouvent en Méditerranée des ratios C :P de 94 mgC·mgP^{-1} pour la matière organique particulaire et de 782 mgC·mgP^{-1} pour la matière organique dissoute. Meybeck (1982), qui a étudié la stoechiométrie des grandes rivières dans le monde, montre que le ratio C :P de la matière organique dissoute est significativement supérieur à celui de la matière organique particulaire, avec une valeur moyenne de 1000 mgC·mgP^{-1} pour la matière organique dissoute et de 22 mgC·mgP^{-1} pour la matière organique particulaire. Cross et al. (2005) montrent même que, pour un type de matière organique donné, le ratio C :P peut être extrêmement variable. Ainsi, le ratio C :P du périphyton peut varier de 10 à 6387 mgC·mgP^{-1} et celui des bactéries peut varier de 2 à 143 mgC·mgP^{-1}. Ces auteurs soulignent également la dépendance du ratio C :P de la matière organique particulaire à la taille des particules.

Dans cette étude, un ratio C :P de 100 mgC·mgP^{-1} est utilisé pour décrire la MOP. Le contenu en P de la MOD est négligé dans le calcul des bilans de matière, conformément aux valeurs de ratio C :P très fortes trouvées dans la littérature pour la MOD des systèmes marins et des rivières. La valeur de 100 mgC·mgP^{-1} est choisie pour reproduire au mieux les concentrations observées en PT aux stations de mesure du SIAAP (Vilmin et al., 2014). Les concentrations en PT sont correctement reproduites pour les périodes de basses eaux (Fig. 4.2 a), le nuage de corrélation entre les concentrations en PT simulées et observées étant aligné sur la bissectrice 1 :1. Des différences entre les concentrations en PT observées et mesurées persistent pour les périodes de hautes eaux (Fig. 4.2 b). Les concentrations en PT simulées pendant les périodes de hautes eaux sont généralement surestimées par rapport aux mesures du SIAAP. La surestimation des concentrations en PT

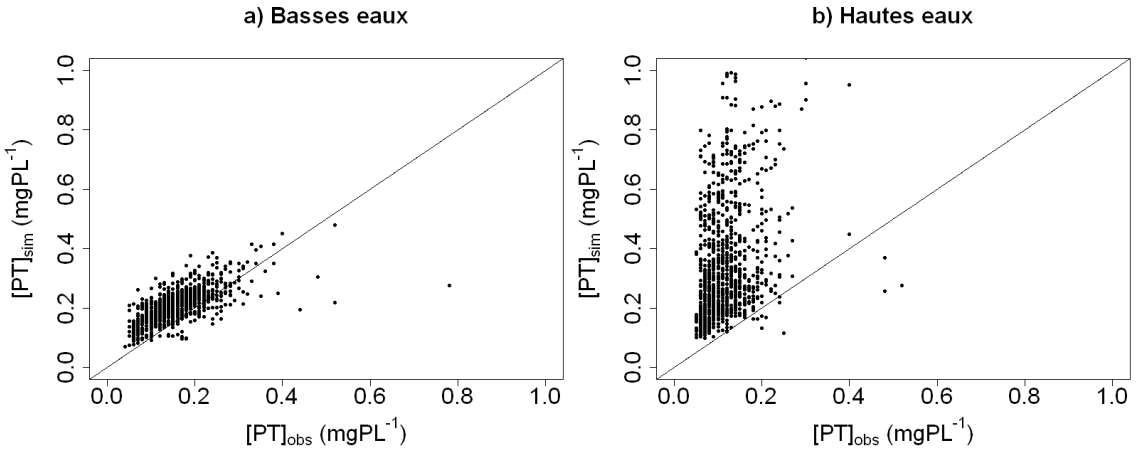


FIGURE 4.2 – Nuage de corrélation des concentrations en PT observées et simulées aux stations de mesure du SIAAP sur la Seine pour 2007-2011 a) en période de basses eaux et b) en période de hautes eaux (Vilmin et al., 2014)

peut notamment être due à une surestimation de l'adsorption du PRD sur les MES minérales. La capacité d'adsorption du PRD sur les MES minérales peut différer selon les conditions hydrologiques, en fonction de la composition de la MES. Le ratio C :P de la MOP en période de hautes eaux est probablement plus fort qu'en période de basses eaux. En effet, lors d'épisodes de hautes eaux, des détritus végétaux, avec de forts ratios C :P peuvent être transportés par l'écoulement. Cross et al. (2005) montrent par exemple que le ratio C :P des feuilles mortes peut atteindre des valeurs plus fortes que 10 000 mgC(mgP)$^{-1}$.

4.2 Simulation du PRD

4.2.1 Chroniques de PRD simulées

L'implémentation des processus d'adsorption du PRD sur les MES minérales dans le modèle PROSE permet d'améliorer la simulation des concentrations en PRD sur l'ensemble du linéaire simulé (Fig. 4.3 et 4.4 et Tab. 4.2). Sans adsorption, les pics de PRD pendant les périodes de basses eaux (comme pendant l'été 2010) sont surestimés, ce qui explique les forts biais entre concentrations en PRD simulées et observées (environ le double de ceux en période de basses eaux pour les stations situées plus en aval, cf. Tab. 4.2). L'implémentation des processus d'adsorption entraîne une réduction de la variabilité des concentrations en PRD simulées ce qui permet de se rapprocher des valeurs de variabilité des concentrations observées pour la plupart des stations de mesure. Les valeurs des pics de concentration en PRD sont correctement estimées par le modèle pour toute la période 2007-2012, la RMSE en période de basses eaux est ainsi réduite de 17 % (de 0.054 mgP·L^{-1} à 0.045 mgP·L^{-1}) sur l'ensemble des stations SIAAP et de 58 % (de 0.106 mgP·L^{-1} à 0.045 mgP·L^{-1}) sur l'ensemble des stations RCS (stations sur la Marne comprises). Les concentrations simulées en période de hautes eaux sont également améliorées. Les fortes concentrations en MES dans le milieu pendant ces périodes entraînent une forte capacité d'adsorption du PRD et donc une réduction des concentrations en PRD dans la colonne d'eau. La RMSE des concentrations en PRD simulées en période de hautes eaux est réduite de 14 % (de 0.043 mgP·L^{-1} à 0.037 mgP·L^{-1}) pour l'ensemble des stations SIAAP et de 42 % (de 0.052 mgP·L^{-1} à 0.030 mgP·L^{-1}) pour l'ensemble des stations RCS (stations sur la Marne

comprises). En dehors des stations les plus en amont, les concentrations en PRD simulées sont correctement corrélées aux concentrations mesurées dans le milieu, avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0.6 sur l'ensemble de la période simulée. Les concentrations simulées sont toujours surestimées à l'aval du domaine simulé, à la station de Poses, pendant la période hivernale de 2010-2011. Les très faibles concentrations mesurées pendant cette période ne sont pas observées plus en amont, dans la zone plus affectée par le rejets anthropiques.

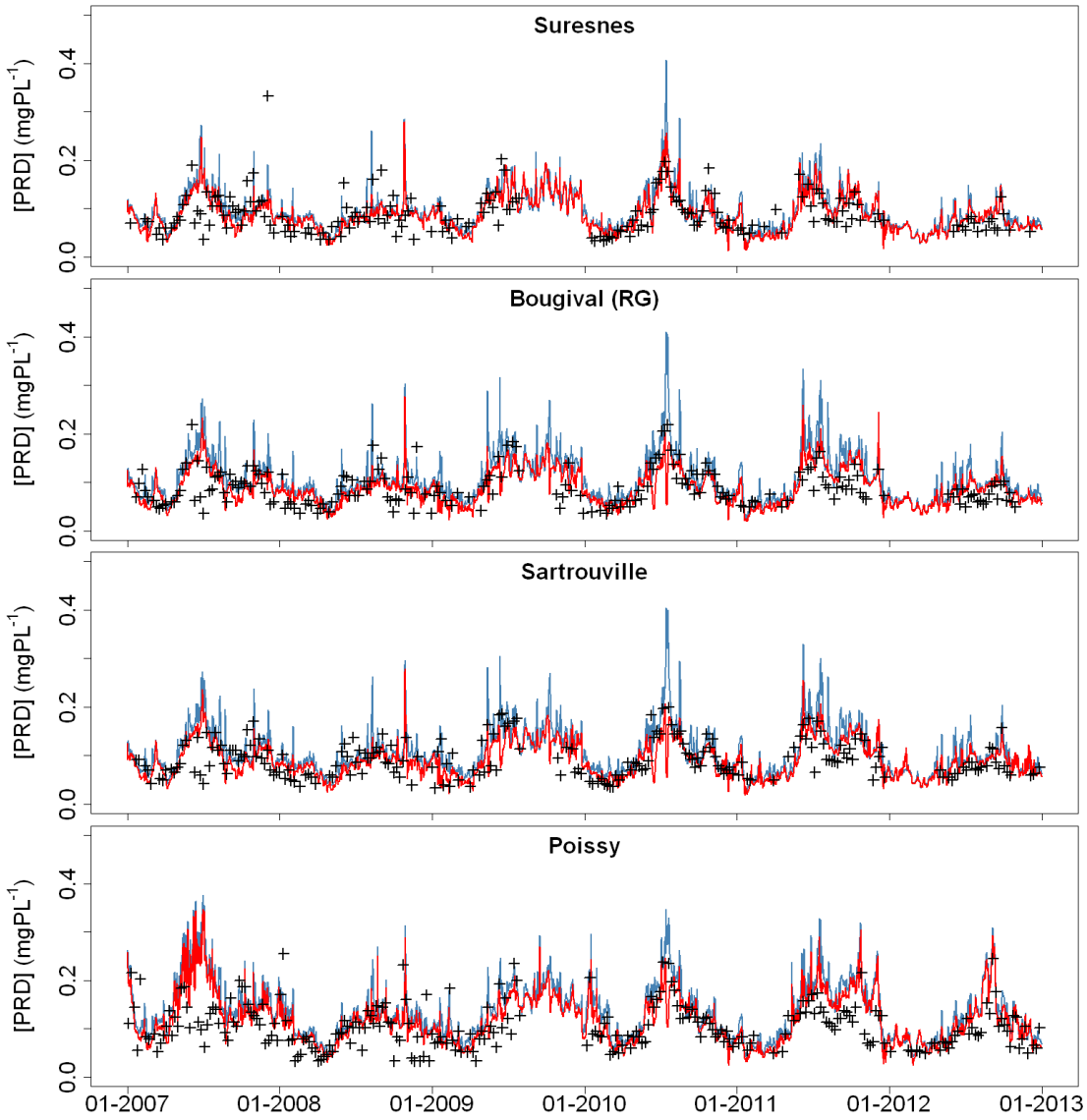


FIGURE 4.3 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP

TABLE 4.2 – Critères statistiques des concentrations en PRD aux stations de mesure

Basses eaux		observations		simulation sans adsorption					simulation avec adsorption				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Suresnes	104	0.103	0.038	0.121	0.039	0.55	0.019	0.041	0.113	0.035	0.54	0.010	0.036
Bougival (RG)	112	0.104	0.040	0.139	0.048	0.60	0.035	0.053	0.115	0.031	0.43	0.011	0.040
Sartrouville	122	0.107	0.037	0.135	0.045	0.59	0.029	0.048	0.114	0.033	0.43	0.007	0.038
Poissy	122	0.121	0.045	0.165	0.053	0.62	0.044	0.062	0.146	0.045	0.53	0.026	0.051
Meulan-en-Yvelines	38	0.134	0.049	0.233	0.067	0.75	0.099	0.108	0.161	0.051	0.84	0.027	0.039
Poses	130	0.145	0.048	0.283	0.096	0.63	0.138	0.157	0.193	0.061	0.78	0.047	0.061

Hautes eaux		observations		simulation sans adsorption					simulation avec adsorption				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Suresnes	90	0.072	0.038	0.084	0.031	0.54	0.012	0.036	0.074	0.027	0.44	0.002	0.036
Bougival (RG)	97	0.072	0.026	0.095	0.040	0.50	0.022	0.042	0.075	0.030	0.33	0.003	0.032
Sartrouville	99	0.075	0.029	0.091	0.034	0.62	0.016	0.032	0.073	0.026	0.55	-0.001	0.026
Poissy	134	0.089	0.041	0.112	0.040	0.58	0.022	0.043	0.095	0.035	0.57	0.006	0.036
Meulan-en-Yvelines	29	0.092	0.027	0.138	0.036	0.81	0.046	0.050	0.101	0.035	0.85	0.009	0.020
Poses	109	0.106	0.036	0.170	0.048	0.81	0.064	0.070	0.126	0.043	0.87	0.020	0.029

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{PRD}$: concentration moyenne en PRD ;
σ : écart-type des concentrations en PRD ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

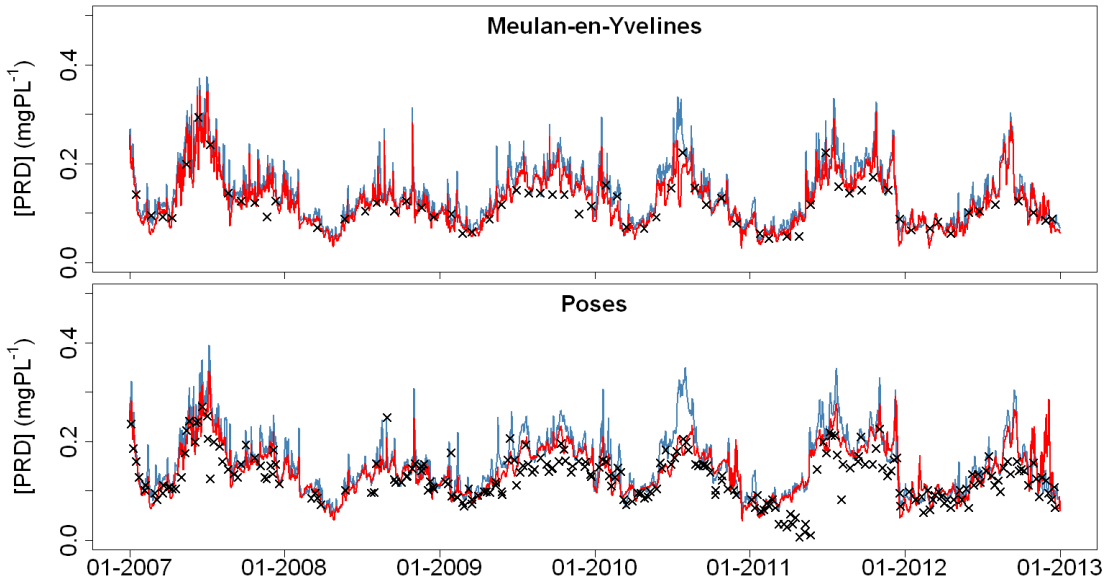


FIGURE 4.4 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations RCS

4.2.2 Analyse variographique

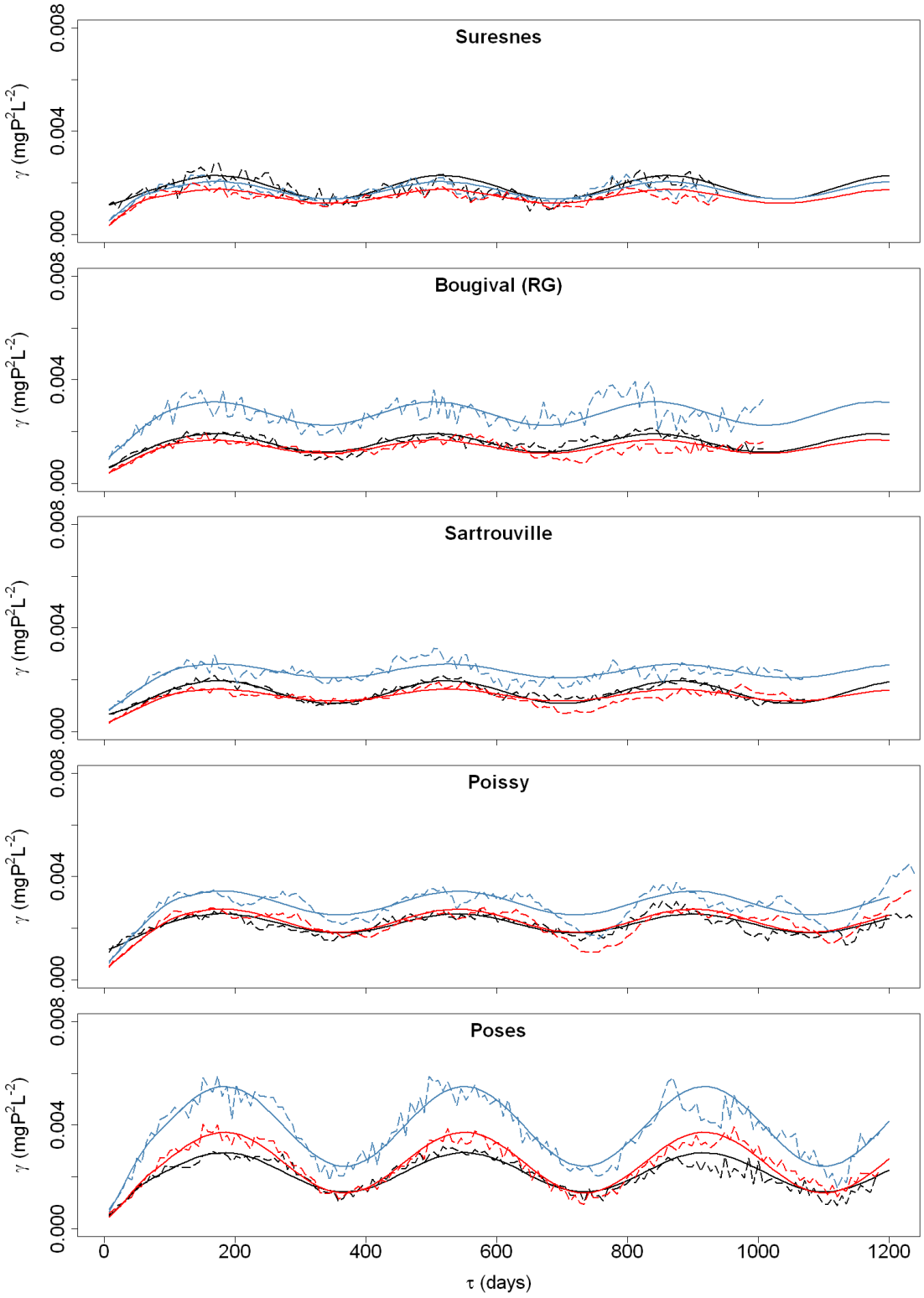


FIGURE 4.5 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en PRD (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec adsorption (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins)

L'analyse variographique des concentrations en PRD confirme l'amélioration significative de la modélisation par l'introduction des processus d'adsorption dans le modèle.

Sans adsorption dans le modèle, la variabilité des concentrations simulées est constamment surestimée tout au long du linéaire étudié (Fig. 4.5). Graphiquement, pour les 4 stations SIAAP de Suresnes, Bougival, Sartrouville et Poissy, cet écart semble surtout lié à des processus à moyen terme, l'écart entre la variabilité simulée et la variabilité observée augmente en effet constamment pour des pas de temps τ compris entre 7 et environ 100 jours. La surestimation de la variabilité des concentrations en PRD par le modèle est plus forte à l'aval du domaine, à Poses, où l'amplitude des variations annuelles simulées semble trop forte.

La variabilité des concentrations simulées en PRD est très proche de la variabilité des concentrations observées avec l'implémentation des processus d'adsorption, pour des échelles de temps hebdomadaire à pluri-annuelle (Fig. 4.5). L'ajustement conjoint d'un modèle linéaire de co-régionalisation aux variogrammes des concentrations en PRD observées et simulées permet d'évaluer l'effet de l'implémentation des processus d'adsorption dans le modèle sur la variabilité des concentrations en PRD à différentes échelles de temps :

- La variabilité infra-hebdomadaire (effet de pépite), qui, sans l'implémentation des processus d'adsorption à tendance a être surestimée, est sous-estimée pour l'ensemble des stations de mesure (Tab. 4.3). Elle représente environ 30 % à 60 % de la variabilité totale. Comme pour celle des concentrations observées en MES, une part de la composante pépitique de la variabilité des concentrations mesurées en PRD peut être liée à des erreurs de localisation spatiale ou temporelle de la mesure ou à des erreurs liées aux protocoles de prélèvement et de mesure (incertitude de la mesure). L'écart entre variabilité à court terme simulée et observée peut également être lié à une représentation erronnée des processus rapides affectant les concentrations en PRD dans le modèle. Cette possibilité est discutée plus loin, dans la section 4.3 (p. 93).
- La variabilité à moyen terme (composante sphérique) reste surestimée par le modèle tout au long du linéaire (Tab. 4.3). Cette surestimation compense la sous-estimation de la variabilité à court-terme et permet de simuler des valeurs de variabilité correctes pour des pas de temps de quelques dizaines de jours à plusieurs années.
- La variabilité saisonnière (composante périodique) est globalement correctement simulée (Tab. 4.3). Les composantes périodiques des variogrammes des concentrations simulées et observées sont fortement corrélées ($\rho > 0.9$), sauf pour les stations les plus en amont (Alfortville sur la Marne et Choisy-le-Roi sur la Seine). La variabilité saisonnière a tout de même tendance à être légèrement sous-évaluée à l'amont de la STEP Seine Aval et surestimée à l'aval de la STEP Seine Aval.

TABLE 4.3 – Critères d'ajustement des modèles variographiques aux variogrammes des concentrations mesurées et simulées en PRD

Sans adsorption

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgP·L^{-1})^2	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	1.83	0.59	0.34	0.31	70	0.16	3.45	1.00	345	0.25	0.74	0.97
Bougival (RG)	1.56	0.36	1.58	0.33	106	0.41	2.12	0.79	337	0.23	1.27	0.97
Sartrouville	1.52	0.42	1.16	0.46	126	0.29	3.07	0.82	350	0.30	0.59	1.00
Poissy	2.18	0.52	0.47	0.40	118	0.32	2.89	0.84	360	0.17	1.25	0.98
Poses	2.17	0.15	1.05	0.28	75	0.51	1.86	0.85	367	0.34	2.08	1.00

Avec adsorption

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgP·L^{-1})^2	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	1.83	0.59	0.17	0.25	70	0.16	3.56	1.00	345	0.25	0.59	0.93
Bougival (RG)	1.56	0.36	0.58	0.10	106	0.41	1.29	0.65	337	0.23	0.73	0.90
Sartrouville	1.52	0.42	0.46	0.27	126	0.30	1.96	0.69	350	0.30	0.53	0.96
Poissy	2.18	0.52	0.36	0.38	118	0.32	2.11	0.72	360	0.17	1.20	1.00
Poses	2.17	0.15	0.82	0.18	75	0.51	1.01	0.76	367	0.34	1.56	1.00

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ_k : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

4.2.3 Calcul des quantiles de concentration en PRD

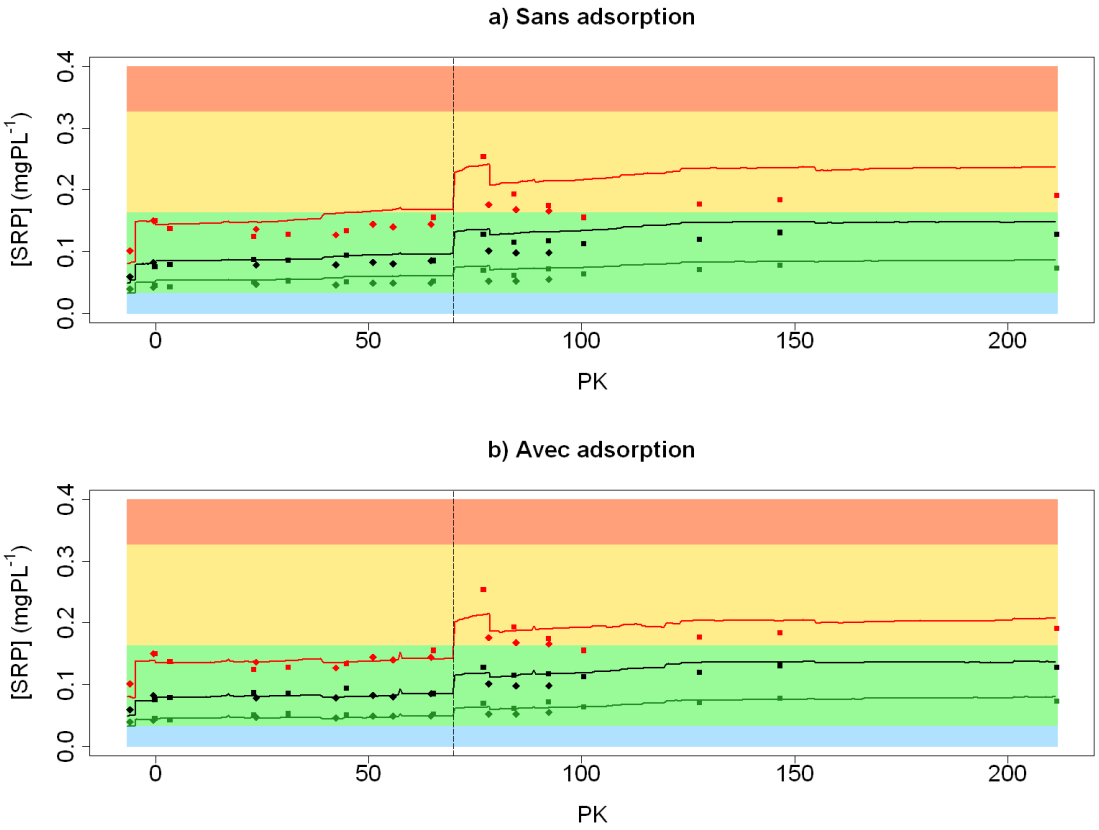


FIGURE 4.6 – Quantiles 10 % (vert), 50 % (noir) ans 90 % (rouge) des concentrations observées aux stations SIAAP (losanges) et RCS (carrés) pour la période 2007-2012 et simulées (traits pleins) a) sans adsorption et b) avec adsorption. Les aires bleue, verte, jaune et orange correspondent aux critères de « très bon », « bon », « médiocre » et « mauvais » états écologiques, selon la DCE.

Sans la prise en compte de l'adsorption, les quantiles 10 %, 50 % et 90 % des concentrations en PRD sont surestimés par le modèle (Fig. 4.6 a).

Les quantiles simulés à la station SIAAP la plus en amont (Choisy) ne coincident pas tout-à-fait avec ceux estimés aux stations de mesure. Ceci est dû aux écarts entre les données utilisées comme condition limite amont (fourni par le SEDIF) et les mesures SIAAP à Choisy-le-Roi (cf. sous-section 2.3.2, p. 54 du chapitre 2). Ce choix de condition limite amont a un effet spatialement très court sur les concentrations simulées en PRD. Les concentratons en PRD sont en effet correctement simulées dès Ivry-sur-Seine.

L'implémentation des processus d'adsorption dans le modèle améliore l'estimation des quantiles de concentrations sur la période de 6 ans. Les quantiles 10 % et 50 % des concentrations en PRD simulées concordent avec les quantiles des concentrations observées à toutes les stations de mesure SIAAP et RCS entre Ivry-sur-Seine et l'estuaire (Fig. 4.6 b). Dans le cadre de la DCE (Parliament Council of the European Union, 2000), l'état des cours d'eau en termes de concentrations en PRD est évalué sur la base des quantiles 90 % en concentration (Polus et al., 2010). L'implémentation des processus d'adsorption dans PROSE permet d'estimer des valeurs de quantile 90 % des concentrations en PRD en accord avec les mesures. Le quantile 90 % des concentrations en PRD estimées avec le modèle en aval de la confluence Seine-Oise (PK 78) est légèrement plus fort

que celui calculé à partir des mesures. Les mesures entre Triel-sur-Seine (PK 92) et Bonnières-sur-Seine (Pk 147) sont disponibles au pas de temps mensuel, ce qui ne permet pas forcément, sur une période de 6 ans, de rendre compte de la variabilité des concentrations en PRD et de toutes les gammes de concentration pouvant être atteintes dans le milieu (cf. chap. 8, p. 171).

La prise en compte des processus d'adsorption permet une meilleure estimation des critères de qualité de l'eau en termes de concentrations en PRD. PROSE peut être utilisé en tant qu'outil de gestion pour étudier l'impact de stratégies de réduction des apports en phosphore sur l'amélioration de la qualité de l'eau selon les critères de la DCE.

4.2.4 Sensibilité du modèle aux paramètres d'adsorption

Les valeurs des paramètres de Langmuir issues des expériences en laboratoire sont très variables (Grouz et al., 2013; Vilmin et al., 2014). En fonction de la date de prélèvement, le paramètre K_{ps} peut varier d'un facteur 30. Les valeurs de P_{ac} estimées pour les différents échantillons prélevés varient entre 2.8 et 12.8 mgP·g^{-1}. C'est pourquoi il est important d'évaluer l'effet du choix d'un jeu de paramètres unique sur la simulation des concentrations en PRD.

Comme le proposent Dubus et al. (2003), la sensibilité du modèle est évaluée en comparant la variation relative de la sortie de modèle (ΔSRP_{sim}) à la variation relative du paramètre d'entrée du modèle (ΔIP). Ces deux termes de variation sont calculés de la manière suivante :

$$\Delta IP = 100 \cdot \frac{IP - IP_{ref}}{IP_{ref}} \tag{4.2}$$

$$\Delta PRD_{sim} = 100 \cdot \frac{PRD_{sim} - PRD_{sim,ref}}{PRD_{sim,ref}} \tag{4.3}$$

IP est la valeur du paramètre d'entrée (P_{ac} ou K_{ps}) ; SRP_{sim} est la moyenne des concentrations en PRD simulées sur l'ensemble des 10 stations SIAAP sur la Seine pour la période 2007-2011 (Vilmin et al., 2014). L'indice «ref» indique la simulation de référence, réalisée avec les paramètres P_{ac}=12.8 mgP·g^{-1} et K_{ps}=0.01 mgP·L^{-1}. Seul un paramètre est testé à la fois, comme le proposent Félix and Xanthoulis (2005) et Cladière et al. (2014b), pour évaluer l'effet de chacun des deux paramètres indépendamment. Le choix de la gamme de valeurs testeé pour les deux paramètres est basé sur la variabilité du paramètre K_{ps}, qui est le plus variable des deux paramètres d'adsorption. Les paramètres de référence sont divisés et multipliés par 2, 5, 10, 20 et 30, afin de balayer l'ensemble des valeurs de K_{ps} et P_{ac} estimées expérimentalement (cf. Tab. 4.1, p. 81).

Les concentrations en PRD sont sensibles aux paramètres d'adsorption surtout pendant les période de basses eaux, pendant lesquelles les concentrations simulées en PRD augmentent de 50 % pour une multiplication par 10 du paramètre P_{ac} (Fig. 4.7 a).

À l'inverse, les concentrations calculées en PRD sont moins affectées par les valeurs des paramètres de Langmuir en période de hautes eaux. Une multiplication par 10 de l'un des deux paramètres d'adsorption entraîne en effet une réduction ou une augmentation des concentrations simulées en PRD de moins de 25 % (Fig. 4.7 b).

Lorsque $\Delta IP < 0$, la réponse du modèle au paramètre K_{ps} en hautes eaux diffère de son comportement en basses eaux. En effet, pour les périodes de hautes eaux, une hausse de K_{ps} entraîne une diminution des concentrations en PRD lorsque $\Delta IP < 0$ (Fig. 4.7 b). Ceci est dû à l'impact de la concentration amont en PIP. Les conditions limite amont des concentrations en PIP étant déterminées avec la même isotherme d'adsorption que celle utilisée pour simuler les processus d'adsorption, une hausse du paramètre K_{ps} entraîne une baisse de la concentration amont en PIP et donc une baisse de la quantité de PT entrant dans le système. L'effet des condition limite amont est également visible pour les fortes valeurs de P_{ac}, aussi bien en hautes eaux qu'en basses eaux. Pour $\Delta IP > 900$, une augmentation de P_{ac} entraîne une diminution des concentrations simulées

en PRD (Fig. 4.7 a et b). Les valeurs de P_{ac} correspondant à $\Delta IP > 900$ ne sont toutefois jamais atteintes lors de la détermination expérimentale des paramètres de Langmuir (Grouz et al., 2013; Vilmin et al., 2014).

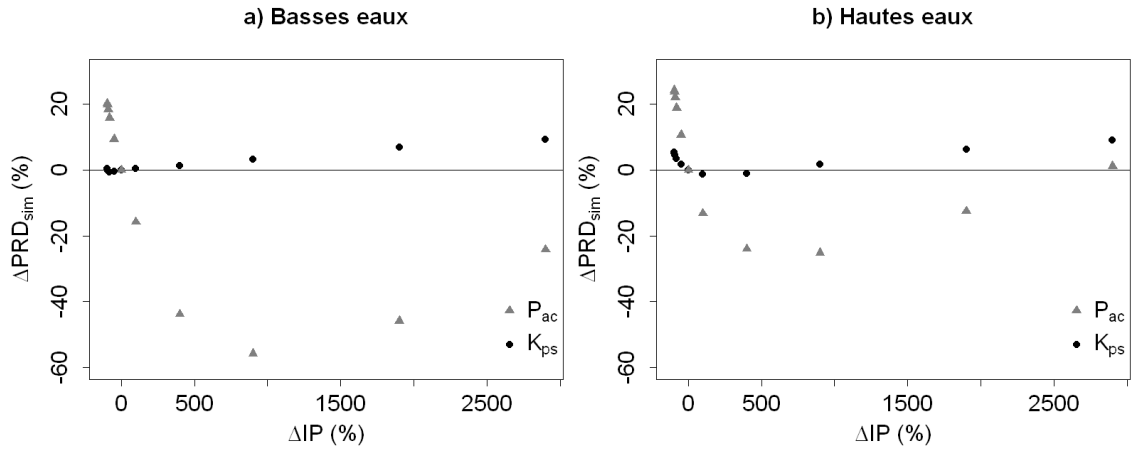


FIGURE 4.7 – Impact des paramètres K_{ps} et P_{ac} sur les concentrations moyennes en PRD simulées aux stations du SIAAP sur la Seine pour 2007-2011 a) en période de basses eaux et b) en période de hautes eaux (Vilmin et al., 2014)

4.2.5 Importance de la simulation de l'adsorption dans les modèles de qualité en rivière

La prise en compte des processus d'adsorption dans les modèles simulant la dynamique du PRD est essentielle pour estimer correctement les concentrations en PRD dans l'hydrosystème. L'exemple de la Seine confirme que ces processus entraînent une réduction des concentrations en PRD dans la colonne d'eau mais aussi de leur variabilité (Fig. 4.3 et 4.4, p. 84 et 4.4, et Fig. 4.5, p. 87). La représentation des processus d'adsorption dans les modèles permet aussi de simuler l'accumulation de PIP sur le fond de la rivière, ce qui est une des causes principales de perte de PRD dans la colonne d'eau dans les rivières et les lacs (Reddy et al., 1999; Walling, 1999; Selig and Schlungbaum, 2002). Cette implémentation permet également une meilleure estimation des exports de P par l'hydrosystème, dans lequel la part de P particulaire n'est pas négligeable et peut même être dans certains cas prédominante (Némery and Garnier, 2007b; Dorioz et al., 1998; James and Larson, 2008). Dans le cas de la Seine, l'adsorption semble contrôler les concentrations en SRP dans la colonne d'eau particulièrement en hautes eaux, lorsque plus de 70 % du PT est constitué de PIP. L'importance des interactions entre le P et les sédiments en ce qui concerne le contrôle des concentrations en PRD a été souligné dans des études antérieures pour d'autres zones d'étude (House and Denison, 2002; James and Barko, 2004; James and Larson, 2008). Les prélèvements biotique et abiotique de P dans les systèmes aquatiques peuvent être du même ordre de grandeur (Stutter et al., 2010; Lotting and Stanley, 2007). Les processus abiotiques peuvent devenir prédominants, particulièrement pendant les périodes de hautes eaux (James and Larson, 2008), et dans les systèmes où les MES sont composées de particules fines, qui ont une meilleure capacité d'adsorption (Lotting and Stanley, 2007).

4.3 Simulation des dynamiques du PRD à petites échelles de temps aux stations CARBOSEINE

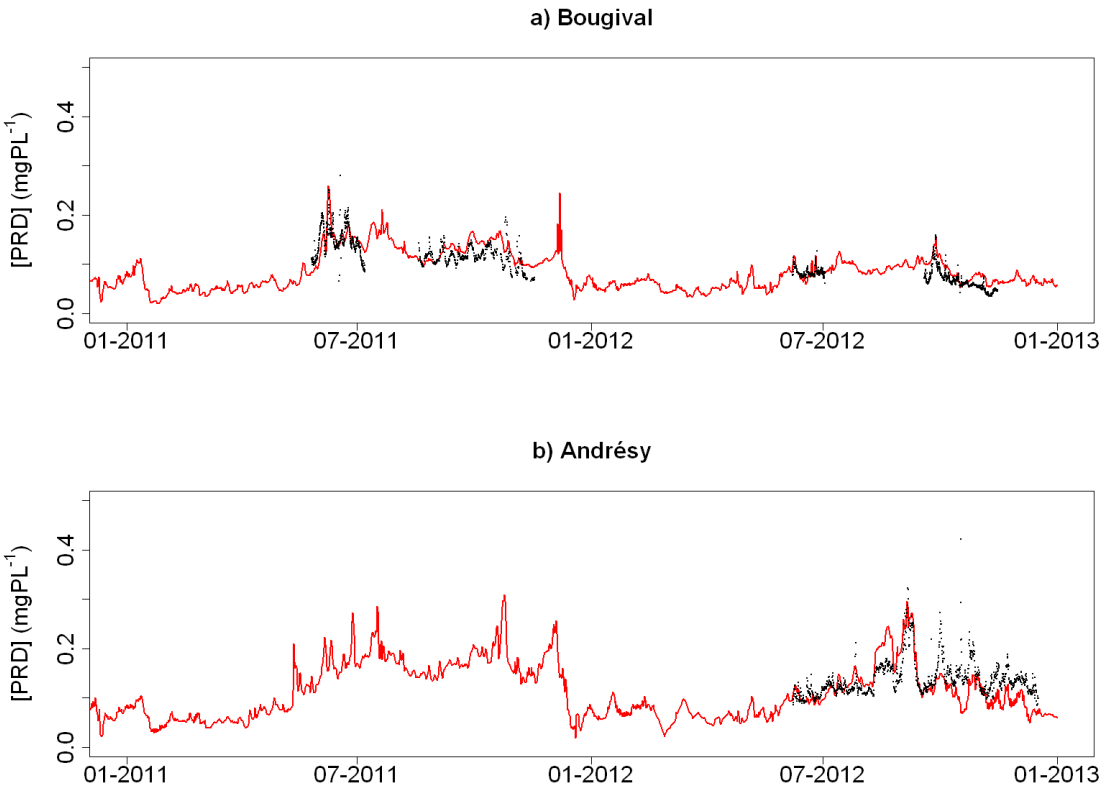


FIGURE 4.8 – Chroniques des concentrations en PRD observées (points noirs) et simulées (ligne rouge) aux stations CARBOSEINE de a) Bougival et b) Andrésy pour la période 2011-2012

Les premières séries temporelles de mesures haute fréquence des concentrations en PRD aux stations CARBOSEINE de Bougival et d'Andrésy permettent d'évaluer la simulation du PRD par le modèle PROSE à des échelles de temps inférieures à la semaine.

La variabilité temporelle des concentrations en PRD est très importante : les concentrations peuvent varier d'un facteur 2 à 3 en moins de 48 h (Groleau et al., 2012, 2013, 2014), ce qui illustre l'utilité de la mesure haute fréquence pour décrire le fonctionnement de l'écosystème, tant pour la compréhension des processus que pour l'évaluation de la qualité de l'eau selon les normes de la DCE.

La simulation du PRD est comparée aux mesures haute fréquence du réseau CARBOSEINE. Avec une description des conditions limite au pas de temps journalier, les formalismes utilisés dans PROSE permettent de simuler les chroniques à pas de temps fin aux stations de Bougival (Fig. 4.8 a) et d'Andrésy (Fig. 4.8 b). Pour l'année 2012, les RMSE obtenues pour les concentrations en PRD simulées aux stations de Bougival et d'Andrésy sont respectivement de 0.023 mgP·L^{-1} et 0.038 mgP·L^{-1}. Les chroniques simulées et observées aux stations CarboSeine pour l'année 2012 sont fortement corrélées, avec des coefficients de corrélation de 0.85 pour la station de Bougival et de 0.63 pour celle d'Andrésy. La mesure haute fréquence permet également d'accéder à la variabilité aux petites échelles de temps des concentrations. La comparaison des variogrammes des concentrations en PRD observées et simulées aux stations CARBOSEINE montre que la variabilité

des concentrations en PRD, qui est correctement simulée le long de l'axe Paris-Poses pour des pas de temps hebdomadaires à pluri-annuels (cf. section4.2, p. 83), est aussi bien reproduite à des pas de temps plus faibles (Fig. 4.9). La variabilité des concentrations en PRD simulées à Bougival est très proche de celle observée pour des pas de temps de 4 h à plus de 100 jours (Fig. 4.9 a). À la station d'Andrésy, pour des pas de temps supérieurs à un mois, le modèle surestime la variabilité des concentrations en PRD (Fig. 4.5 b). Il a cependant été montré que le modèle PROSE simule correctement la variabilité des concentrations en PRD à de telles échelles de temps le long de l'axe Paris-Poses (cf. section 4.2, p. 83). Au niveau de la station d'Andrésy, des sources d'erreur extérieures aux processus biogéochimiques simulés par PROSE peuvent induire des erreurs sur la variabilité des concentrations simulées en PRD : i) cette station est située dans un bras où le débit est contrôlé par des ouvrages hydrauliques, ii) elle est située juste à l'aval de la confluence avec l'Oise. La représentation approximative des mouvements de barrage à Andrésy, en rive gauche, et Denouval, en rive droite, peut entraîner une mauvaise estimation des débits et des processus hydro-sédimentaires dans le bras de Seine. Comme montré plus haut, ces erreurs sur la simulation des processus physiques peut entraîner des erreurs d'estimation des flux biogéochimiques affectant les concentrations en PRD. De plus, PROSE simule au niveau d'une confluence un mélange instantané des masses d'eau provenant des deux branches amont. Or, au niveau de la station de mesure d'Andrésy, il a été observé que la masse d'eau provient quasiment en intégralité de la Seine. La méthode de simulation du mélange des masses d'eaux a donc une influence sur les concentrations simulées directement en aval des confluences. La variabilité des concentrations en PRD simulées à Andrésy est bien reproduite pour des pas de temps plus courts, de 4 h à 20 jours.

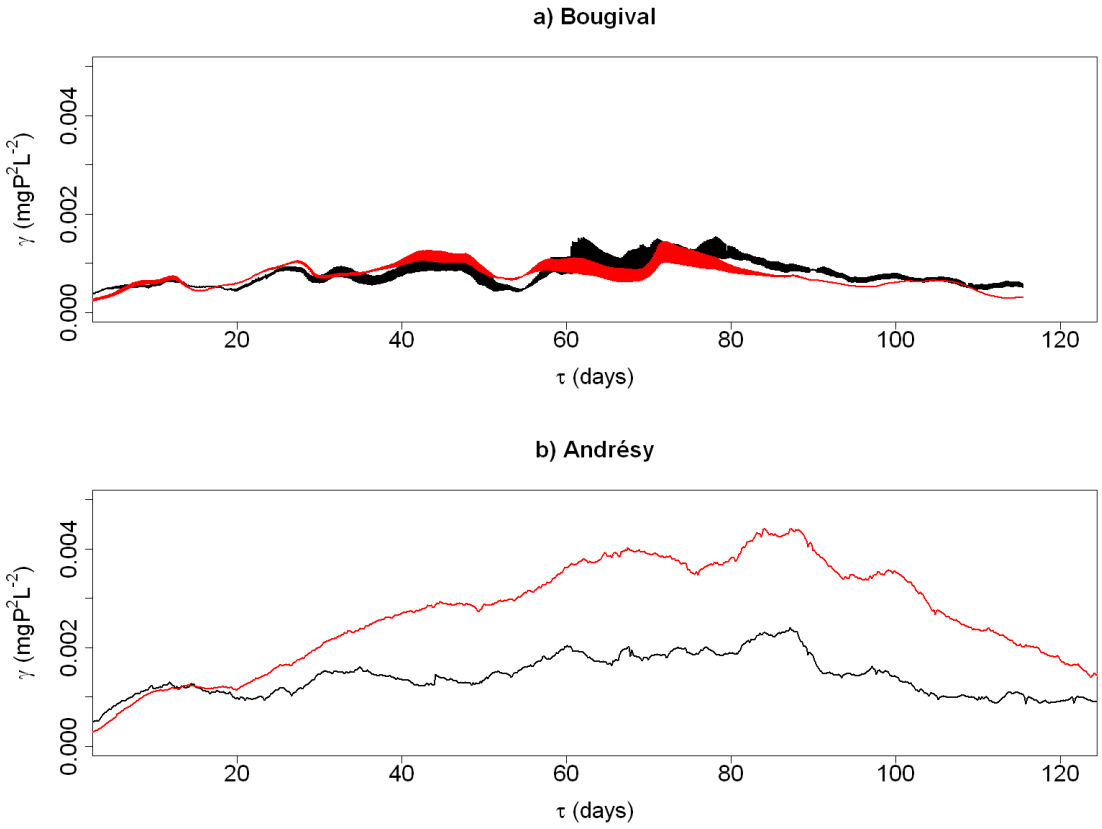


FIGURE 4.9 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en PRD observées (noir) et simulées (rouge) aux stations CARBOSEINEde a) Bougival et b) Andrésy

Ceci montre que les processus contrôlant les concentrations en PRD, comme l'adsorption, sont bien simulés par le modèle, même à des pas de temps fins. La loi d'adsorption utilisée dans le modèle est effectivement déterminée sur des expériences en laboratoire de 4 h et son implémentation à des échelles spatio-temporelles plus grandes permet de bien reproduire les interactions entre MES et PRD à pas de temps fin. Le modèle PROSE est un outil performant pour la simulation des concentrations en PRD dans le milieu et peut notamment être employé en complément des mesures pour approfondir notre compréhension du fonctionnement du système.

4.4 Pistes d'amélioration pour la simulation du P

Grâce à l'implémentation de l'adsorption dans le modèle, PROSE permet une bonne simulation des concentrations en PRD dans le milieu. Les concentrations en PT restent cependant surestimées par le modèle, surtout en période de hautes eaux. Plusieurs pistes sont envisageables pour améliorer notre compréhension du cycle du P et sa représentation dans le modèle :

- Affiner les conditions limite amont en PRD : la mauvaise corrélation entre les concentrations amont en PRD (données SEDIF) et les mesures du SIAAP à Choisy-le-Roi souligne la difficulté de choisir une condition limite amont fiable (cf. sous-section 2.3.2, p. 54). La mise en place d'un système de mesure des concentrations en PRD aux stations amont permettrait de bien contraindre le modèle en amont et, s'il persite des écarts entre cette mesure amont et les mesures hebdomadaires du SIAAP, de réaliser un co-krigeage pour mettre en cohérence les deux jeux de données.
- Vérifier la répartition de la matière organique : la méthode employée pour déterminer les différentes formes de matière organique (dissoute ou particulaire, réfractaire ou biodégradable) est basée sur des corrélations avec les concentrations en MES et la mesure de DBO (Servais et al., 1987, 1998; Tusseau-Vuillemin et al., 2002). Ces relations, ainsi que les caractéristiques des différentes fractions de matière organique, ont pu évoluer suite aux récentes améliorations du traitement des eaux usées.
- Implémenter un ratio C :P variable pour la matière organique : la grande variabilité des ratios C :P rencontrés dans la littérature souligne la difficulté d'utiliser un ratio unique pour décrire l'ensemble des formes de la matière organique. L'introduction d'un ratio C :P variable dans le modèle, dépendant du type d'espèce biogéochimique et de son origine, pourrait aider à résoudre des problèmes d'estimation de la spéciation du P et des concentrations en PT pour les différentes sources de P.
- Déterminer les paramètres d'adsorption dans les rejets : dans les rejets de STEPs, la fraction de PIP est par exemple calculée avec le même formalisme de Langmuir que celui employé dans la colonne d'eau. La composition des MES, dont peut être fonction leur capacité d'adsorption (Wang et al., 2009b), est cependant différente dans la colonne d'eau et dans les effluents. La loi d'adsorption utilisée pour décrire les rejets détermine si le PRD contenu dans le rejet aura tendance à être adsorbé dans le milieu, ou si, au contraire, les MES rejetées désorberont du PRD.
- Étudier les processus d'adsorption pour différentes conditions hydrologiques : la loi d'adsorption utilisée a été déterminée sur des échantillons prélevés en période de basses eaux. Or, le modèle simule correctement les concentrations en PT en basses eaux. L'estimation des paramètres d'adsorption en hautes eaux serait nécessaire pour voir si un jeu de paramètres d'équilibre constant est suffisant pour bien simuler le PT quelles que soient les conditions hydrologiques. La nécessité d'introduire une relation entre débit et paramètres d'adsorption ou encore d'introduire le concept de temps de contact entre sédiments et PRD (plus court en hautes eaux) dans le calcul de l'adsorption pourra être examinée.

4.5 Points clé

- L'implémentation des processus d'adsorption dans PROSE permet d'améliorer significativement la simulation des dynamiques du PRD dans la Seine, en période de basses eaux comme en période de hautes eaux. Le modèle fournit une bonne estimation des quantiles des concentrations en PRD, et notamment du quantile 90 % qui est utilisé comme critère pour évaluer l'état écologique du milieu au sens de la DCE. PROSE peut être employé comme un outil de gestion performant en termes de simulation du PRD.
- Le rejet de la STEP Seine Aval engendre une forte augmentation de la variabilité des concentrations en PRD dans le milieu.
- Le cœur biogéochimique du modèle est validé à des échelles de temps plus fines grâce aux mesures haute fréquence du réseau CARBOSEINE : les formalismes utilisés pour la simulation du PRD dans PROSE permettent une bonne simulation des concentrations en PRD et de leur variabilité à des échelles de temps allant de 4 h à plusieurs années.
- L'estimation du PT, qui a tendance à être surestimé par le modèle, surtout en période de hautes eaux, pourrait être affinée grâce à l'étude des processus d'adsorption en hautes eaux et en améliorant la description des différentes fractions de matière organique. L'implémentation d'un ratio C :P variable pour les différentes fractions de matière organique semble être une étape nécessaire pour améliorer la représentation du cycle du phosphore.

Chapitre 5

Élements nutritifs : dynamiques de nitrification

Comme le phosphore, l'azote est un nutriment essentiel pour le métabolisme biologique. Il est prélevé de manière privilégiée par les producteurs primaires pour leurs besoins de croissance sous forme d'ammonium (NH_4^+). Dans les milieux aquatiques anthropisés, le NH_4^+ est principalement issu des eaux usées urbaines (DOs et rejets de STEPs). Il est également produit dans le milieu lors de la décomposition de la matière organique.

Au début des années 2000, des concentrations en NH_4^+ de 7 $mgN{\cdot}L^{-1}$ (soit 7 fois supérieures à la limite du bon état écologique selon la DCE) étaient fréquemment atteintes en aval de la STEP Seine Aval (Cébron, 2004; Aissa-Grouz et al., 2014). Depuis 2007, des unités de nitrification et dénitrification ont été mises en place à Seine Aval, afin d'éliminer le NH_4^+. Bien que les concentrations en NH_4^+ aient été significativement réduites, les réactions incomplètes de dénitrification au sein de la station d'épuration ont simultanément conduit à une augmentation des concentrations en nitrite dans les eaux de rejet et, par conséquent, dans la Seine (Rocher et al., 2011). Le nitrite est lui aussi une variable importante de la qualité de l'eau des rivières, en raison de sa toxicité pour les espèces vivantes à faibles concentrations (Lewis Jr. and Morris, 1986). L'une des conséquences connues de l'ingestion de nitrite, ou de la transformation de nitrate ingéré en nitrite, est la maladie du bébé bleu (Knobeloch et al., 2000). Sa concentration dans les milieux aquatiques anthropisés dépasse souvent les critères de bon état écologique définis par la DCE (Helder and De Vries, 1983; Morris et al., 1985; von der Wiesche and Wetzel, 1998; Garnier et al., 2006; Rocher et al., 2011).

Les améliorations de traitement dans la STEP de Seine Aval ont permis de considérablement réduire les flux d'azote provenant à l'estuaire. Ces améliorations ont modifié le fonctionnement biogéochimique du fleuve en aval du rejet en termes de cycle de l'azote. Avant 2007, le NH_4^+ était progressivement oxydé en NO_2^- au cours du transit de l'eau à l'aval de la STEP, le NO_2^- atteignant ainsi des concentrations maximales dans l'estuaire (Cébron, 2004). Un pic de concentration en NO_2^- est maintenant observé en aval de la STEP Seine Aval (Garnier et al., 2012a). Bien que le nitrite soit, en général, rapidement oxydé dans l'environnement, il persiste jusqu'à l'entrée de l'estuaire (Raimonet et al., 2014a), à des niveaux de concentrations dépassant le critère de bon état écologique. Outre les apports en NH_4^+ et NO_2^-, les STEPs sont une source potentielle de micro-organismes nitrifiants à la rivière (Servais et al., 1999; Brion et al., 2000; Cébron et al., 2003). Les rejets de STEPs augmentent le nombre de micro-organismes nitrifiants dans le système récepteur et modifient la structure des communautés observées dans le milieu (Cébron et al., 2004; Cazier et al., 2014). Ces modifications

sont fonction des traitements auxquels les effluents sont soumis avant leur rejet dans le milieu. La longévité des micro-organismes nitrifiants rejetés dans le milieu dépend de leur capacité à résister dans des conditions environnementales différentes de la STEP (Nogueira and Melo, 2006), et détermine l'activité nitrifiante dans la rivière.

Ce chapitre présente la modélisation des processus relatifs à l'ammonium et au nitrite depuis la mise en place du système de traitement par nitrification-dénitrification dans la STEP Seine Aval. Pour cela, les paramètres de croissance et les biomasses des communautés microbiennes nitrifiantes, oxydatrices d'ammonium (OA ou nitrosantes) et oxydatrices de nitrite (ON ou nitratantes), sont déterminés en Seine et dans les rejets de Seine Aval (Fig. 1.2, p. 32) grâce à l'interprétation de manipulations en batch en conditions contrôlées avec le module biogéochimique C-RIVE (Vilmin et al., 2012). Les paramètres déterminés par cette méthode sont ensuite appliqués au système Seine entre Paris et Poses pour simuler la dynamique des nitrites dans le milieu pour la période 2007-2012. L'accent est mis sur la simulation du NH_4^+ et du NO_2^-. Les résultats de simulation du NO_3^- (produit final des processus de nitrification) ne sont pas présentés ici mais sont présentés dans l'annexe D (p. 288). Les flux de NO_3^- proviennent en effet principalement des grandes plaines agricoles en amont de Paris et sont donc moins affectés par le rejet de Seine Aval et la nitrification dans le milieu (cf. chap. 7, sous-section 7.3.1, p. 159). Ce travail a fait l'objet d'une soumission au journal *Water Research* (Raimonet et al., 2014b).

5.1 Cycle de l'azote et hypothèses de modélisation

5.1.1 Le cycle de l'azote

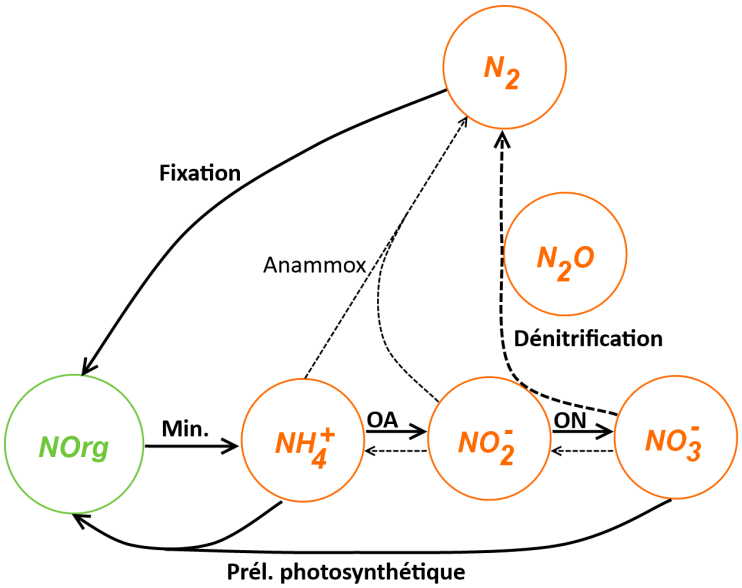


FIGURE 5.1 – Processus majeurs du cycle de l'azote dans les milieux aquatiques. Min.=minéralisation OA=oxydation de l'ammonium, ON=oxydation du nitrite.

Les formes dominantes d'azote dans les milieux d'eau douce sont le N_2 moléculaire dissous, l'ammonium (NH_4^+), le nitrite (NO_2^-), le nitrate (NO_3^-), ainsi que de nombreuses formes de composés organiques (Wetzel, 1983). Les flux d'azote apportés au milieu sont amplifiés par les activités *via* les apports d'engrais sur les terres agricoles (NO_3^-) ou les rejets ponctuels (surtout sous

la forme de matière organique et de NH_4^+). Le cycle de l'azote est contrôlé par des processus biotiques : l'oxydation et la réduction de formes inorganiques d'azote par des espèces microbiennes est couplée à une assimiliation par les espèces algales lors de la photosynthèse (Wetzel, 1983). L'une des principales sources d'azote dans la biosphère provient de la fixation du N_2 atmosphérique moléculaire. Dans le milieu, le NH_4^+ qui résulte de la décomposition de la matière organique est produit par les organismes hétérotrophes. Lors du métabolisme des différents organismes du milieu et à leur mort, cet azote est à nouveau libéré sous la forme de NH_4^+ par minéralisation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes. Le NH_4^+ et le NO_3^- sont prélevés par le phytoplancton et les plantes pour leur croissance. En milieu oxique, le NH_4^+ est oxydé en NO_2^- puis NO_3^- *via* l'activité de deux types de micro-organismes : les micro-organismes nitrosants qui oxydent le NH_4^+ en NO_2^- et les micro-organismes nitratants qui oxydent le NO_2^- en NO_3^-. En milieu peu oxygéné, l'activité de dénitrification ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$) participe activement à la capacité d'auto-épuration et constitue une perte directe d'azote pour le milieu aquatique (Teissier, 2001). Une dénitrification incomplète peut être à l'origine d'une production de NO_2^- (Wilderer et al., 1987; Kelso et al., 1997; Philips et al., 2002; Park and Bae, 2009) ou d'émissions de N_2O, qui est un important gaz à effet de serre, vers l'atmosphère (Garnier et al., 2007).

Ces processus peuvent avoir lieu dans la colonne d'eau ou dans l'eau interstitielle des sédiments accumulés au fond de la rivière. L'activité microbienne dans les sédiments peut ainsi constituer un puits ou une source de NH_4^+ et NO_2^- vis-à-vis de la colonne d'eau (cf. chap. 7, sous-section 7.3.1, p. 7.3.1).

5.1.2 Formalismes utilisés dans PROSE

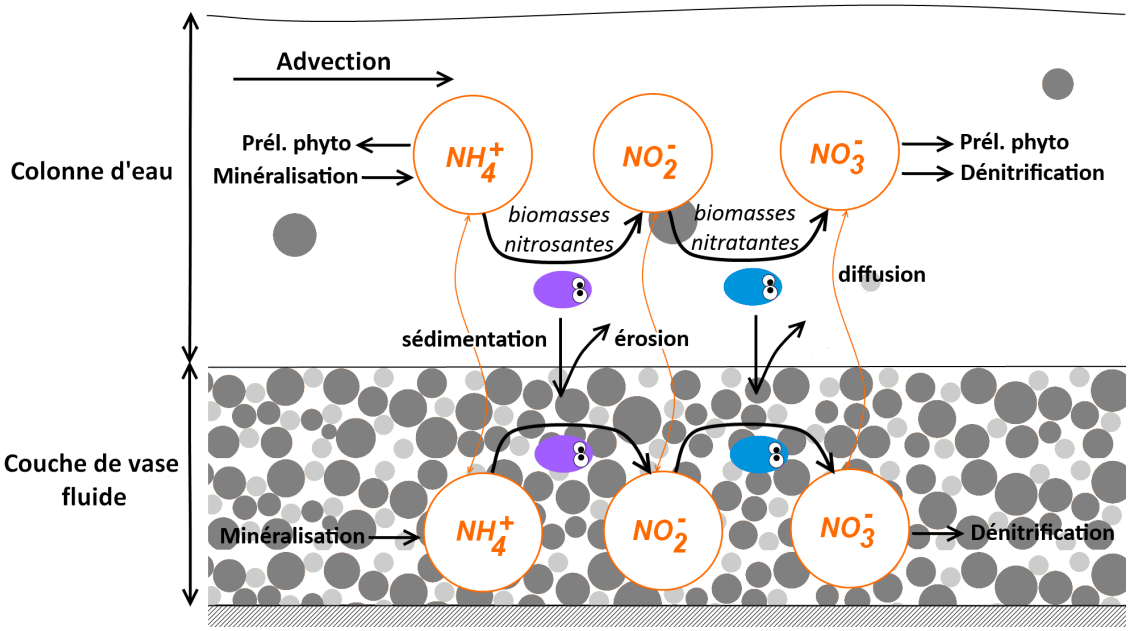


FIGURE 5.2 – Processus du cycle de l'azote simulés dans PROSE

Dans PROSE, les formes d'azote gazeuses ne sont pas représentées. Les dynamiques du NH_4^+, du NO_2^- et du NO_3^- sont simulées en faisant intervenir des micro-organismes pour les différents processus. La réduction du NO_3^- ou la dénitrification incomplète sont négligées. Les dynamiques du NO_2^- simulées ne sont donc affectées que par les apports et par la nitrification. La nitrification est représentée en deux étapes, faisant chacune intervenir un type de biomasse nitrifiante (nitrosante ou nitratante). Les biomasses des différentes communautés nitrifiantes dépendent de leur

TABLE 5.1 – Paramètres utilisés dans PROSE et C-RIVE pour décrire les processus de nitrification, valeurs fixées, valeurs testées lors de l'ajustement sur simulations de batchs et valeurs optimales obtenues

		Unité	Valeur fixe ou intervalle testé	Valeur optimale	
				Asnières	STEP SAV
	Variables				
$[NH_4^+]$	Concentration en ammonium	[mgN·L^{-1}]			
$[NO_2^-]$	Concentration en nitrite	[mgN·L^{-1}]			
$[NO_3^-]$	Concentration en nitrate	[mgN·L^{-1}]			
$[O_2]$	Concentration en oxygène dissous	[mgO_2·L^{-1}]			
$[BN]_{OA,j}$	Biomasse des micro-organismes oxydateurs d'ammonium de type j	[mgC·L^{-1}]	[0.0001-0.03]	0.0075	0.027
$[BN]_{ON,j}$	Biomasse des micro-organismes oxydateurs de nitrite de type j	[mgC·L^{-1}]	[0.0005-0.03]	0.001	0.008
	Paramètres des oxydateurs d'ammonium				
$T_{\text{opt},OA}$	Température optimale	[°C]	23		
σ_{OA}	Écart-type de la fonction de température	[°C]	12		
$mort_{OA}$	Taux de mortalité	[h^{-1}]	0.01		
$Y_{nit,OA}$	Rendement de nitrification	[molC·(molN)$^{-1}$]	0.09		
$K_{O_2,OA}$	Demi-saturation vis-à-vis de l'O_2	[mgO_2·L^{-1}]	0.5		
$r_{O_2,OA}$	Nombre de moles de O_2 consommées pour une mole de NH_4^+ oxydée	[sans dimension]	1.5		
$V_{sed,OA}$	Vitesse de sédimentation	[m h^{-1}]	0.1		
$\mu_{\max,OA}$	Taux de croissance maximale	[h^{-1}]	[0.01-0.2]	0.04	0.05
$K_{NH_4^+,j}$	Demi-saturation vis-à-vis du NH_4^+	[mgN·L^{-1}]	[0.1-20]	2	1.5
	Paramètres des oxydateurs de nitrite				
$T_{\text{opt},ON}$	Température optimale	[°C]	23		
σ_{ON}	Écart-type de la fonction de température	[°C]	12		
$mort_{ON}$	Taux de mortalité	[h^{-1}]	0.01		
$Y_{nit,ON}$	Rendement de nitrification	[molC·(molN)$^{-1}$]	0.026		
$K_{O_2,ON}$	Demi-saturation vis-à-vis de l'O_2	[mgO_2·L^{-1}]	1.1		
$r_{O_2,ON}$	Nombre de moles de O_2 consommées pour une mole de NO_2^- oxydée	[sans dimension]	0.5		
$V_{sed,ON}$	Vitesse de sédimentation	[m h^{-1}]	0.1		
$\mu_{\max,ON}$	Taux de croissance maximale	[h^{-1}]	[0.01-0.2]	0.07	0.04
$K_{NO_2^-,j}$	Demi-saturation vis-à-vis du NO_2^-	[mgN·L^{-1}]	[0.1-20]	10	0.3

taux de croissance, de leur taux de mortalité, et de leur vitesse de sédimentation (Billen et al., 2010; Polus et al., 2011) :

$$\frac{\mathrm{d}[BN]_{i,j}}{\mathrm{d}t} = \left(\mu_{i,j} - \mathrm{e}^{-\frac{(T-T_{\mathrm{opt},i})^2}{\sigma_i^2}}\, mort_i - V_{sed,i}\right)[BN]_{i,j} + \frac{1}{h}\,\Phi_{ero,i,j} \tag{5.1}$$

$\Phi_{ero,i,j}$ (flux de biomasse nitrifiante érodé) est proportionnel au flux total d'érosion, calculé selon la théorie de la capacité de transport, tel que décrit au chapitre 2 (p. 50). h est la hauteur d'eau. Les indices i et j indiquent la fonction de l'espèce nitrifiante (oxydateur d'ammonium — OA — ou de nitrite — ON) et son origine (eau de Seine en amont de Seine Aval ou eau de rejet), respectivement. À chaque instant, le taux de croissance des communautés nitrifiantes dépend de la température, ainsi que des concentrations en oxygène dissous et en substrat (ammonium pour les communautés nitrosantes et nitrite pour les communautés nitratantes) :

$$\mu_{OA,j} = \mu_{\max,OA,j}\, \mathrm{e}^{-\frac{(T-T_{\mathrm{opt},OA})^2}{\sigma_{OA}^2}} \left(\frac{[NH_4^+]}{[NH_4^+] + K_{NH_4^+,OA,j}}\right)\left(\frac{[O_2]}{[O_2] + K_{O_2,OA}}\right) \tag{5.2}$$

$$\mu_{ON,j} = \mu_{\max,ON,j}\, \mathrm{e}^{-\frac{(T-T_{\mathrm{opt},ON})^2}{\sigma_{nat}^2}} \left(\frac{[NO_2^-]}{[NO_2^-] + K_{NO_2^-,ON,j}}\right)\left(\frac{[O_2]}{[O_2] + K_{O_2,ON}}\right) \tag{5.3}$$

Les quantités consommées et produites d'ammonium, de nitrite et d'oxygène dissous (sauf en conditions contrôlées, où la concentration en oxygène est fixée à la valeur de saturation) dépendent des rendements de nitrification des communautés nitrifiantes :

$$\frac{\mathrm{d}[NID_{cons}]}{\mathrm{d}t} = -\sum_j \frac{\mu_{i,j}}{Y_{nit,i}}[BN]_{i,j} \tag{5.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}[O_2]}{\mathrm{d}t} = -\sum_j r_{O_2,i} \cdot \frac{\mu_{i,j}}{Y_{nit,i}}[BN]_{i,j} \tag{5.5}$$

$$\frac{\mathrm{d}[NID_{prod}]}{\mathrm{d}t} = +\sum_j \frac{\mu_{i,j}}{Y_{nit,i}}[BN]_{i,j} \tag{5.6}$$

$[NID_{cons}]$ et $[NID_{prod}]$ correspondent aux concentrations $[NH_4^+]$ et $[NO_2^-]$ pour les communautés nitrosantes et $[NO_2^-]$ et $[NO_3^-]$ pour les communautés nitratantes.

Outre les processus de nitrification, l'ammonium est produit dans le milieu lors de la minéralisation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes. Le nitrate peut être consommé par dénitrification lorsque le milieu est peu oxygéné. Dans la colonne d'eau, le phytoplancton prélève de l'ammonium et du nitrate lors de sa croissance. Les processus de nitrification, minéralisation de la matière organique et de dénitrification sont simulés dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire. Les différentes espèces azotées ainsi que les micro-organismes intervenant dans les différents processus sont échangés entre ces deux compartiments *via* des processus d'érosion ou de sédimentation pour les espèces particulaires et de diffusion pour les espèces dissoutes. Pour plus de précisions sur les formalismes utilisés pour ces processus, veuillez vous référer à l'annexe A (p. 215).

5.2 Détermination des paramètres de croissance des communautés nitrifiantes

Les processus contrôlant le devenir de l'ammonium et du nitrate sont assez bien contraints dans le modèle RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et al., 2007; Flipo et al., 2007a; Polus et al.,

2011). En revanche, l'introduction de nouvelles technologies de traitement à la STEP Seine Aval a modifié les conditions du milieu en aval du rejet. Bien que les concentrations en ammonium aient été réduites à des niveaux atteignant généralement le bon état écologique, les réactions incomplètes de dénitrification au sein de la STEP ont simultanément conduit à une augmentation des concentrations en nitrite dans les eaux de rejet et, par conséquent, dans la Seine (Rocher et al., 2011). L'étude du devenir de ce nitrite dans le milieu récepteur est indispensable.

5.2.1 Procédure de détermination des paramètres de croissance

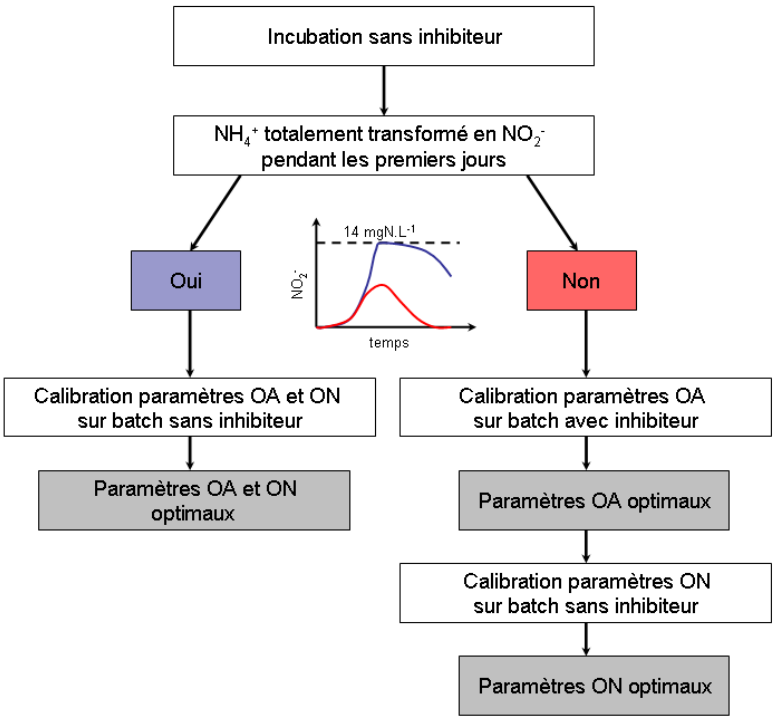


FIGURE 5.3 – Procédure d'ajustement des paramètres des communautés oxydatrices d'ammonium (OA) et de nitrite (ON)

Afin de préciser l'effet de la STEP Seine Aval sur les concentrations en NO_2^- dans le milieu récepteur, des échantillons d'eau sont prélevés dans la Seine à Asnières, en amont de la STEP Seine Aval, ainsi que dans le rejet de la STEP (Raimonet et al., 2014a). Ces échantillons sont incubés en batch pendant 14 jours à 20 °C dans le noir, en présence ou non d'inhibiteurs, après avoir été enrichis en NH_4^+ à hauteur de 14 mgN·L^{-1}, afin d'étudier les cinétiques d'oxydation de l'ammonium et du nitrite indépendamment, ou les deux processus simultanément (Cébron et al., 2005; Raimonet et al., 2013, 2014a). Les concentrations en NO_2^- sont déterminées par colorimétrie (Rodier, 1984), comme décrit dans Raimonet et al. (2013). Ces incubations et analyses ont été réalisées par Mélanie Raimonet, dans le cadre de son post-doctorat ; elles ne sont pas décrites en détail ici.

Les concentrations en azote inorganique et en biomasses nitrifiantes dans les batchs sont simulées avec le module C-RIVE (Vilmin et al., 2012), qui correspond à une version *stand-alone* du cœur de calcul biogéochimique de PROSE. L'hypothèse est posée que seuls les processus de nitrification affectent les concentrations en nitrite dans les échantillons. Les échantillons étant constamment agités, l'oxygène est considéré comme étant à saturation à tout instant et les vitesses de sédimentation et les flux d'érosion des micro-organismes nitrifiants sont fixés à zéro.

Des échantillons d'eau de Seine à Asnières et d'eau du rejet de Seine Aval, enrichis en NH_4^+ pour obtenir une concentration initiale de 14 mgN·L^{-1}, sont incubés en batch pendant 2 semaines sans inhibiteurs. Les chroniques de concentrations en NO_2^- sont analysées afin de déterminer si une seconde expérience d'incubation est nécessaire pour l'ajustement des paramètres de croissance et les biomasses des micro-organismes nitrifiants (Fig. 5.3). Deux situations peuvent être rencontrées :

1. L'oxydation du NH_4^+ et celle NO_2^- ne surviennent pas simultanément. Dans ce cas, l'intégralité du NH_4^+ initial est tranformée en NO_2^- pendant les premiers jours de l'expérience. Le NO_2^- atteint la concentration maximale possible de 14 mgN·L^{-1} (correspondant à la concentration initiale en NH_4^+) avant d'être oxydé (cf. échantillon d'eau de Seine, Fig. 5.4 a, p. 104).

2. Le NH_4^+ et le NO_2^- sont oxydés simultanément. Dans ce cas, la concentration en NO_2^- dans le batch n'atteint jamais la valeur maximale de 14 mgN·L^{-1} (cf. échantillon du rejet de la STEP Seine Aval, Fig. 5.4 b, p. 104).

Dans le premier cas, une seule incubation est nécessaire. Les paramètres de croissance et les biomasses des micro-organismes oxydateurs d'ammonium et de nitrite sont déterminés séparément sur les phases de croissance et de décroissance de concentration en NO_2^-. L'oxydation de l'ammonium est ajustée de l'instant initial de l'expérience jusqu'au moment du pic de concentration en NO_2^- de 14 mgN·L^{-1} (jour 8 de l'expérience d'incubation d'eau de Seine, Fig. 5.4 a, p. 104). L'oxydation du nitrite est ensuite ajustée sur la fin de la période d'expérimentation.

Dans le second cas, l'incubation sans inhibiteurs ne permet pas d'identifier séparément les paramètres des micro-organismes nitrosants et nitratants. Une manipulation en batch supplémentaire est nécessaire. La biomasse et les paramètres cinétiques de croissance des micro-organismes nitrosants sont déterminés grâce à une incubation en présence d'un inhibiteur pour les communautés oxydatrices de nitrite (chlorate de sodium à 10 mM, comme décrit dans Cébron et al. (2005) et Raimonet et al. (2014a)). Les valeurs obtenues pour ces micro-organismes sont ensuite utilisées pour simuler les concentrations en NO_2^- dans le batch non inhibé et déterminer les paramètres des micro-organismes oxydateurs de nitrite. Pendant cette deuxième étape d'ajustement, un facteur de correction de la croissance maximale des micro-organismes nitrosants est également ajusté. Ce facteur est introduit du fait que la production observée en nitrite est plus lente dans les batchs inhibés par rapport aux batchs non inhibés (Fig. 5.4 b, p. 104), ce qui est certainement lié à une plus forte mortalité des oxydateurs d'ammonium ou à une limitation de la croissance en présence de l'inhibiteur.

La réponse du modèle à une large gamme de paramètres est analysée grâce à plusieurs paramètres statistiques (RMSE et corrélation). Pour chaque type de micro-organismes (nitrosants ou nitratants) et pour chaque échantillon (eau de Seine ou eau de STEP), des valeurs de biomasses initiales comprises entre 0.0001 mgC·L^{-1} et 0.03 mgC·L^{-1} sont testées (Tab. 5.1). Des taux de croissance maximale compris entre 0.01 et 0.2 h^{-1} et des constantes de demi-saturation vis-à-vis du NH_4^+ ou du NO_2^- comprises entre 0.1 et 20 mgN·L^{-1} sont également testées (Tab. 5.1).

Les valeurs optimales de biomasses initiales ($[BN]_{i,j}$), et des paramètres cinétiques de croissance des communautés nitrifiantes ($\mu_{\max,i,j}$, $K_{NH_4^+,OA,j}$ et $K_{NO_2^-,ON,j}$) sont obtenues par la minimisation de la RMSE des concentrations simulées dans les batchs avec et sans inhibiteurs. Les taux de mortalité, les rendements de nitrification et les fonctions de dépendance à la température ($T_{\text{opt},i}$ et σ_i) sont issues d'études antérieures (Brion and Billen, 1998; Garnier et al., 2007) et sont maintenues constantes au cours de la procédure d'ajustement.

5.2.2 Paramètres de nitrification optimaux

5.2.2.1 Résultats

Pour l'échantillon d'eau de Seine, une seule incubation en batch, sans inhibiteurs, est utilisée pour déterminer les paramètres des oxydateurs d'ammonium et de nitrite (Fig. 5.4 a). La biomasse et les paramètres de croissance des oxydateurs d'ammonium sont déterminés sur les 7 premiers jours de l'expérience, pendant lesquels seuls les oxydateurs d'ammonium sont actifs, la concentration en NO_2^- atteignant la concentration initiale en NH_4^+ de 14 mgN·L^{-1}. À partir du jour 8, les concentrations en NO_2^- commencent à décroître, indiquant le démarrage de l'activité des micro-organismes oxydateurs de nitrite. La biomasse et les paramètres de croissance des micro-organismes oxydateurs de nitrite sont déterminés sur les 6 derniers jours de l'expérience. Avec ces paramètres, les concentrations simulées en nitrite reproduisent bien les concentrations mesurées dans le batch non inhibé (Fig. 5.4 a, corrélation = 0.93 et RMSE = 2.32 mgN·L^{-1} — 0.44 mgN·L^{-1} sans le point du jour 8).

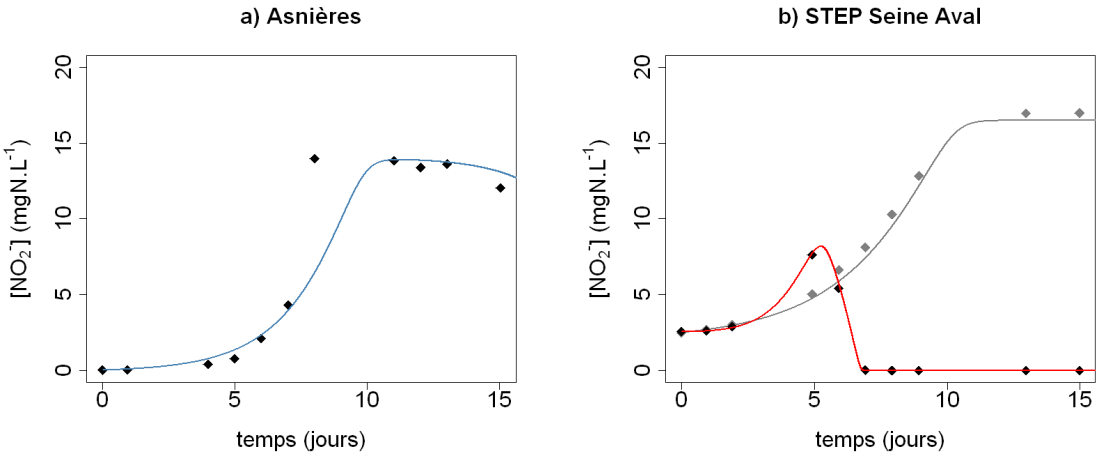


FIGURE 5.4 – Ajustements optimaux des chroniques de concentration en nitrite lors des manipulations d'incubation a) pour l'échantillon d'eau de Seine en amont de Seine Aval, sans inhibiteurs et b) pour l'échantillon d'eau de rejet avec inhibition de la nitratation (gris) et sans inhibiteurs (rouge). Les losanges représentent les mesures de concentration dans les batchs.

Pour l'échantillon d'eau du rejet de Seine Aval, les concentrations en NO_2^- n'atteignent pas la valeur maximale possible de 14 mgN·L^{-1} (Fig. 5.4 b). Les communautés oxydatrices d'ammonium et de nitrite sont donc actives simultanément. Deux manipulations d'incubation sont donc nécessaires pour déterminer les paramètres de ces deux communautés, l'une avec inhibition des communautés nitratantes, et l'autre sans inhibiteur. L'incubation en présence d'un inhibiteur permet de déterminer les paramètres des communautés nitrosantes ; l'expérience d'incubation sans inhibiteur permet ensuite de déterminer les paramètres des communautés nitratantes. Le rejet de la STEP Seine Aval contient des concentrations en micro-organismes nitrifiants supérieures d'un à deux ordres de grandeur aux concentrations dans la Seine en amont du rejet : les concentrations en micro-organismes nitrosants et nitratants obtenues sont de 0.027 et 0.008 mgC·L^{-1}, respectivement. Comme pour l'eau de Seine en amont du rejet, les biomasses des micro-organismes oxydateurs d'ammonium ($[BN_{OA}]$) dans le rejet sont supérieures à celles des oxydateurs de nitrite ($[BN_{ON}]$) (d'un facteur 4). Les taux de croissance maximale (μmax) sont du même ordre de grandeur pour les communautés oxydatrices d'ammonium et de nitrite, proches des valeurs déterminées pour les espèces de la Seine (0.05 h^{-1} pour les oxydateurs d'ammonium et 0.04 h^{-1} pour les oxydateurs de nitrite). La constante de demi-saturation vis-à-vis du NH_4^+ obtenue pour

les communautés nitrosantes (1.5 mgN·L^{-1}) est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'échantillon d'eau de Seine. La valeur de $K_{NO_2^-}$ (0.3 mgN·L^{-1}) est quant-à-elle 30 fois plus faible. Ces paramètres permettent une très bonne simulation des concentrations en nitrite dans le batch contenant de l'eau de rejet sans inhibiteurs (Fig. 5.4 b, corrélation > 0.99 et RMSE = 0.01 mgN·L^{-1}).

Les bonnes performances du module C-RIVE pour la simulations des expériences en batch montrent l'efficacité et la pertinence du schéma conceptuel utilisé dans PROSE pour simuler les processus de nitrification.

5.2.2.2 Discussion

Les paramètres obtenus grâce à ces ajustements sont cohérents avec ceux de la littérature. Les paramètres obtenus pour des communautés naturelles et de rejet de STEP en conditions *in-situ* sont en effet du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées sur des cultures pures (*Nitrosomas* et *Nitrobacter*) dans des conditions optimales. Dans la littérature, les taux de croissance maximale rencontrés sont compris entre 0.003 h^{-1} (Schmidt et al., 2003) et 0.065 h^{-1} (Blackburne et al., 2007). Les valeurs de $K_{NH_4^+,OA,Nitrosomas}$ sont extrêment variables et peuvent varier de 4 ordres de grandeur. Martens-Habbena et al. (2009) trouvent une constante de demi-saturation de 0.002 mgN·L^{-1}, tandis que Park and Bae (2009) rapportent des valeurs pouvant aller jusqu'à plus de 70 mgN·L^{-1}. Pour les cultures de *Nitrobacter*, les taux de croissance maximale sont du même ordre de grandeur, compris entre 0.005 h^{-1} (Blackburne et al., 2007) et 0.064 h^{-1} (Helder and De Vries, 1983). Les valeurs de constantes de demi-saturation vis-à-vis du nitrite, $K_{NO_2^-,ON,Nitrobacter}$, sont très variables. Des valeurs entre 0.5 et 4 mgN·L^{-1} sont rapportées par Both et al. (1992), tandis que Park and Bae (2009) trouvent des valeurs supérieures à 25 mgN·L^{-1}.

Dans l'échantillon d'eau de Seine prélevé en amont du rejet de Seine Aval, la concentration initale optimale en biomasse nitrosante (0.0075 mgC·L^{-1}) est 7.5 fois supérieure à celle en biomasse nitrosante. Les deux types de micro-organismes ont des taux de croissance maximale similaires (0.04 et 0.07 h^{-1} pour les communautés nitrosantes et nitratantes, respectivement). Enfin, les micro-organismes nitrifiants issus de la Seine semblent peu efficaces. La constante de demi-saturation optimale vis-à-vis du NH_4^+ obtenue pour les espèces nitrosantes (2 mgN·L^{-1}) est en effet supérieure d'un ordre de grandeur aux concentrations moyennes en NH_4^+ dans le milieu. La constante de demi-saturation vis-à-vis du NO_2^- obtenue pour les espèces nitratantes est quant-à-elle supérieure de deux ordres de grandeurs aux concentrations moyennes de NO_2^- dans le milieu.

Les plus fortes biomasses dans les eaux de rejet par rapport aux eaux de Seine sont en accord avec des études antérieures (Servais et al., 1999; Brion and Billen, 1998; Cébron et al., 2003). Elles peuvent être expliquées par le traitement biologique tertiaire dans les STEPs et la présence de communautés nitrifiantes. Notre méthode permet, en plus des biomasses dans les échantillons, de déterminer les paramètres de croissance de ces communautés. Ces paramètres sont nécessaires pour estimer l'activité nitrifiante, qui est plus importante que la biomasse nitrifiante elle-même (Röling, 2007). La faible variabilité du taux de croissance maximal, qui est en accord avec la littérature, laisse supposer que l'ajustement de ce paramètre est robuste et qu'il diffère peu en fonction du type de communauté nitrifiante (nitrosante ou nitratante) et de son origine (rivière ou rejet). Les valeurs différentes de $K_{NO_2^-}$ en rivière (10 mgN·L^{-1}) et dans le rejet de STEP (0.3 mgN·L^{-1}) laissent supposer que l'activité des communautés nitratantes dépend fortement de leur origine et des conditions environnementales. La faible valeur de $K_{NO_2^-}$ obtenue pour les eaux du rejet de Seine Aval peut être expliquée par la dominance de l'espèce *Nitrobacter*, comme il a été observé dans le rejet avant 2007 (Cébron et al., 2005). En effet, de faibles valeurs de $K_{NO_2^-}$ ont déjà été rencontrées pour l'espèce *Nitrobacter* dans des boues activées (Jiménez et al., 2011) et dans des eaux enrichies à 1000 mgN·L^{-1} (Blackburne et al., 2007). Les valeurs similaires de $K_{NO_2^-}$ obtenues dans des chemostats de type eau de STEP (Cébron et al., 2005) et dans la présente étude

laissent supposer que les communautés nitrifiantes des eaux de rejet de STEP sont caractérisées par de faibles valeurs de $K_{NO_2^-}$. La forte valeur de $K_{NO_2^-}$ obtenue dans l'échantillon d'eau de Seine peut être expliquée par d'autres raisons, comme la compétition entre espèces ou des limitations par des espèces dissoutes autres que le nitrite (Raimonet et al., 2014b).

L'approche utilisée repose sur plusieurs hypothèses : un taux de mortalité constant de 0.01 h^{-1}, un rendement de nitrification constant de 0.09 et 0.026 $mgC{\cdot}mgN^{-1}$ pour les communautés nitrosantes et nitratantes respectivement et une fonction de dépendance à la température constante (T_{opt}=23 °C et σ=12 °C). Comme dans de nombreuses études, le taux de mortalité (cinétique d'ordre un) est fixé. Même si cette simplification influence fortement le taux de croissance estimé, elle n'a pas d'effet sur le taux de croissance nette (différence entre croissance et mortalité). Comme dans la plupart des modèles hydro-biogéochimiques, des rendements de nitrification constants sont utilisés (Brion and Billen, 1998; Cébron et al., 2005; Garnier et al., 2007). Andersson et al. (2006) ont montré que les rendements peuvent varier en fonction de la température du milieu et de la concentration en oxygène dissous. Ceci peut entraîner un déphasage entre les périodes de croissance et les périodes d'activité maximale des communautés nitrifiantes, en fonction des conditions du milieu. Si les rendements varient réellement dans le milieu, la simplification réalisée risque donc d'introduire des erreurs dans la simulation du cycle du N et du C pendant les périodes de découplage entre croissance et activité.

5.3 Simulation de l'azote inorganique en Seine

Les paramètres optimaux déterminés pour les communautés nitrosantes et nitratantes sont utilisés dans le modèle PROSE pour simuler les dynamiques de nitrification pour la période 2007-2012 entre l'agglomération parisienne et l'estuaire. Comme pour les simulations des expériences en batch, les paramètres $T_{opt,i}$, σ_i, $mort_i$, $K_{O_2,i}$ et $V_{sed,i}$ sont fixés (cf Tab. 5.1, p. 100).

5.3.1 Dynamiques de l'ammonium

5.3.1.1 Chroniques simulées aux stations de mesure

Les chroniques de concentrations en NH_4^+ sont extrêmement bruitées (Fig. 5.5 et Fig. 5.6), en raison de son origine en quasi-totalité urbaine. L'intensité et la fréquence des pics de concentration augmente entre Suresnes et Bougival, à l'aval des DOs majeurs (cf. Fig. 1.2, p. 32). Le rejet de la STEP Seine Aval entraîne une augmentation des concentrations moyennes d'un facteur 5 (entre Sartrouville, où la concentration moyenne est de 0.142 $mgN{\cdot}L^{-1}$ pour 2007-2012, et Conflans-Sainte-Honorine). Les concentrations en NH_4^+ diminuent ensuite progressivement jusqu'à l'exutoire : la valeur moyenne observée pour 2007-2012 (à la fréquence hebdomadaire) passe de 0.697 $mgN{\cdot}L^{-1}$ à Poissy à 0.282 $mgN{\cdot}L^{-1}$ à Poses.

Le modèle reproduit bien les dynamiques observées aux différentes stations SIAAP et RCS (Fig. 5.5, Fig. 5.6, Tab. 5.2). La corrélation entre chroniques observées et simulées est supérieure à 0.55 pour l'ensemble des stations RCS (sauf Bezons où elle est de 0.20) et supérieure à 0.44 pour l'ensemble des stations SIAAP. Cette corrélation est supérieure à 0.8 pour la moitié des stations de mesure. Les chroniques simulées ont tendance à être surestimées à Poses, où le biais est de 0.209 $mgN{\cdot}L^{-1}$ en basses eaux pour une valeur moyenne de concentration de 0.461 $mgN{\cdot}L^{-1}$, et de 0.242 $mgN{\cdot}L^{-1}$ en hautes eaux pour une valeur moyenne de 0.559 $mgN{\cdot}L^{-1}$. Cette station étant à l'aval d'une zone, dont la géométrie est renseignée avec une précision inférieure à celle du reste du domaine, ces écarts peuvent provenir d'une mauvaise estimation de l'accumulation des sédiments dans le lit de la rivière, ce qui peut engendrer des erreurs dans les flux calculés à l'interface eau-sédiments.

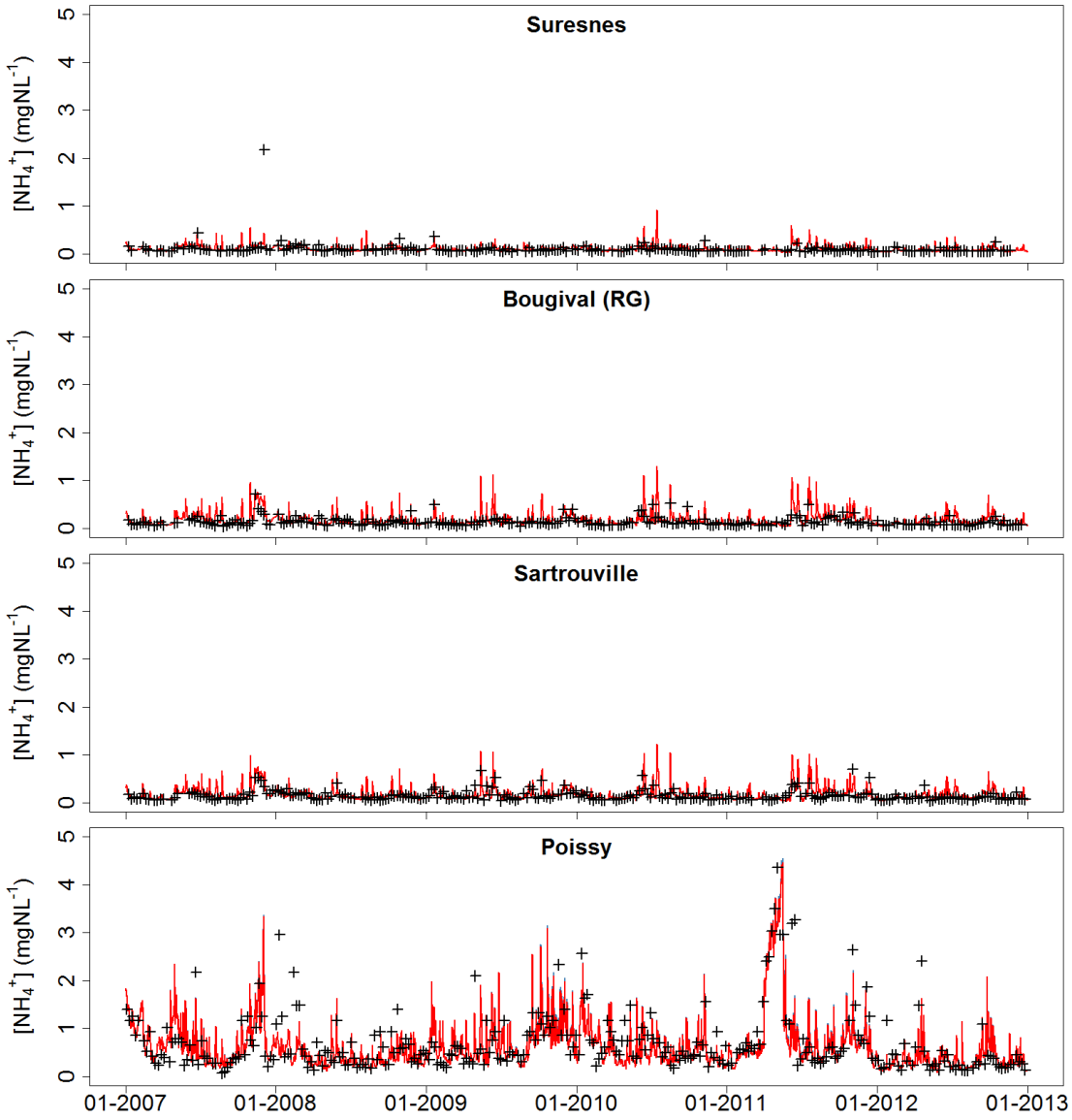


FIGURE 5.5 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec distinction entre les micro-organismes issus de la rivière et de Seine Aval (ligne rouge) aux stations SIAAP

TABLE 5.2 – Critères statistiques des concentrations en NH_4^+ aux stations de mesure

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Suresnes	123	0.087	0.046	0.119	0.062	0.59	0.031	0.060	0.119	0.062	0.59	0.031	0.060
Bougival (RG)	136	0.147	0.101	0.216	0.151	0.73	0.069	0.124	0.216	0.151	0.73	0.069	0.124
Sartrouville	144	0.160	0.114	0.211	0.148	0.72	0.052	0.115	0.211	0.148	0.72	0.052	0.115
Poissy	149	0.802	0.742	0.798	0.621	0.84	-0.004	0.401	0.781	0.612	0.84	-0.021	0.404
Meulan-en-Yvelines	39	0.547	0.544	0.625	0.506	0.88	0.077	0.268	0.602	0.494	0.88	0.055	0.263
Poses	109	0.252	0.225	0.536	0.330	0.69	0.284	0.372	0.461	0.290	0.54	0.209	0.328

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Suresnes	124	0.105	0.195	0.099	0.056	0.66	-0.005	0.164	0.099	0.056	0.66	-0.005	0.164
Bougival (RG)	137	0.114	0.077	0.150	0.106	0.78	0.036	0.076	0.150	0.106	0.78	0.036	0.076
Sartrouville	145	0.124	0.089	0.148	0.112	0.79	0.024	0.072	0.148	0.112	0.79	0.024	0.072
Poissy	155	0.595	0.504	0.545	0.340	0.61	-0.050	0.403	0.543	0.339	0.61	-0.052	0.404
Meulan-en-Yvelines	29	0.434	0.236	0.447	0.247	0.87	0.012	0.123	0.444	0.245	0.87	0.010	0.123
Poses	93	0.317	0.274	0.571	0.330	0.82	0.253	0.317	0.559	0.324	0.82	0.242	0.306

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NH_4^+}$: concentration moyenne en NH_4^+ ;
σ : écart-type des concentrations en NH_4^+ ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

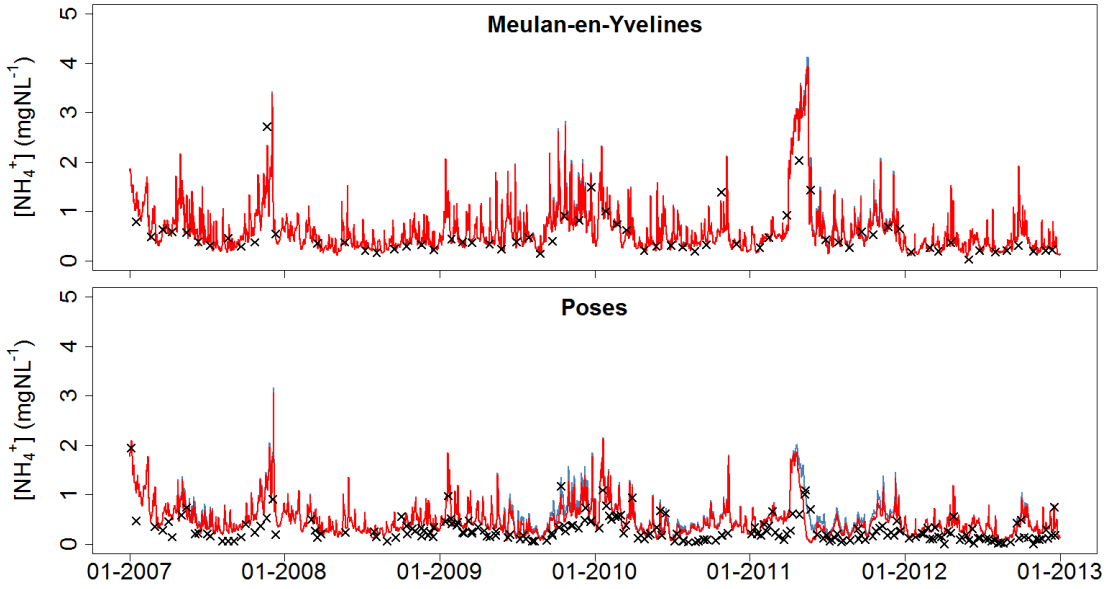


FIGURE 5.6 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec distinction entre les micro-organismes issus de la rivière et de Seine Aval (ligne rouge) aux stations RCS

5.3.1.2 Analyse variographique

Le caractère bruité des chroniques de NH_4^+ se traduit dans leurs variogrammes par une forte variabilité à court-terme (effet de pépite), qui représente plus de 50 % et jusqu'à trois quart de la variabilité totale entre les principaux DOs et Seine Aval (notamment à Bougival, cf. Fig 5.7 et Tab. 5.3). Cette forte variabilité à court terme à l'aval des principaux DOs montre que les variations rapides de NH_4^+ observées aux stations aval sont principalement liées à des phénomènes très transitoires de déversements de temps de pluie. Le modèle surestime cette composante à court terme de la variabilité d'un facteur 2 à l'amont de la STEP Seine Aval. Cette surestimation peut être liée à une représentation erronée des apports de temps de pluie (renseignée au pas de temps journalier dans le modèle).

Le rejet de Seine Aval augmente la variabilité des concentrations en NH_4^+ de plus d'un ordre de grandeur. La variabilité passe en effet de 0.011 à 0.432 $mgN{\cdot}L^{-1}$ entre Sartrouville et Poissy (Tab. 5.3). À l'aval du rejet, la composante moyen-terme de la variabilité devient prédominante. Les processus biogéochimiques lents (survenant à des échelles temporelles supérieures à la semaine), favorisés par les conditions en aval de la STEP, semblent prendre le dessus sur le contrôle des concentrations en NH_4^+ par rapport aux apports aléatoires de temps de pluie. Cette composante apparaît clairement en amont comme en aval du rejet. Elle est bien représentée par le modèle, avec une corrélation entre composante observée et simulée supérieure à 0.63.

Aucune variabilité annuelle n'apparaît clairement (Fig 5.7, Tab. 5.3). Ceci est lié au caractère purement urbain des apports en NH_4^+ dans le milieu. Contrairement à des espèces dissoutes comme le NO_3^- qui sont principalement issues du ruissellement amont, et donc fortement corrélées aux variations saisonnières de débit, les concentrations an NH_4^+ dans le milieu sont principalement liées à des apports ponctuels (Chesterikoff et al., 1992; Thieu et al., 2009).

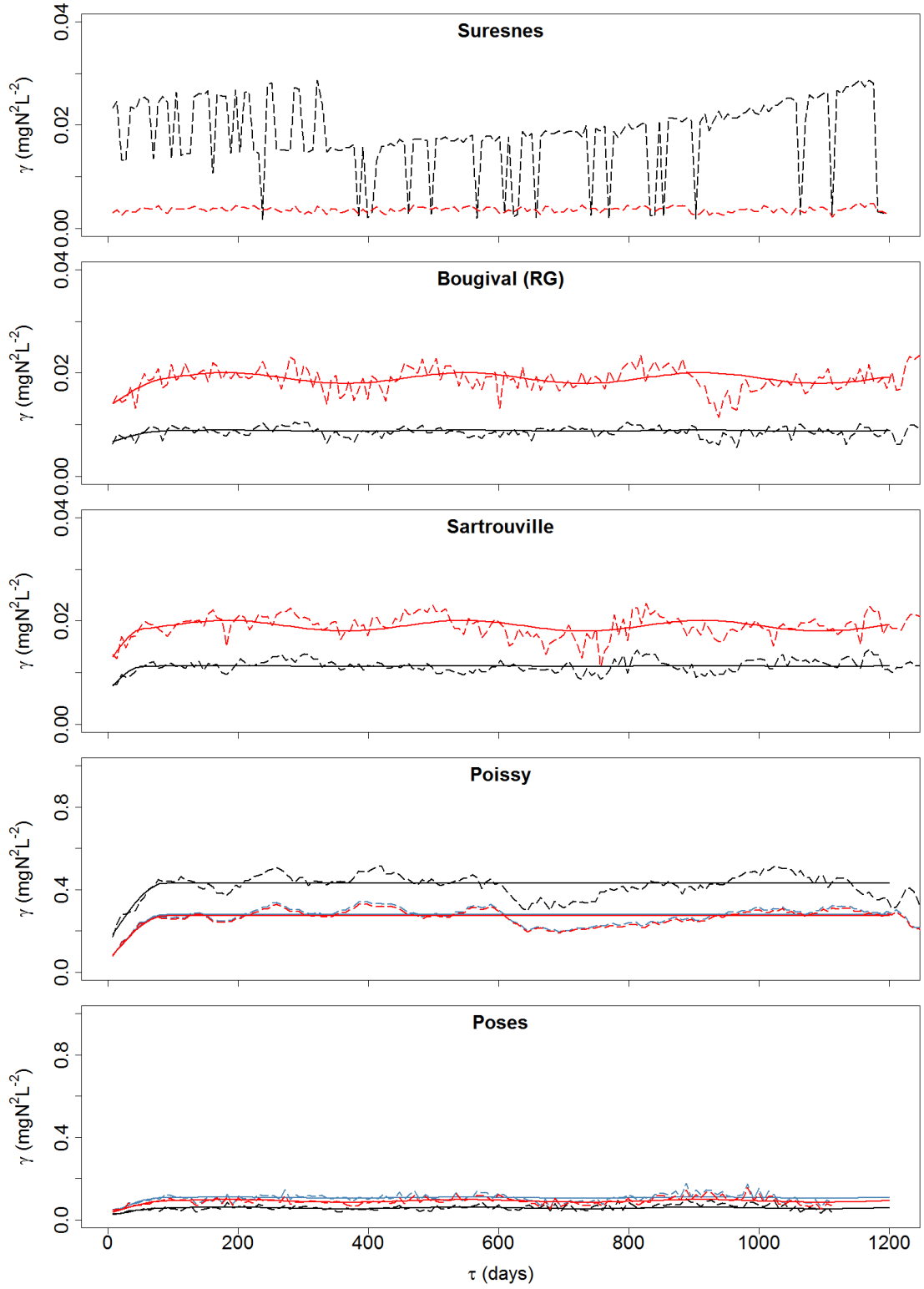


FIGURE 5.7 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NH_4^+ (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec distinction entre les micro-organismes issus de la rivière et de Seine Aval (rouge) et modèles varioghraphiques ajustés (traits pleins)

TABLE 5.3 – Critères d'ajustement des modèles variographiques aux variogrammes des concentrations mesurées et simulées en NH_4^+

OA/ON rivière seulement

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes												
Bougival (RG)	8.80	0.74	2.10	0.70	87	0.25	2.00	0.95	365	0.01	8.97	1.00
Sartrouville	11.25	0.57	1.83	0.65	52	0.42	1.32	0.98	365	$5{\cdot}10^{-3}$	18.38	0.72
Poissy	432.28	0.34	0.38	0.42	88	0.66	0.79	0.93	365	0		
Poses	56.69	0.36	1.36	0.59	82	0.57	2.39	0.79	365	0.07	0.58	1.00

distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes												
Bougival (RG)	8.80	0.74	2.10	0.70	87	0.25	2.00	0.95	365	0.01	8.97	1.00
Sartrouville	11.25	0.57	1.83	0.65	52	0.42	1.32	0.98	365	$5{\cdot}10^{-3}$	18.38	0.72
Poissy	432.28	0.34	0.39	0.43	88	0.66	0.76	0.92	365	0		
Poses	56.64	0.37	1.41	0.58	82	0.54	1.80	0.63	365	0.09	1.23	1.00

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

5.3.2 Dynamiques du nitrite

5.3.2.1 Chroniques simulées aux stations de mesure

Le modèle reproduit correctement les concentrations en NO_2^- observées aux stations de mesure (Fig. 5.8 et 5.9, Tab. 5.4). Un bon ajustement est observé en amont du rejet de la STEP Seine Aval pour l'ensemble de la période simulée, aussi bien en basses eaux (RMSE inférieure à 0.040 mgN·L^{-1} aux stations SIAAP et à 0.042 mgN·L^{-1} aux stations RCS) qu'en hautes eaux (RMSE inférieure à 0.021 mgN·L^{-1} aux stations SIAAP et à 0.050 mgN·L^{-1} aux stations RCS). L'implémentation dans le modèle de communautés différentes pour les eaux de rivière et le rejet de Seine Aval permet de bien simuler les concentrations en aval de la STEP Seine Aval, particulièrement pendant les périodes de hautes eaux (RMSE inférieure à 0.080 mgN·L^{-1} aux stations SIAAP et à 0.082 mgN·L^{-1} aux stations RCS). La simulation des pics de concentration à l'aval

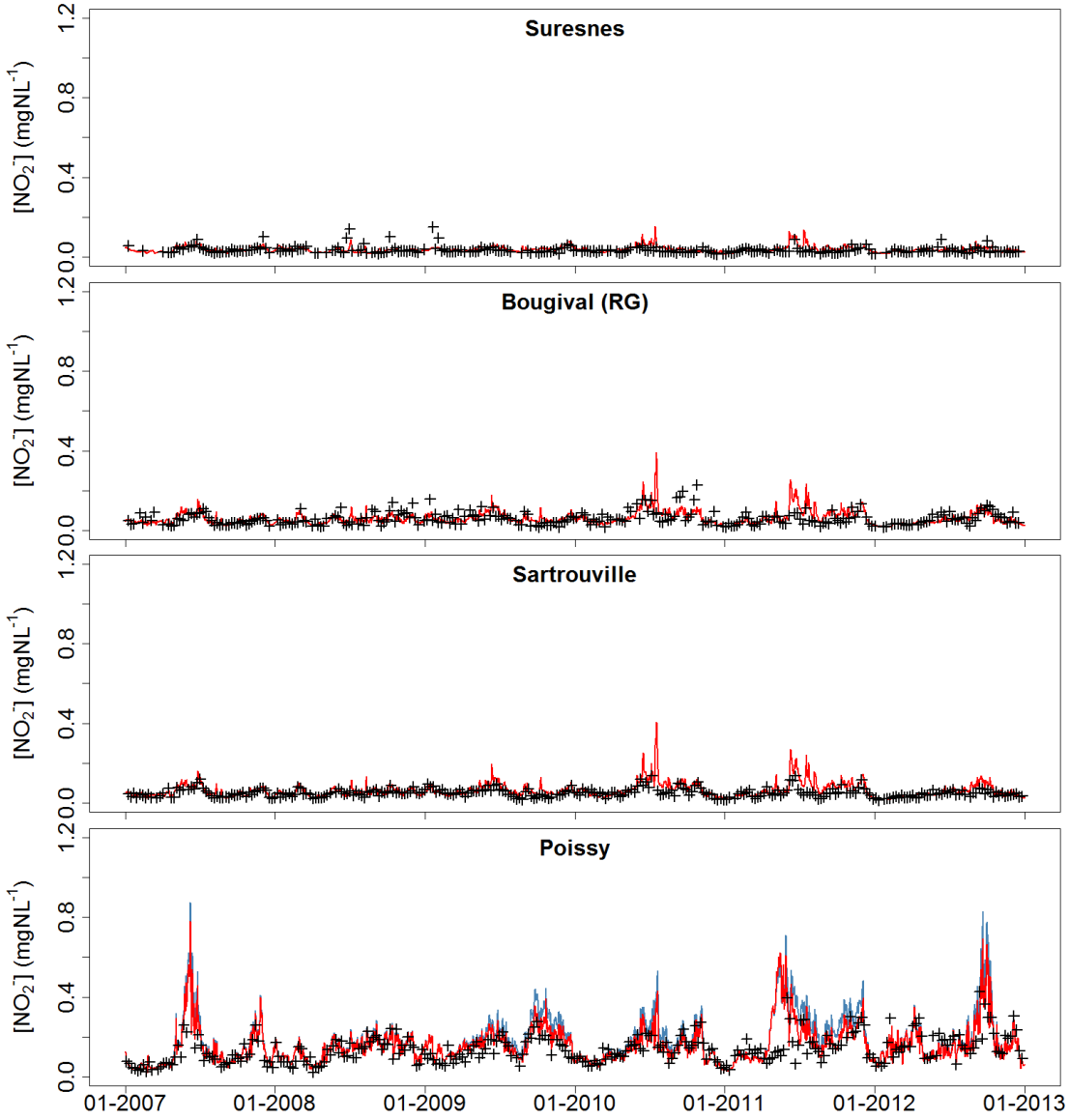


FIGURE 5.8 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec distinction entre les micro-organismes issus de la rivière et de Seine Aval (ligne rouge) aux stations SIAAP

TABLE 5.4 – Critères statistiques des concentrations en NO_2^- aux stations de mesure

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Suresnes	139	0.034	0.017	0.043	0.015	0.45	0.009	0.019	0.043	0.015	0.45	0.009	0.019
Bougival (RG)	142	0.067	0.039	0.078	0.042	0.55	0.011	0.040	0.078	0.042	0.55	0.011	0.040
Sartrouville	151	0.056	0.024	0.079	0.034	0.69	0.023	0.034	0.079	0.034	0.69	0.023	0.034
Poissy	147	0.170	0.067	0.240	0.104	0.57	0.070	0.111	0.205	0.091	0.50	0.035	0.089
Meulan-en-Yvelines	39	0.186	0.081	0.259	0.111	0.64	0.073	0.113	0.202	0.084	0.57	0.016	0.078
Poses	126	0.132	0.068	0.455	0.414	0.65	0.323	0.494	0.207	0.202	0.63	0.075	0.184

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Suresnes	127	0.033	0.018	0.032	0.009	0.51	0.000	0.015	0.032	0.009	0.51	0.000	0.015
Bougival (RG)	139	0.050	0.024	0.046	0.016	0.53	-0.003	0.021	0.046	0.016	0.53	-0.003	0.021
Sartrouville	152	0.042	0.015	0.045	0.016	0.75	0.003	0.012	0.045	0.016	0.75	0.003	0.012
Poissy	155	0.104	0.051	0.111	0.045	0.74	0.007	0.036	0.108	0.043	0.74	0.004	0.035
Meulan-en-Yvelines	29	0.113	0.049	0.109	0.040	0.87	-0.004	0.025	0.104	0.037	0.86	-0.009	0.027
Poses	109	0.103	0.035	0.159	0.094	0.62	0.056	0.095	0.131	0.065	0.64	0.027	0.057

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NO_2^-}$: concentration moyenne en NO_2^- ;
σ : écart-type des concentrations en NO_2^- ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

de Seine Aval en période de basses eaux est significativement améliorée en tenant compte des communautés nitrifiantes de STEP. La RMSE est ainsi réduite de plus d'un facteur 2.5 en période de basses eaux à Poses. Une légère surestimation des concentrations en NO_2^- peut être observée à Poses pendant les périodes de basses eaux, lorsque des pics de concentration sont observés. Un fort pic de concentration, atteignant plus de 1.2 $mgN{\cdot}L^{-1}$ a Poses, est simulé mi-2011, pendant une période de dysfonctionnement de la filière de traitement de l'azote de la STEP Seine Aval. Cette panne a entraîné des rejets importants de NH_4^+ dans le milieu et une modification, à l'aval de la STEP, du fonctionnement biogéochimique de la Seine en termes de cycle de l'azote (Aissa-Grouz et al., 2014). Cet arrêt de la filière de traitement a sans doute entraîné une diminution de l'apport de biomasses nitrifiantes au milieu par le rejet, limitant ainsi la transformation du NH_4^+ rejeté en NO_2^-. Une bonne simulation des dynamiques de l'azote pendant ces périodes de chômage nécessiterait une étude approfondie du contenu de ces rejets pendant ces périodes particulières.

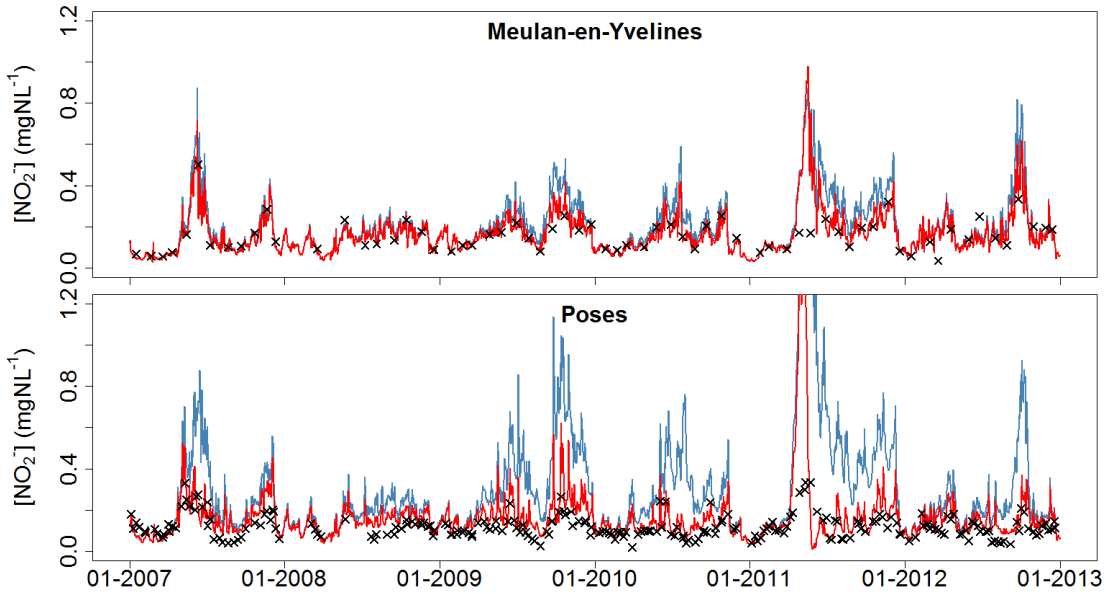


FIGURE 5.9 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec distinction entre les micro-organismes issus de la rivière et de Seine Aval (ligne rouge) aux stations RCS

5.3.2.2 Analyse variographique

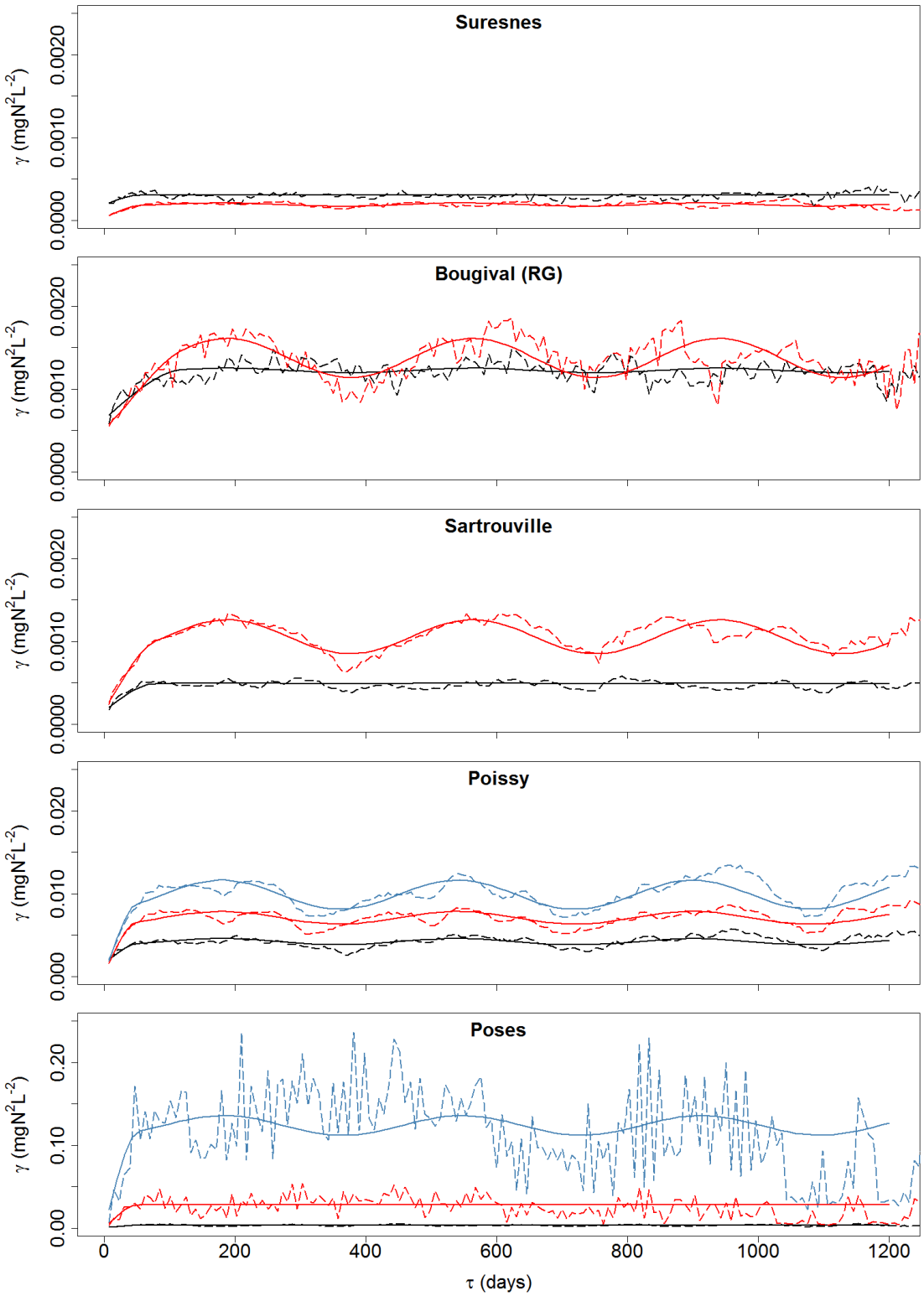


FIGURE 5.10 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NO_2^- (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec distinction entre les micro-organismes issus de la rivière et de Seine Aval (rouge) et modèles varioghraphiques ajustés (traits pleins)

TABLE 5.5 – Critères d'ajustement des modèles variographiques aux variogrammes des concentrations mesurées et simulées en NO_2^-

OA/ON rivière seulement

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	0.30	0.60	0.14	0.35	54	0.39	1.18	0.70	365	0.00	20.00	-0.89
Bougival (RG)	1.22	0.52	0.82	0.42	122	0.46	1.11	0.73	376	0.02	8.78	1.00
Sartrouville	0.49	0.32	1.09	0.44	79	0.66	2.09	0.91	376	0.01	29.29	0.98
Poissy	4.19	0.36	0.14	0.30	50	0.55	3.45	0.83	360	0.09	4.69	0.94
Poses	3.36	0.16	0.01	-1.00	53	0.84	39.96	0.76	365	0.00		

distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	0.30	0.60	0.14	0.35	54	0.39	1.18	0.70	365	0.00	20.00	-0.89
Bougival (RG)	1.22	0.52	0.82	0.42	122	0.46	1.11	0.73	376	0.02	8.78	1.00
Sartrouville	0.49	0.32	1.09	0.44	79	0.66	2.09	0.91	376	0.01	29.29	0.98
Poissy	4.19	0.36	0.20	0.18	50	0.55	2.63	0.78	360	0.09	2.03	0.92
Poses	3.36	0.15	0.08	-1.00	53	0.85	9.96	0.71	365	0.00		

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

La variabilité des concentrations en NO_2^- est dominée par des variations à court-terme (infra-hebdomadaire) et à moyen-terme (1 à 4 mois) (Fig. 5.10, Tab. 5.5). Le modèle a tendance à légèrement surestimer la variabilité des concentrations en NO_2^- dans la colonne d'eau. L'implémentation des espèces nitrifiantes issues du rejet de Seine Aval dans le modèle permet de réduire cette surestimation en aval du rejet. La composante à moyen-terme simulée est bien corrélée à la composante de variabilité à moyen terme des observations, le coefficient de corrélation étant supérieur à 0.70 pour l'ensemble des stations de mesure. Cette composante est surestimée par le modèle. Cette surestimation est en partie compensée par une sous-estimation de la composante court-terme de la variabilité. Le rejet de la STEP Seine Aval entraîne une hausse de la variabilité des concentrations en NO_2^- d'un ordre de grandeur. La variabilité totale passe en effet de $0.49{\cdot}10^{-3}$ mgN·L^{-1} à Sartrouville à $4.19{\cdot}10^{-3}$ mgN·L^{-1} à Poissy). La composante saisonnière de la variabilité est très peu visible sur les observations ; elle est nulle ou quasi-nulle au niveau de l'ensemble des stations SIAAP du domaine (sauf à Triel) et à Poses. Sur les observations, la composante saisonnière n'apparaît clairement qu'en aval du rejet de Seine Aval, tandis qu'elle est simulée dès l'aval des DOs majeurs (30 km plus en amont).

5.3.3 Quantiles de concentration

Les profils longitudinaux des quantiles 10 %, 50 % et 90 % des concentrations en NH_4^+, NO_2^- et NO_3^- sont calculés pour la période 2007-2012 (Fig. 5.11).

La variabilité spatiale de ces quantiles peut être importante au niveau des points de rejet. La qualité de l'eau en ce qui concerne la concentration en NH_4^+ passe par exemple du bon état à l'état médiocre au niveau du rejet de la STEP Seine Aval, pour redevenir moyenne 10 km plus en aval (Fig. 5.11 a). Les quantiles de concentration, notamment le quantile 90 %, estimés au niveau des stations RCS avec les valeurs simulées au pas de temps 12 h sont constamment supérieurs aux quantiles estimés à partir des mesures. Ces écarts sont liés à la fréquence d'échantillonnage, la fréquence de mesure aux stations RCS ne permettant pas de capter la variabilité des concentrations en NH_4^+ (cf. chap. 8, p. 171). La surestimation des quantiles à la station de Poses est, elle, liée à une surestimation des concentrations en NH_4^+, notamment des valeurs basses, par le modèle en cette station (cf. sous-section 5.3.1, p. 106).

En ce qui concerne les concentrations en NO_2^-, le rejet de la STEP Seine Aval fait passer de l'état moyen au mauvais état, la qualité redevient médiocre 10 km plus loin (Fig. 5.11 b). Cette variabilité spatiale peut être estimée finement grâce au modèle. Même si le nitrite est principalement produit à l'aval de la STEP Seine Aval, les profils en long indiquent que les concentrations en NO_2^- augmentent légèrement sur les 100 premiers kilomètres à l'aval de la STEP puis diminuent jusqu'à l'estuaire. Ceci montre que le NO_2^- est principalement apporté par la STEP Seine Aval avant d'être consommé, beaucoup plus à l'aval, par la biomasse nitratante qui augmente jusqu'à l'estuaire, principalement en période de basses eaux. Le quantile 90 % des concentrations en NO_2^- est légèrement surestimé à l'entrée de l'estuaire. Ceci est lié à une surestimation par le modèle des pics de concentration à Poses en période de basses eaux (cf. sous-section 5.3.2, p. 112).

La qualité du milieu en termes de concentrations en nitrate selon la DCE est bonne (Fig. 5.11 c). Les concentrations en NO_3^- sont relativement stables le long du linéaire simulé, le NO_3^- étant principalement apporté au milieu au niveau des plaines agricoles de l'amont du bassin (Billen and Garnier, 2000; Billen et al., 2001).

L'effet du pas de temps de mesure sur l'estimation de ces quantiles est discuté plus loin, au chapitre 8 (p. 171).

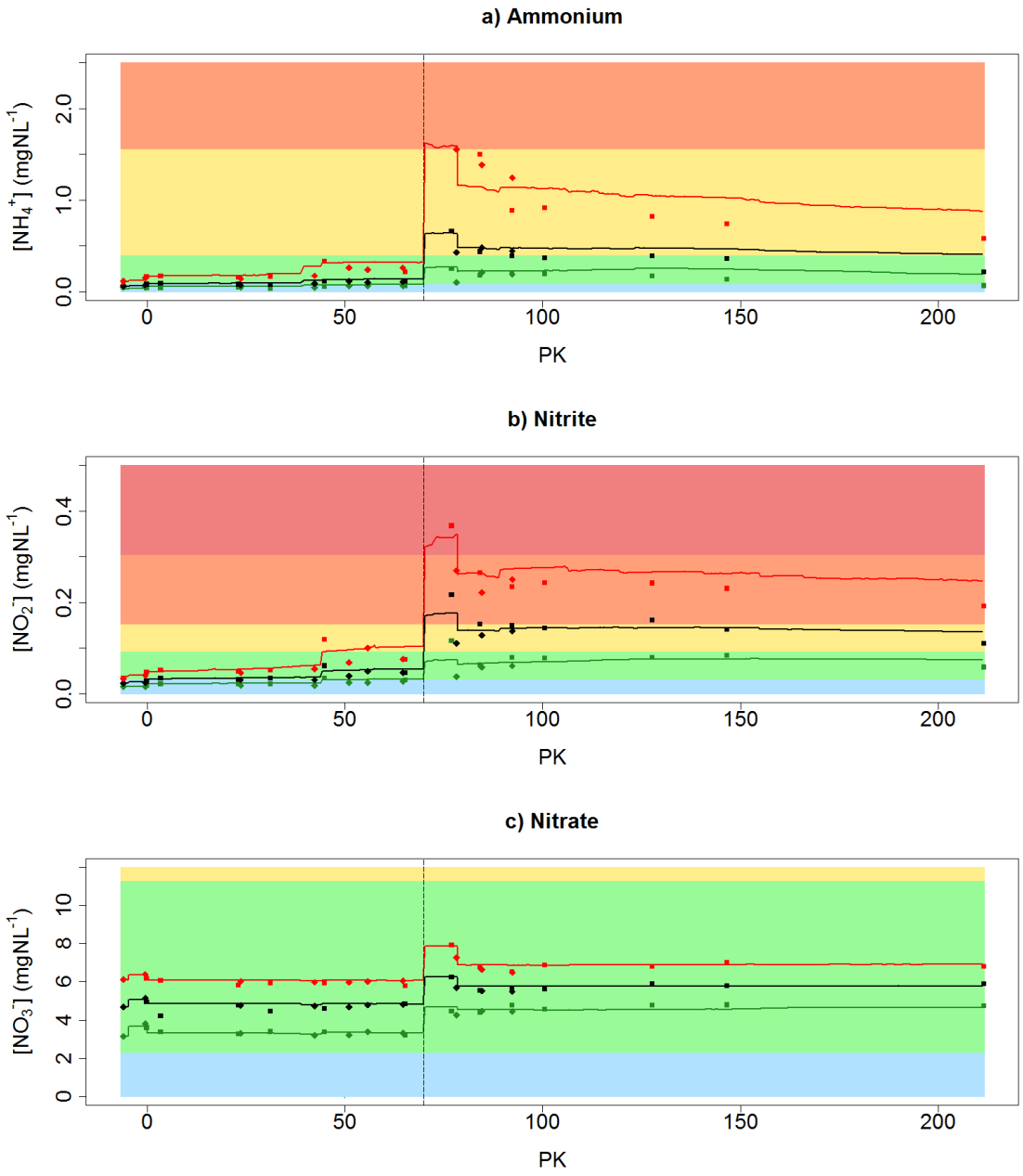


FIGURE 5.11 – Quantiles 10 % (vert), 50 % (noir) ans 90 % (rouge) des concentrations a) en NH_4^+, b) en NO_2^- et c) en NO_3^- observées aux stations SIAAP (losanges) et RCS (carrés) pour la période 2007-2012 et simulées (traits pleins). Les aires bleue, verte, jaune et orange correspondent aux critères de « très bon », « bon », « médiocre » et « mauvais » états écologiques, selon la DCE.

5.4 Dynamiques des biomasses nitrifiantes dans le milieu

5.4.1 Évolution longitudinale des biomasses nitrifiantes

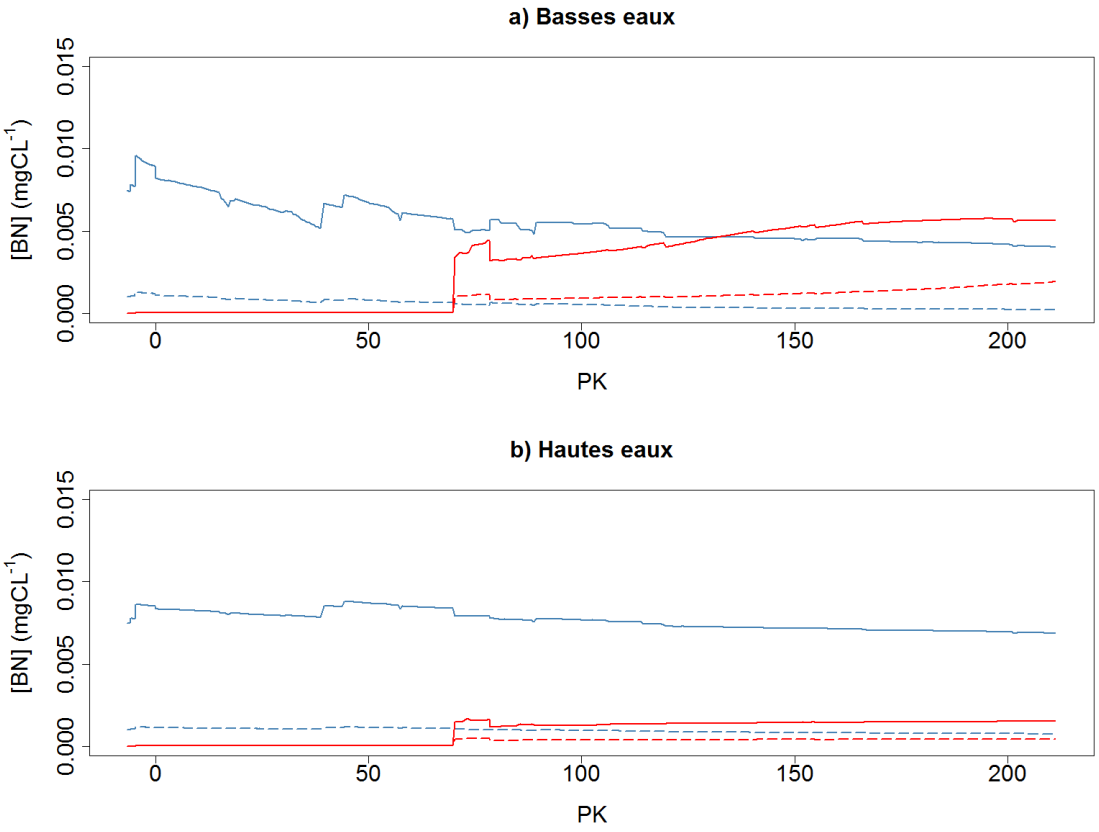


FIGURE 5.12 – Profils en long des biomasses nitrosantes (traits pleins) et nitratantes (traits pointillés) simulées a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Les lignes bleues correspondent aux biomasses endémiques ; les lignes rouges correspondent aux biomasses issues du rejet de Seine Aval.

L'utilisation de variables distinctes pour simuler les communautés nitrifiantes en rivière et dans les rejets permet non seulement d'améliorer significativement la simulation des dynamiques du NO_2^- (cf. sous-section 5.3.2, p. 112) mais aussi de déterminer l'évolution de ces deux types de communautés le long du linéaire étudié (Fig. 5.12). L'évolution longitudinale des différentes communautés de micro-organismes nitrifiants dépend des apports amont et ponctuels, de l'hydrologie et des conditions environnementales (concentrations en substrat). Les communautés issues du rejet de Seine Aval constituent une part importante (16-76 %) de la biomasse nitrifiante dans la Seine à l'aval du rejet, surtout en basses eaux où elles représentent entre 50 et 76 % de la biomasse totale. Les rejets de STEP peuvent donc constituer un apport non négligeable de biomasse nitrifiante aux rivières.

En période de hautes eaux, la biomasse nitrifiante est stable tout au long de son transit vers l'estuaire (Fig. 5.12 b). La biomasse est donc simplement transportée par advection d'amont en aval, sans croître significativement.

En période de basses eaux, la biomasse issue du rejet de STEP augmente jusqu'à l'estuaire (Fig. 5.12 a), comme cela a déjà été observé dans des études antérieures à 2007 (Servais et al., 1999; Brion and Billen, 1998; Cébron et al., 2003). En période de basses eaux, tandis que les concentrations en micro-organismes nitrifiants issus du rejet de STEP Seine Aval augmentent jus-

qu'à l'estuaire, les concentrations des micro-organismes de rivière ont tendance à décroître. Cette prédominance des communautés nitratantes issues du rejet de Seine Aval au niveau de l'estuaire est expliquée par leur plus grande efficacité en présence des concentrations en NO_2^- en Seine ($K_{NO_2^-,ON,SAV}$=0.3 mgN·L^{-1} et $K_{NO_2^-,ON,ASN}$=0.3 mgN·L^{-1}). Ces résultats soulignent l'importance du rôle joué par les communautés issues de STEPs dans le fonctionnement biogéochimique du milieu.

5.4.2 Effet potentiel de la mise en place d'un système de micro-filtration du rejet de Seine Aval

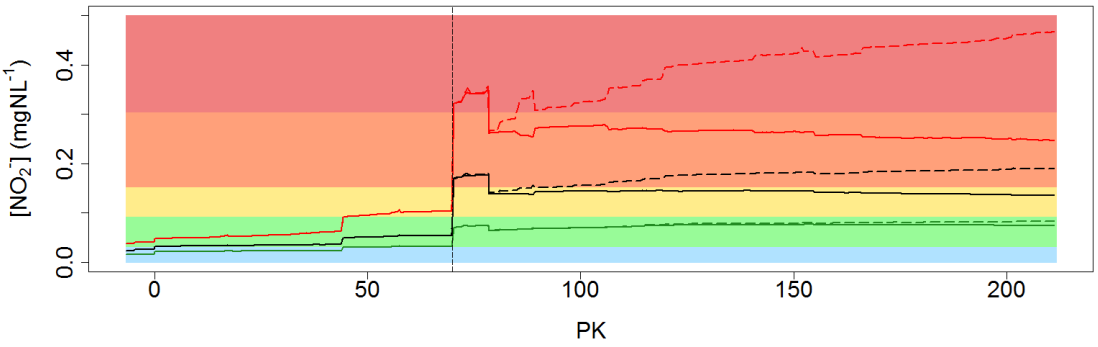


FIGURE 5.13 – Quantiles 10 % (vert), 50 % (noir) ans 90 % (rouge) des concentrations en NO_2^- simulées avec (traits pleins) et sans (pointillés) rejet de biomasses nitrifiantes par la STEP Seine Aval. Les aires bleue, verte, jaune et orange correspondent aux critères de « très bon », « bon », « médiocre » et « mauvais » états écologiques, selon la DCE.

Afin d'évaluer le rôle joué par les bactéries rejetées par les STEPs, l'effet de la mise en place d'un système de micro-filtration de l'effluent de la STEP Seine Aval avant son rejet dans le milieu est estimé avec le modèle.

Le modèle PROSE est utilisé pour estimer l'impact de l'implémentation de cette nouvelle technologie dans la STEP. Cette micro-filtration aurait pour conséquence d'éliminer les micro-organismes présents dans l'effluent. Une simulation sans biomasse nitrifiante dans le rejet de la STEP Seine Aval est réalisée. Les résultats montrent que la mise en place d'un tel système de filtration conduirait à une amplification des pics de NO_2^- à l'aval de la STEP (Fig. 5.13). Sans les communautés nitrifiantes apportées par le rejet de Seine Aval, la concentration moyenne en NO_2^- à l'entrée de l'estuaire (Poses) serait augmentée de plus de 60 % pour des conditions hydrologiques semblables à celles de la période 2007-2012, engendrant un passage en qualité mauvaise à l'entré de l'estuaire. Ces résultats illustrent l'importance du maintien des communautés nitrifiantes dans le rejet de la STEP, tant que les concentrations en NH_4^+ et NO_2^- rejetées ne sont pas équivalentes à celles présentes en amont du rejet. En effet, les communautés du rejet, et notamment les micro-organismes nitratants participent activement à la consommation du NO_2^- dans le milieu entre la STEP Seine Aval et l'estuaire.

5.5 Points clé

- La distinction entre espèces nitrifiantes endémiques et espèces issues du rejet de la STEP Seine Aval est essentielle pour bien représenter les différences de fonctionnement entre l'amont et l'aval de la STEP.
- La qualité du milieu est médiocre vis-à-vis du NO_2^- à l'aval de la STEP Seine Aval, et moyenne en termes de NH_4^+ avec une décroissance notable des concentrations entre Seine Aval et l'estuaire du fait de l'activité des bactéries introduites dans le milieu par la STEP.
- Une approche originale de couplage entre expériences en laboratoire et modélisation d'expériences de batch est utilisée pour déterminer les biomasses des micro-organismes nitrifiants et leurs paramètres de croissance dans la Seine en amont de la STEP Seine Aval et dans le rejet de la STEP.
- L'extrapolation des paramètres obtenus sur des incubations en milieu contrôlé à la simulation pluri-annuelle de la Seine entre l'agglomération parisienne et Poses permet une bonne représentation des dynamiques du NH_4^+ et du NO_2^- en Seine et permet d'utiliser le modèle à des fins prospectives.

Chapitre 6

Le métabolisme du fleuve : l'oxygène dissous (O_2)

Le métabolisme du fleuve correspond au bilan des flux de production primaire et de respiration de l'écosystème (exprimés en termes de carbone ou d'oxygène). Si la production primaire au sein du système est supérieure à la respiration communautaire, le système est qualifié d'autotrophe ; dans le cas inverse, le système est hétérotrophe. Ces flux de production et de respiration permettent d'expliquer les écarts entre concentrations en O_2 observées dans les milieux aquatiques et l'équilibre thermique (concentration à saturation). L'acquisition de mesures de concentrations en O_2 à pas de temps fin permet d'estimer les différents termes du métabolisme du fleuve au niveau de la station de mesure (Groleau et al., 2013, 2014; Escoffier et al., 2014a).

L'oxygène dissous est une variable clé du fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques. Sa concentration résulte d'un équilibre entre apports atmosphériques, photosynthèse et oxydations chimique et biologique (Wetzel, 1983). Une représentation correcte des différents processus biogéochimiques influençant l'oxygène dissous dans la colonne d'eau, notamment les dynamiques algales et la respiration benthique, est essentielle.

La calibration des processus hydro-sédimentaires (cf. chap. 3, p. 63) permet d'estimer l'accumulation de sédiments dans le système. La représentation du compartiment benthique, ainsi que des flux de respiration benthique qui lui sont associés, en est donc améliorée. Les flux de nutriments (phosphore et azote) nécessaires à la croissance phytoplanctonique sont bien simulés grâce à l'implémentation de l'adsorption du PRD sur les MES minérales dans le modèle (cf. chap. 4, p. 79), et à une meilleure caractérisation des espèces nitrifiantes (cf. chap. 5, p. 97). Ces améliorations apportées au modèle permettent de s'intéresser aux dynamiques algales et de l'O_2 dans le système.

La série de mesures haute fréquence de chlorophylle *a* (chl *a*) à la station CARBOSEINE de Bougival, qui a été qualifiée pour les années 2011 et 2012 selon les procédures décrites par Escoffier et al. (2014b), présente une forte variabilité au cours des quatre blooms de mars, mai et juillet 2011 et de mars 2012. Ce jeu de données est donc pertinent pour tester la simulation des dynamiques algales avec le modèle PROSE. L'analyse des données haute fréquence en O_2 permet de quantifier les différents termes du métabolisme du fleuve (Groleau et al., 2013, 2014; Escoffier et al., 2014a). L'estimation de ces flux de production et de respiration grâce aux mesure *in-situ* constitue une information supplémentaire sur le fonctionnement du milieu et permet de valider le modèle en termes de flux biogéochimiques et non plus seulement de concentrations simulées.

L'objectif de ce chapitre est de reproduire par la simulation les écarts entre les concentrations en O_2 observées et la saturation. L'analyse des données en continu de chl *a* permettent de proposer de nouveaux paramètres physiologiques pour les producteurs primaires. Le métabolisme simulé est comparé au métabolisme estimé à partir des mesures *in-situ* à Bougival pour le bloom de mars 2011. La sensibilité de l'oxygène dissous à la description des conditions limite de déversement d'orage est ensuite testée. Les paramètres déterminés grâce aux mesures haute fréquence CARBOSEINE et la nouvelle caractérisation des DOs sont ensuite utilisés pour simuler le fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et Poses pour l'ensemble de la période 2007-2012.

6.1 Mesures *in-situ* à la station CARBOSEINE de Bougival

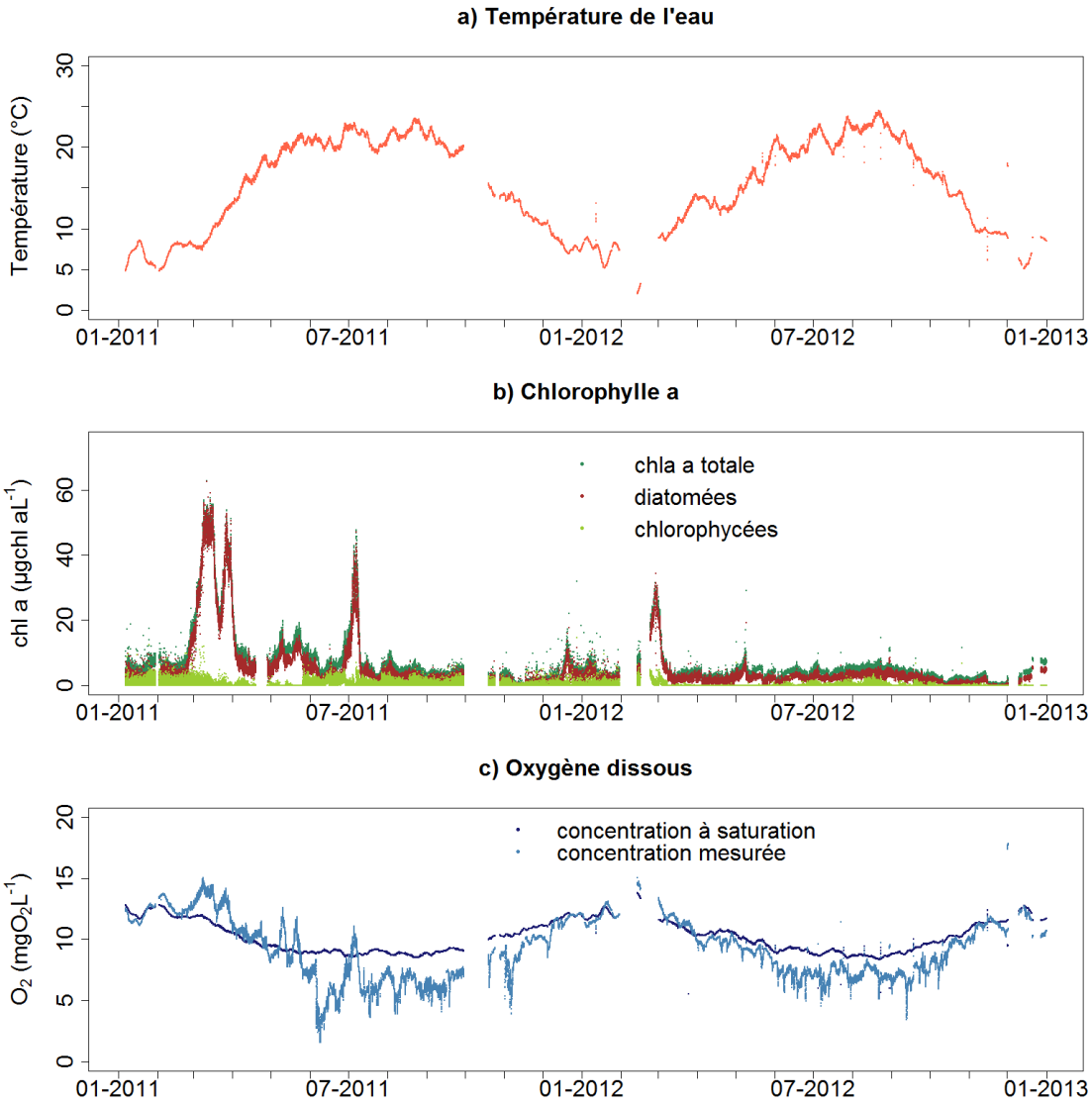


FIGURE 6.1 – Mesures haute fréquence à la station CARBOSEINE de Bougival. a) Température de l'eau, b) concentration en chl *a* et c) concentration en O_2

La série de mesures haute fréquence de chl *a* à la station CARBOSEINE de Bougival a été qualifiée pour les années 2011 et 2012 selon les procédures décrites par Escoffier et al. (2014b). Au cours de la période d'acquisition 2011-2012, quatre blooms algaux significatifs ont pu être observés en Seine en mars, mai et juillet 2011, ainsi qu'en mars 2012 (Fig. 6.1 b). Pour les deux années étudiées, les principaux blooms surviennent au mois de mars, lorsque la température de l'eau est proche de 10°C. Selon les mesures de la sonde BBE, les principales familles phytoplanctoniques dans le milieu sont des diatomées. Des chlorophycées sont aussi détectées mais à des concentrations négligeables par rapport aux mesures en chl *a* totale. Au début des travaux du PIREN Seine, ces deux familles d'algues étaient déjà identifiées comme dominantes dans le milieu. Garnier et al. (1995) et Garnier et al. (1998) ont dénombré environ 200 espèces de phytoplancton dans la Seine, dont 90 appartenaient aux diatomées et 60 aux chlorophycées. Les diatomées centriques (*Stephanodiscus hantzschii*) ainsi que *Stephanodiscus tenuis*, *Aulacoceira ambigua* et *Aulacoceira granulata* dominaient dans le milieu au printemps, parfois accompagnées de diatomées pennées (*Fragilaria ulna*, *Diatoma tenue*).

En complément des données fournies par la sonde, des prélèvements manuels ont été réalisés par Nicolas Escoffier, dans le cadre de sa thèse, à la station de Bougival pour estimer les biovolumes des espèces constitutives des blooms. Les deux blooms de mars 2011 et 2012 sont dominés par les espèces de diatomées *Synedra Ulna*, *Cyclotella sp.* et *Nitzschia sp.*, tandis que le bloom estival de juillet 2011 est constitué principalement de *Cyclotella sp.* Enfin le bloom de mai 2011 est constitué de dinoflagellées (*Peridinium sp.*), qui sur la base de leurs propriétés spectrales de fluorescence, ne peuvent pas être différenciées des diatomées par la sonde BBE (Catherine et al., 2012). Même si les diatomées sont toujours prédominantes dans les blooms observés en Seine, les espèces constitutives des blooms ont évolué ; la question se pose alors de la validité des caractéristiques physiologiques des diatomées identifiées dans les années 1990 pour représenter le fonctionnement des espèces actuelles.

Les blooms algaux sont systématiquement accompagnés de hausses des concentrations en O_2, qui atteignent des valeurs supérieures à la saturation pouvant aller jusqu'à 130 % (Fig. 6.1 c). Les concentrations en O_2 apparaissent fortement variables. Des chutes rapides de plusieurs $mgO_2 \cdot L^{-1}$ sont observées, notamment pendant les périodes estivales. Ces chutes d'oxygène sont généralement liées à des épisodes pluvieux, entraînant des déversements de matière organique dans le milieu. Cet impact des déversements d'orage sur les concentrations en O_2 dans le milieu a notamment été étudié par Even et al. (2007b), qui ont montré que la dégradation de la matière organique rejetée dans le milieu avait une influence significative sur les concentrations en O_2.

L'acquisition de ces mesures de concentrations en O_2 à pas de temps fin permet d'estimer les différents termes du métabolisme du fleuve au niveau de la station de mesure (Groleau et al., 2013, 2014; Escoffier et al., 2014a). Certaines études récentes montrent que le suivi haute fréquence du métabolisme de petits cours d'eau ou de rivières est possible et peut révéler des dynamiques temporelles qui ne sont pas visibles sur des données à basse fréquence (Izagirre et al., 2008; Uehlinger, 2006). Les mesures haute fréquence peuvent donc améliorer notre compréhension du métabolisme des écosystèmes de rivière et notre capacité à prévoir la réaction de ces écosystèmes à différents changements (Beaulieu et al., 2013). Pour estimer les différents termes du métabolisme de la Seine à la station de Bougival, Groleau et al. (2013), Groleau et al. (2014) et Escoffier et al. (2014a) utilisent la méthodologie « *open-channel single station approach* », initialement développée par Odum (1956), puis affinée par Staehr et al. (2010) et Needoba et al. (2012) à partir des courbes des variations journalières en oxygène dissous. Les taux de production primaire et de respiration écosystémique sont estimés au pas de temps journalier pour l'année 2011. Ces estimations sont réalisées en supposant que les flux d'advection n'affectent pas les concentrations en O_2 au niveau de la station de mesure et que les apports en oxygène autres que par ré-aération (par exemple souterrains) sont nuls. Ces résultats permettent d'évaluer les flux d'oxygène dissous

simulés avec PROSE au niveau de la station CARBOSEINE de Bougival (cf. sous-section 6.4.1, p. 135).

6.2 Formalismes utilisés pour la simulation de l'O_2 et de la chl *a* avec PROSE

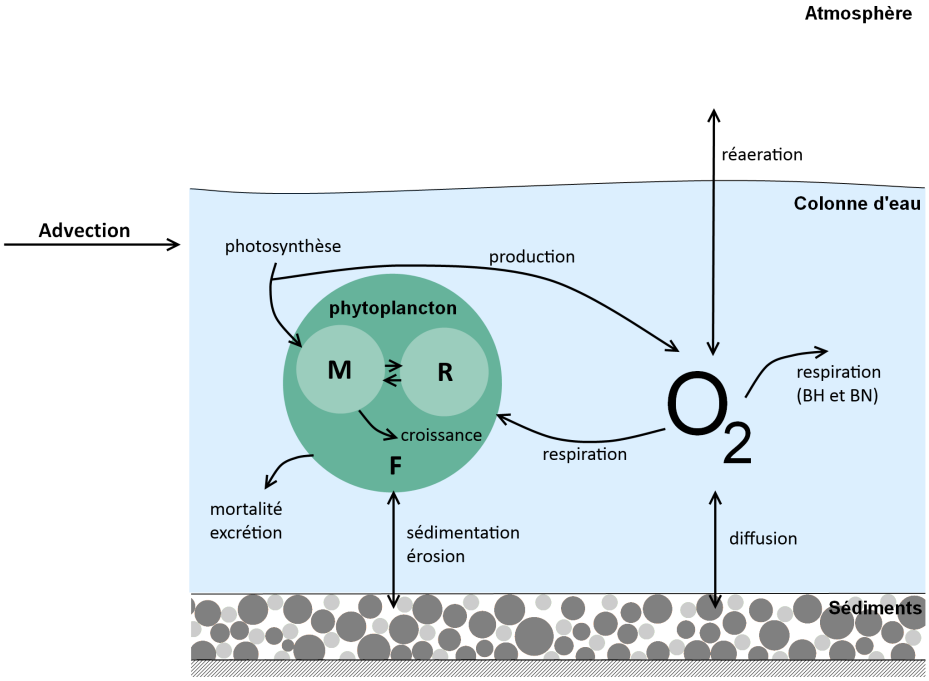


FIGURE 6.2 – Processus relatifs aux espèces phytoplanctoniques et à l'oxygène dissous simulés par PROSE. F=macromolécules fonctionnelles (protéines) du phytoplancton, M=métabolites du phytoplancton (produits par photosynthèse), R=produits de réserve du phytoplancton.

L'oxygène est une variable clé du fonctionnment de l'écosystème. Ses dynamiques sont gouvernées par un équilibre entre apports atmosphériques, photosynthèse et oxydations chimique et biologique (Wetzel, 1983). Dans PROSE, un terme supplémentaire de réoxygénation de la colonne d'eau aux barrages est pris en compte :

$$\begin{aligned}\frac{d[O_2]}{dt} &= \mathrm{p}_{O_2} - \mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{phy})} - \mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{BH})} - \mathrm{r}_{(O_2,BN)} \\ &\quad + \frac{k_{rea}}{h}\left([O_2]^{\mathrm{sat}}(T) - [O_2]\right) + \Phi_{d,O_2} + [O_2]_{\mathrm{barrages}} \end{aligned} \tag{6.1}$$

où $[O_2]_{\mathrm{barrages}}$ est le terme de réoxygénation aux barrages. Il concerne les mailles situées immédiatement en aval des ouvrages. La réoxygénation aux barrages s'exprime différemment selon que l'écoulement soit noyé ou dénoyé. PROSE prend en compte ces deux mécanismes en utilisant, la formulation de Holler (Holler, 1971) en dénoyé, et de Avery et Novack (Avery and Novak, 1978b) en noyé (Even, 1995).

Le coefficient k_{rea} résulte de la diffusion turbulente et de l'action du vent à la surface (Thibodeaux et al., 1994) :

$$k_{rea} = \sqrt{\frac{D_m\, U}{h}} + k_{vent}\, v_{vent}^{2.23}\, D_m^{\frac{2}{3}} \tag{6.2}$$

TABLE 6.1 – Variables et paramètres utilisés pour la simuler les dynamiques du phytoplancton et de l'O_2 dans PROSE

Variables et paramètres de PROSE		
$[O_2]$	Concentration en oxygène dissous	$[ML^{-3}]$
$[O_2]^{sat}$	Concentration en oxygène dissous à saturation (fonction de la température de l'eau)	$[ML^{-3}]$
$[PHY]$	Biomasse phytoplanctonique	$[ML^{-3}]$
$[F]$	Biomasse des macromolécules fonctionnelles (protéines) du phytoplancton	$[ML^{-3}]$
$[R]$	Biomasse des produits de réserve (glucides, lipides) du phytoplancton	$[ML^{-3}]$
$[M]$	Biomasse des précurseurs ou métabolites du phytoplancton	$[ML^{-3}]$
$[N]$	Azote total consommable par les algues	$[ML^{-3}]$
$[P]$	Phosphore total consommable par les algues	$[ML^{-3}]$
p_{O_2}	Taux de production primaire	$[ML^{-3}T^{-1}]$
$r_{(O_2,phy)}$	Taux de respiration des producteurs primaires	$[ML^{-3}T^{-1}]$
$r_{(O_2,BH)}$	Taux de respiration des bactéries hétérotrophes	$[ML^{-3}T^{-1}]$
$r_{(O_2,BN)}$	Taux de respiration des bactéries nitrifiantes	$[ML^{-3}T^{-1}]$
Φ_{d,O_2}	Flux diffusif d'O_2 à l'interface eau-sédiments (taux de respiration benthique)	$[ML^{-3}T^{-1}]$
k_{rea}	Taux de réaeration à la surface libre	$[LT^{-1}]$
D_m	Diffusivité moléculaire de l'O_2	$[L^2T^{-1}]$
U	Vitesse de l'écoulement	$[LT^{-1}]$
h	Hauteur d'eau	[L]
k_{vent}	Constante de réaeration liée au vent	$[T^{1.9}L^{-2.57}]$
v_{vent}	Vitesse du vent	$[LT^{-1}]$
T_{opt}	Température optimale de croissance	[°C]
σ	Ecart-type de la fonction température	[°C]
μ	Taux de croissance	$[T^{-1}]$
μ_{max}	Taux de croissance maximale	$[T^{-1}]$
P_{tot}	Taux de production photosynthétique	$[T^{-1}]$
K_M	Constante de demi-saturation vis-à-vis du quota cellulaire des petits métabolites	[sans dimension]
K_N	Constante de demi-saturation vis-à-vis de l'azote	$[ML^{-3}]$
K_P	Constante de demi-saturation vis-à-vis du phosphore	$[ML^{-3}]$
S_R	Taux de synthèse des produits de réserve	$[T^{-1}]$
R_{tot}	Taux de respiration	$[T^{-1}]$
E_{tot}	Taux d'excrétion total	$[T^{-1}]$
$mort$	Taux de mortalité	$[T^{-1}]$
V_{sed}	Vitesse de sédimentation	$[LT^{-1}]$

La solubilité de l'oxygène diminue lorsque la température de l'eau, qui est une variable de forçage de PROSE, augmente. La concentration en O_2 dissous est calculée à chaque pas de temps avec le formalisme proposé par Benson and Kraus, Jr. (1980) :

$$\begin{aligned}\ln([O_2]^{\text{sat}}(T)) &= A_0 + A_1\left(\frac{298.15-T}{273.15+T}\right) + A_2\left(\frac{298.15-T}{273.15+T}\right)^2 + A_3\left(\frac{298.15-T}{273.15+T}\right)^3 \\ &\quad + A_4\left(\frac{298.15-T}{273.15+T}\right)^4 + A_5\left(\frac{298.15-T}{273.15+T}\right)^5 \end{aligned} \tag{6.3}$$

où $[O_2]^{\text{sat}}$ est exprimé en mmolO_2·L^{-1} et T en °C. Les coefficients A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 et A_5 valent respectivement 5.80871, 3.20291, 4.17887, 5.10006, -0.0986643 et 3.80369 mmolO_2·L^{-1}.

L'étude des processus relatifs au phytoplancton est au cœur des recherches du PIREN Seine depuis les années 90 (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995, 1998). Les recherches menées pour la description des espèces sont basées sur la description mathématique de Lancelot et al. (1991), elle-même basée sur le concept du stockage d'énergie (Cohen and Parnas, 1976). Les espèces phytoplanctoniques sont représentées par trois différents constituants cellulaires (Fig. 6.2) :

– les protéines qui sont les macromolécules constitutives de la cellule F,
– les glucides et les lipides jouant le rôle de produits de réserve R,
– les acides aminés, petites molécules précurseurs de la synthèse des protéines M.

A tout moment, la biomasse totale d'une espèce phytoplanctonique est égale à la somme des constituants internes :

$$[PHY] = [F] + [R] + [M] \tag{6.4}$$

$$\frac{d[F]}{dt} = \mu[F] - \left(mort + \frac{V_{sed}}{h}\right)[F] + \frac{\Phi_{ero,F}}{h} \tag{6.5}$$

$$\frac{d[R]}{dt} = S_R[PHY] - C_R[R] - \left(mort + \frac{V_{sed}}{h}\right)[R] + \frac{\Phi_{ero,R}}{h} \tag{6.6}$$

$$\frac{d[M]}{dt} = C_R[R] + (P_{tot} - \mu - R_{tot} - E_{tot})[F] - \left(mort + \frac{V_{sed}}{h}\right)[M] + \frac{\Phi_{ero,M}}{h} \tag{6.7}$$

Cette représentation permet le découplage entre photosynthèse et croissance. La photosynthèse est calculée avec la loi de photosynthèse-irradiance proposée par Platt et al. (1977). Photosynthèse et croissance dépendent toutes les deux de la température. Garnier et al. (1995) et Garnier et al. (1998) montrent que les relations croissance/température et photosynthèse/température sont très similaires. La même loi de dépendance à la température est donc utilisée pour ces deux processus. Des fonctions de limitation basées sur une fonction de Michaelis-Menten sont utilisées pour traduire la limitation de la croissance par les éléments nutritifs :

$$\mu = \mu_{\max} e^{-\frac{(T-T_{\text{opt}})^2}{\sigma^2}} \left(\frac{\frac{[M]}{[PHY]}}{\frac{[M]}{[PHY]} + K_M}\right)\left(\frac{[N]}{[N]+K_N}\right)\left(\frac{[P]}{[P]+K_P}\right) \tag{6.8}$$

$[N]$ et $[P]$ désignent les concentrations en azote et phosphore minéraux utilisables par les algues, ($[N] = [NO_3^-] + [NH_4^+]$) et ($[P] = [PO_4^{3-}]$). La formulation employée est cohérente avec les conclusions de Lancelot et al. (2000), qui ont montré que la limitation de la croissance algale n'était pas liée à un seul facteur à la fois. La limitation par la silice est ici négligée.

Les pertes phytoplanctoniques peuvent avoir lieu par excrétion sous forme dissoute ou consommation par le zooplancton.

La conversion entre biomasse et concentration en chl *a* est faite avec un ratio C :chl *a* constant. La valeur employée pour convertir les mesures amont en conditions limite de biomasse ou pour

comparer les biomasses simulées aux mesures aux stations SIAAP et RCS est de 0.035 mgC·μgchl a^{-1} (Garnier et al., 1998). Ce ratio est réduit de 30 % pour la comparaison des résultats à la station CARBOSEINE de Bougival afin de traduire la plus grande efficacité de la méthode d'extraction au méthanol pour la mesure de la chl *a* par rapport à l'extraction à l'acétone (Pápista et al., 2002).

6.3 Simulation des dynamiques algales

6.3.1 Données amont disponibles

Pour les années 2011-2012, une chronique de concentrations en chl *a* haute fréquence en Marne (station de Gournay-sur-Marne) est fournie par le SEDIF. Cette chronique est obtenue grâce à un dispositif analogue à celui de Bougival. Les concentrations en chl *a* à l'amont du domaine pour les simulations 2011-2012 présentées dans ce chapitre sont décrites par :

- cette chronique haute fréquence fournie par le SEDIF pour la Marne (Fig. 6.3 a),
- des mesures hebdomadaires (à la station de Choisy-le-Roi) fournies par le SIAAP pour les périodes estivales, complétées par des mesures du RCS (à la station d'Ablon-sur-Seine, à 8 km en amont de Choisy-le-Roi), pour la Seine (Fig. 6.3 b).

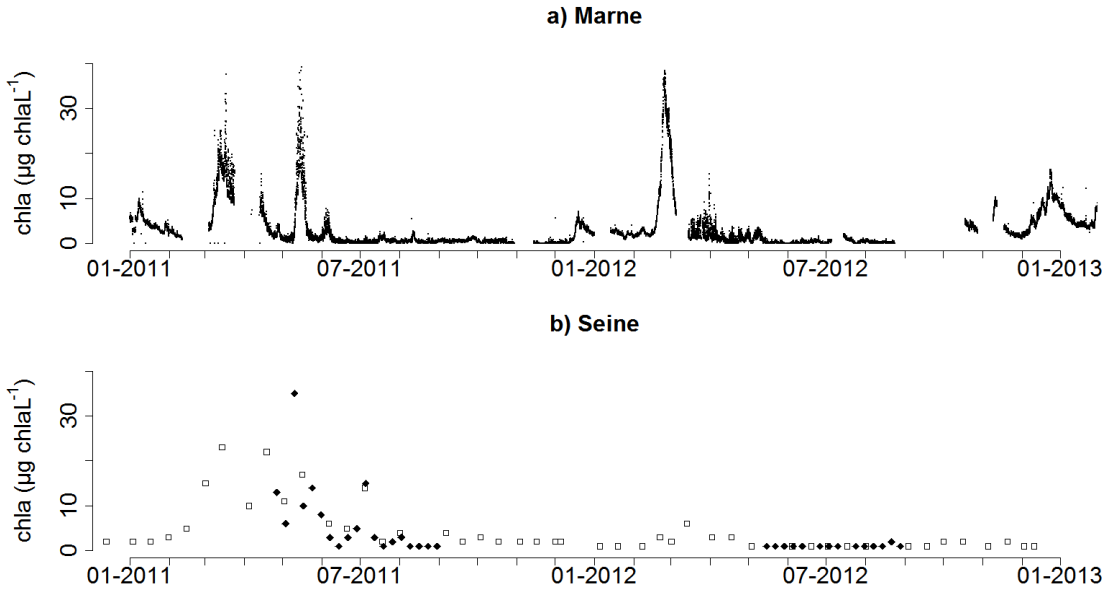


FIGURE 6.3 – Mesures amont des concentrations chl *a*. a) Données du SEDIF sur la Marne à Gournay-sur-Marne, b) données du SIAAP (losanges pleins) et du RCS (carrés vides) sur la Seine à CHoisy-le-Roi et Ablon-sur-Seine.

La chronique amont en Seine, très peu dense, est interpolée linéairement. Les variations rapides de chl *a* sont donc lissées et certains pics peuvent ne pas être captés par la mesure. Un manque de données dans la chronique amont en Marne au mois de mars 2011 empêche de documenter le début du bloom avec précision (Fig. 6.3 a).

Pour combler le manque de données en Seine, il pourrait être supposé que les concentrations arrivant en Seine et en Marne sont similaires (ce qui sous-entend que les conditions soient les mêmes, notamment pendant les périodes précédant les principaux blooms, dans les deux bassins amont). Cette hypothèse ne permet cependant pas d'expliquer le démarrage du bloom de mars 2011 à Bougival, celui-ci commençant une dizaine de jours avant le bloom observé en Marne. La chronique de mesure SIAAP et RCS est donc utilisée pour décrire les conditions amont en Seine en

2011. Pour l'année 2012, la pic de chl *a* du mois de mars, observé en Marne, n'est pas visible sur la chronique en Seine. Cette différence peut être expliquée de deux manières : soit le pic de chl *a* n'a effectivement pas eu lieu en Seine en mars 2012, soit la fréquence de mesure n'a pas permis de le capter. Nous faisons l'hypothèse que la deuxième explication est la bonne, le formalisme utilisé ne permettant pas la simulation d'un pic de chl *a* à Bougival en mars 2012 si aucune chl *a* ne provient de la Seine en cette période. La chronique haute fréquence mesurée en Marne est donc utilisée pour ensemencer les deux amonts pour l'année 2012.

6.3.2 Communautés algales simulées

Il existe une très grande diversité d'espèces de phytoplancton, capables de croître dans des conditions extrêment variables, ce qui rend leur simulation complexe. Leurs différentes réponses aux conditions du milieu peuvent cependant révéler certains points communs, ce qui permet de classer ces espèces en différents groupes fonctionnels (Mieleitner et al., 2008). Plusieurs approches existent pour définir ces groupes : des approches taxonomiques, des approches basées sur les stratégies de survie (distinction entre espèces à croissance rapide *versus* espèces compétitives ou tolérantes au stress) ou encore des approches basées sur les propriétés des espèces (forme, taille, affinité à l'azote, au phosphore, demande en silice, *etc.*). Ces groupes doivent être représentatifs de la majeure partie de la biomasse totale (Mieleitner et al., 2008). Mieleitner and Reichert (2008) montrent l'utilité d'employer des groupes fonctionnels pour améliorer notre compréhension des adaptations, même si les modèles ne sont pas toujours performants pour prédire la biomasse à l'échelle de ces différents groupes fonctionnels.

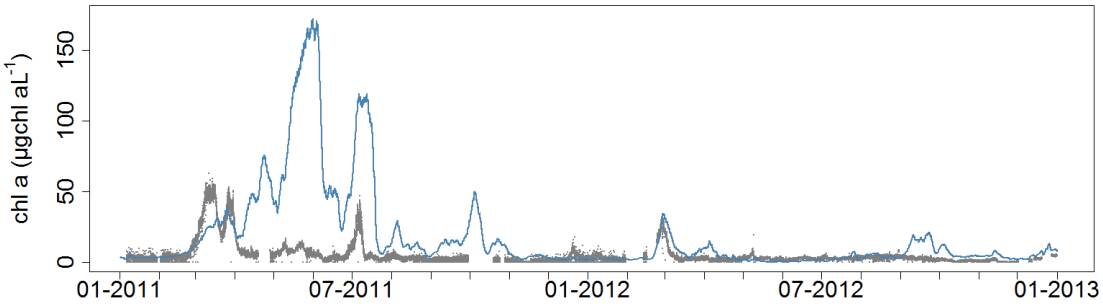


FIGURE 6.4 – Concentrations en chl *a* observées (points gris) et simulées (ligne bleue) à Bougival avec les paramètres des diatomées définis par Garnier et al. (1995) et Garnier et al. (1998)

Jusqu'alors, les simulations PROSE ont été réalisées avec les paramètres descriptifs des communautés phytoplanctoniques (diatomées et chlorophycées) définis par Garnier et al. (1995) et Garnier et al. (1998). Une simulation a été réalisée en ensemençant le système amont avec des diatomées (seules espèces échantillonnées par la sonde BBE) et en utilisant ces paramètres — μ_{max}=0.05 h^{-1}, T_{opt}=21°C et σ=8°C, où μ_{max} est le taux de croissance maximale, T_{opt} est la température optimale, et σ est l'écart-type de la fonction de température (Fig. 6.4). Avec cette paramétrisation, le modèle surestime fortement les concentrations en chl *a* à Bougival pendant la période estivale de 2011. La succession de deux pics de chl *a* d'environ 50 μg chl $a{\cdot}L^{-1}$ pendant le bloom de mars 2011 est correctement simulée, malgré le manque de données amont durant cette période. La croissance algale simulée devient extrêmement forte après l'évènement pluvieux qui marque la fin du bloom de mars 2011. Les concentrations en chl *a* sont ainsi surestimées d'un ordre de grandeur entre avril et juin 2011 et atteignent des concentrations jusqu'à 150 μg chl $a{\cdot}L^{-1}$. Le pic simulé au mois de juillet 2011 est synchrone avec le pic observé, mais est 3 fois plus important. Enfin, le pic de chl *a* (d'environ 35 μg chl $a{\cdot}L^{-1}$) observé pendant le bloom de mars 2012 est

correctement reproduit, aussi bien en termes de concentration qu'en termes de synchronisation des pics.

Ces résultats montrent l'importance de bien caractériser les espèces phytoplanctoniques présentes dans le milieu. Celles-ci ayant évolué depuis les années 90, des premiers tests de caractérisation de ces espèces sont réalisés.

6.3.3 Paramétrisation de la croissance des communautés algales simulées

L'analyse des mesures haute fréquence à la station CARBOSEINE de Bougival montre que les principaux blooms de diatomées ont lieu pour deux types de conditions du milieu (en termes de température, cf. Fig. 6.5 a et b) :

- les deux blooms de mars 2011 et 2012 surviennent à des périodes de faibles températures (environ 10°), caractéristiques des conditions de début de printemps en Seine ;
- le bloom de juillet 2011 survient à une période de fortes températures (environ 23°).

Les deux blooms de mars sont principalement constitués des mêmes espèces de diatomées (*Synedra Ulna*, *Cyclotella sp.* et *Nitzschia sp.*), tandis que bloom de juillet 2012 est constitué principalement d'algues de l'espèce *Cyclotella sp.*.

Afin de représenter les réponses physiologiques de ces deux types de cortèges d'espèces de diatomées, ceux-ci sont implémentés dans le modèle. Leurs paramètres de croissance sont estimés grâce à l'analyse des données haute fréquence à Bougival (Fig. 6.5). Ces deux types de cortèges d'espèces seront appelés par la suite « cortèges de mars » et « cortèges de juillet »

Les blooms algaux de mars 2011 et 2012, surviennent tous les deux par des températures d'environ 10°C (Fig. 6.5 a et b). Ceci laisse supposer que les communautés constitutives de ces blooms ont des températures optimales de croissance relativement faibles, ou du moins que les conditions propices à ces développements phytoplanctoniques (température, nutriments, lumière) sont réunies à ces périodes. Une valeur de température optimale de 10°C est donc attribuée à ce cortège d'espèces. D'après les mesures haute fréquence, les cortèges de mars semblent adaptés à une faible gamme de températures du milieu (Fig. 6.5 a et b). Un écart-type de la fonction de température (noté σ) faible, de 8°C est utilisé. Cette valeur permet de simuler un taux de croissance faible des cortèges de mars à la fin du bloom 2011 et pour toute la période estivale qui suit (Fig. 6.5 d), pendant laquelle la chl *a* est fortement surestimée avec l'ancienne paramétrisation. Ces paramètres de température correspondent à la gamme des valeurs faibles rencontrées dans la littérature. Descy et al. (2012) utilisent par exemple dans le modèle POTOMAN une température optimale de 11°C et un σ de 8°C pour l'espèce de diatomées *Stephanodiscus hantzschii* dans la Loire. Avec ces nouveaux paramètres, le taux de croissance est maximal à la fin de l'hiver et au début du printemps (Fig. 6.5 d), alors que pour les espèces observées en Seine dans les années 1990, le taux de croissance était maximal plus tardivement dans l'année, en période plus chaude (Fig. 6.5 c).

Le bloom du mois de juillet 2011, survient à une température de 23 °C. Comme pour les cortèges de mars, les cortèges de juillet semblent adaptés à une faible gamme de températures du milieu (Fig. 6.5 a et b). Des valeurs de température optimale et de σ de 23°C et 8°C leur sont donc attribuées. Les périodes de croissance maximale des espèces constitutives de ce bloom semblent être synchrones avec les périodes de croissance maximale estimées avec les paramètres déterminés par Garnier et al. (1995) (Fig. 6.5 e et c). Le bloom de juillet 2011 étant surestimé d'un facteur supérieur à 2 avec les paramètres des diatomées déterminés par Garnier et al. (1995) (Fig. 6.4), le taux de croissance maximal à température optimale est diminué de moitié ($\mu_{max}(T_{opt})$=0.025 h^{-1}).

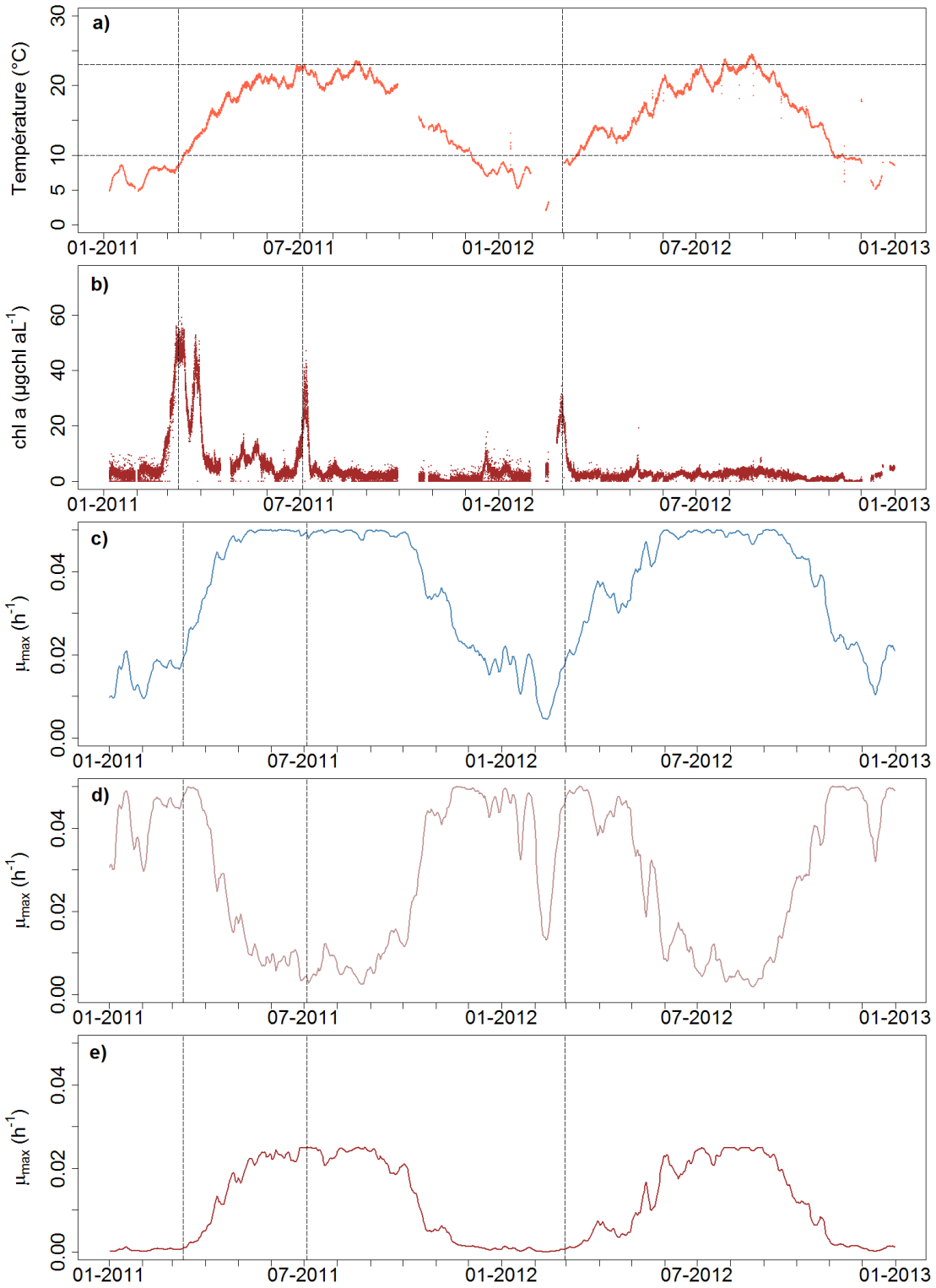


FIGURE 6.5 – Méthode de définition des taux de croissance des cortèges de diatomées simulés : a) température de l'eau, b) chl *a*, c) taux de croissance (fonction de la température) calculé avec les paramètres des diatomées déterminés par Garnier et al. (1995), d) taux de croissance estimé pour les cortèges de diatomées de mars et e) taux de croissance estimé pour les cortèges de diatomées de juillet

Enfin, l'analyse de prélèvements manuels, effectués par Nicolas Escoffier à la station de Bougival, a révélé que le bloom de mai 2011 est constitué de dinoflagellées enkystées (Groleau et al., 2014). Un troisième cortège d'espèces est donc introduit pour représenter la famille des dinoflagellées dans le modèle. Les espèces observées étant enkystées, nous faisons l'hypothèse que leur croissance est nulle.

6.3.4 Répartition de la chl *a* amont entre les différentes communautés d'algues

Les concentrations en chl *a* amont sont réparties entre les différentes espèces phytoplanctoniques simulées. La même répartition est appliquée pour les conditions limite amont Seine et Marne. Cette répartition est basée sur des mesures réalisées sur des prélèvements à Bougival (plus de 50 km en aval de la confluence Seine-Marne). Les cortèges d'espèces identifiés peuvent donc soit provenir de la Seine amont, soit provenir de la Marne amont, soit être présents simultanément dans les deux amonts.

La répartition de la chl *a* entre diatomées (de mars et de juillet) et dinoflagellées est réalisée à partir des estimations des biovolumes de ces groupes d'espèces. Les diatomées sont ensuite réparties entre les cortèges de mars et de juillet sur la base des valeurs de leurs taux de croissance maximale (fonctions de la température de l'eau). Le pourcentage de diatomées affectées au cortège de mars vaut : $100 \frac{\mu_{\max,mars}(T)}{\mu_{\max,mars}(T)+\mu_{\max,juillet}(T)}$, où $\mu_{\max,mars}(T)$ et $\mu_{\max,juillet}(T)$ sont les taux de croissance maximale à la température T des cortèges d'espèces de mars et de juillet, respectivement.

Avec cette répartition, la chl *a* amont est dominée par les cortèges de diatomées de mars pour la période 2011-2012, à l'exception du printemps et du début d'été de l'année 2011 (Fig. 6.6).

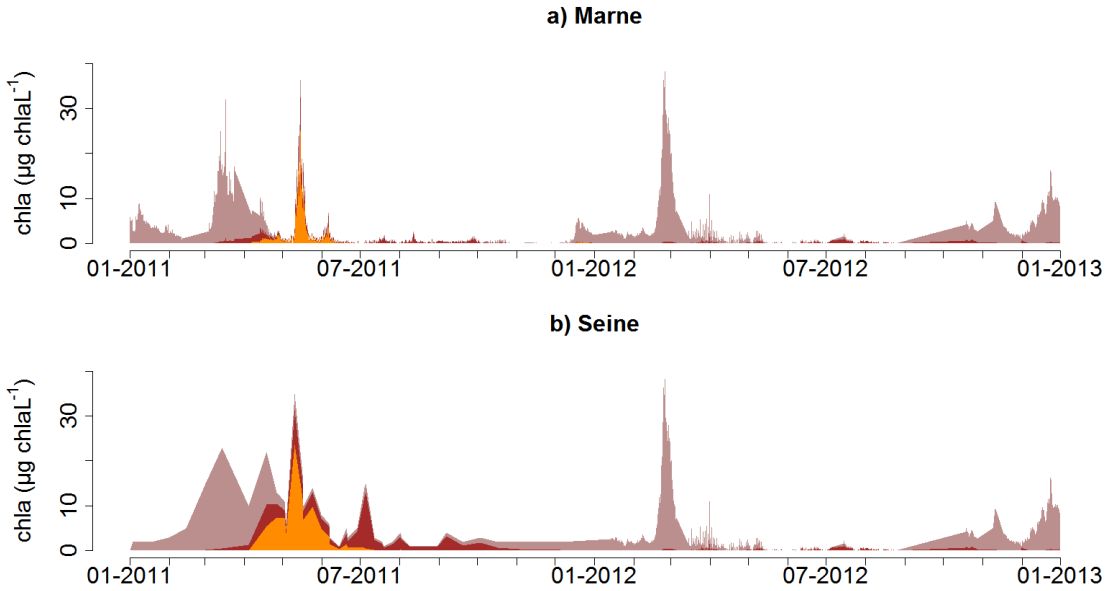


FIGURE 6.6 – Répartition des concentrations amont en chl *a* entre les différentes communautés phytoplanctoniques simulées. L'aire orange correspond à la biomasse des dinoflagellées enkystées, l'aire marron aux diatomées caractéristiques des blooms estivaux et l'air beige aux diatomées des blooms printaniers. a) Marne, b) Seine.

6.3.5 Dynamiques simulées à la station CARBOSEINE de Bougival (2011-2012)

L'implémentation des trois cortèges d'espèces décrits dans la sous-section 6.3.3 (p. 131) dans le modèle permet d'améliorer significativement la simulation des deux blooms de mars 2011 et

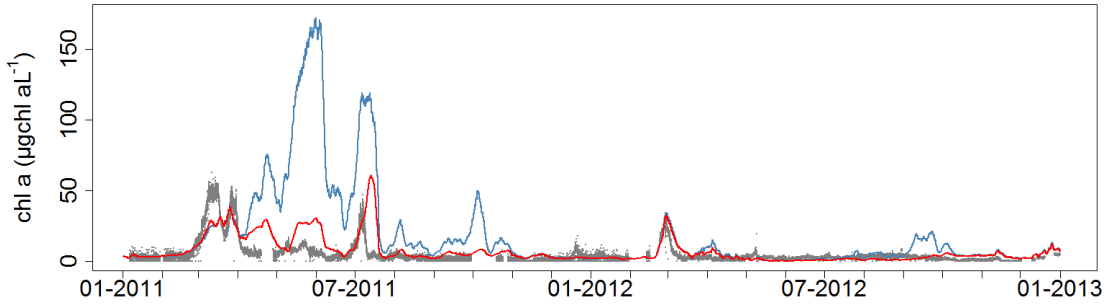


FIGURE 6.7 – Concentrations en chl *a* observées (points gris) et simulées (ligne bleue) à Bougival avec les paramètres des diatomées définis par Garnier et al. (1995) et Garnier et al. (1998) et avec la nouvelle paramétrisation (ligne rouge)

2012 et de réduire la surestimation des concentrations en chl *a* à Bougival pendant la période estivale de 2011 (Fig. 6.7). La RMSE est réduite de 34.1 μg chl $a{\cdot}L^{-1}$ pour la simulation avec diatomées seules avec l'ancienne paramétrisation à 8.26 μg chl $a{\cdot}L^{-1}$ pour la simulation avec les nouveaux paramètres prospectifs. La corrélation entre chroniques de chl *a* simulée et observée est significativement améliorée : le coefficient de corrélation est de 0.61 avec la nouvelle représentation des espèces contre 0.28 avec une seule espèce de diatomée caractérisée par les paramètres des années 90. Les blooms de mars 2011 et 2012 sont bien simulés, aussi bien en termes d'amplitude du pic que de synchroniqation avec le pic de concentration observé. La simulation du bloom de juillet 2011, dont le pic de concentration était surestimé d'un facteur supérieur à 2, est nettement améliorée.

Un pic de chl *a* non visible sur la mesure est simulé en avril 2011. Ce pic est lié aux fortes concentrations utilisées pour ensemencer l'amont du modèle en Seine en cette période (cf. Fig. 6.6, 133). L'interpolation linéaire utilisée pour compléter la chronique amont donne en effet un poids fort à la seule mesure de chl *a* disponible au mois de mai. Le bloom de dinoflagellées de mai 2011 est légèrement surestimé par le modèle. Ceci est lié à la présence dans le modèle de diatomées de juillet, dont la croissance est quasiment maximale en cette période (cf. sous-section 6.3.3, p. 131). Ces résultats montrent l'importance d'une bonne caractérisation de la condition limite amont en termes de concentrations en chl *a* mais aussi d'espèces constitutives des communautés algales dans le milieu.

6.3.6 Perspectives d'amélioration de la simulation des dynamiques algales

Plusieurs cas d'application montrent la difficulté de décrire les blooms occasionnels de certaines espèces par la modélisation (Omlin et al., 2001; Waylett et al., 2013). Les formalismes utilisés dans PROSE pour simuler les dynamiques phytoplanctoniques permettent de reproduire les successions de blooms pour les deux années d'étude 2011-2012. Dans des milieux non limités par les concentrations en nutriments, les dynamiques algales sont fortement contrôlées par les forçages physiques — hydrologiques ou météorologiques (Descy, 1993; Gosselain et al., 1994; Descy et al., 2012; Waylett et al., 2013). Le modèle PROSE reproduit bien la réponse des communautés phytoplanctoniques à la température de l'eau ; les fins de blooms, certainement dus à des événements pluvieux pour la période étudiée, sont bien simulées. Certaines études ont montré que les basses concentrations estivales peuvent cependant être liées à des facteurs biotiques comme le broutage par le zooplancton (Gosselain et al., 1994; Billen et al., 1994). L'étude du zooplancton en Seine pourrait permettre de mieux représenter ce contrôle biotique des concentrations en chl *a* dans la colonne d'eau.

Ces premiers tests de simulation de la chronique de chl *a* haute fréquence à la station de Bou-

gival montrent l'importance d'une bonne description de la condition limite amont. Une mauvaise estimation de la condition limite amont peut se répercuter sur les concentrations simulées tout au long du domaine. De plus, pour correctement simuler l'évolution des communautés phytoplanctoniques pendant leur transit vers l'aval, la mesure à pas de temps fin des concentrations en chl *a* à l'amont doit être couplée à des manipulations permettant de déterminer les espèces ou cortèges d'espèces constitutifs de chacun des blooms, ou du moins d'établir une typologie des successions algales plus fine que celle adoptée jusqu'ici, sur la base d'une meilleure connaissance de ces successions (Descy et al., 2012).

Sur la base de ces premiers résultats numériques, il semble indispensable de mener prochainement des expériences de croissance et de mortalité en laboratoire sur les espèces constitutives des blooms observés, afin de pouvoir déterminer la paramétrisation des caractéristiques physiologiques des principaux cortèges d'espèces observées en Seine. Cependant, Gallegos and Jordan (1997) soulignent la difficulté de l'extrapolation de résultats d'incubations en laboratoire au milieu naturel, le taux de croissance observé dans le milieu naturel étant souvent bien inférieurs au taux maximal déterminé en laboratoire (fonction de la température).

6.4 Simulation de l'O_2

6.4.1 Évaluation du métabolisme simulé à la station CARBOSEINE de Bougival

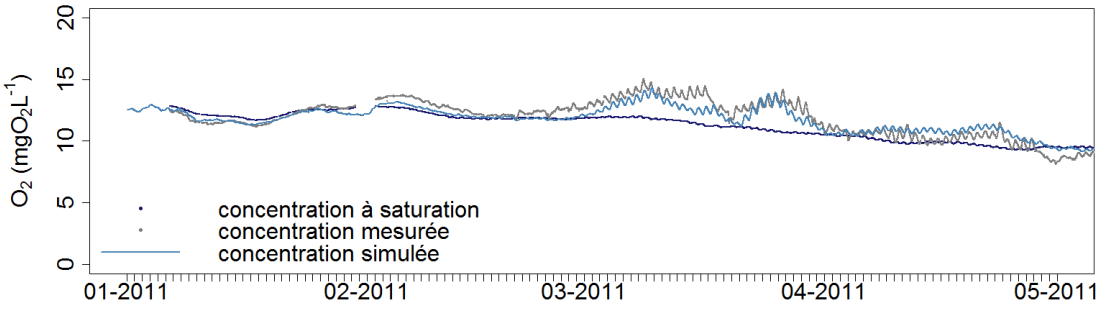


FIGURE 6.8 – Concentrations en O_2 mesurées et simulées à la station CARBOSEINE de Bougival pendant le bloom de mars 2011

Les différents termes descriptifs du métabolisme de l'écosystème Seine sont calculés à la station CARBOSEINE de Bougival pour l'année 2011 (Escoffier et al., 2014b). Les résultats de Escoffier et al. (2014b) montrent que le métabolisme à la station CARBOSEINE de Bougival est nettement autotrophe pendant les quatre semaines de l'efflorescence de mars 2011.

Le bloom de mars 2011 étant correctement simulé par le modèle PROSE en termes de biomasse phytoplanctonique (Fig. 6.7), mais aussi de dynamiques de l'O_2 (Fig. 6.8), le métabolisme simulé lors de ce bloom est comparé au métabolisme estimé à partir des mesures in situ (Fig. 6.9). Le métabolisme simulé est déduit des bilans de flux d'oxygène simulés sur un tronçon de 100 m encadrant la station de mesure de Bougival.

Le terme de respiration du bilan du fonctionnement trophique correspond à la somme de la respiration des producteurs primaires, de la respiration hétérotrophe dans le système et du pompage benthique. Les ordres de grandeur des flux journaliers de production primaire d'oxygène et de respiration globale du système sont proches de ceux estimés à partir de la mesure. Le terme de respiration est cependant surestimé, notamment après l'évènement pluvieux en milieu de bloom (indiqué par la barre verticale sur la Figure 6.9). Le système simulé à Bougival est moins autotrophe que le système réel au point de mesure. Il devient même hétérotrophe après l'évènement

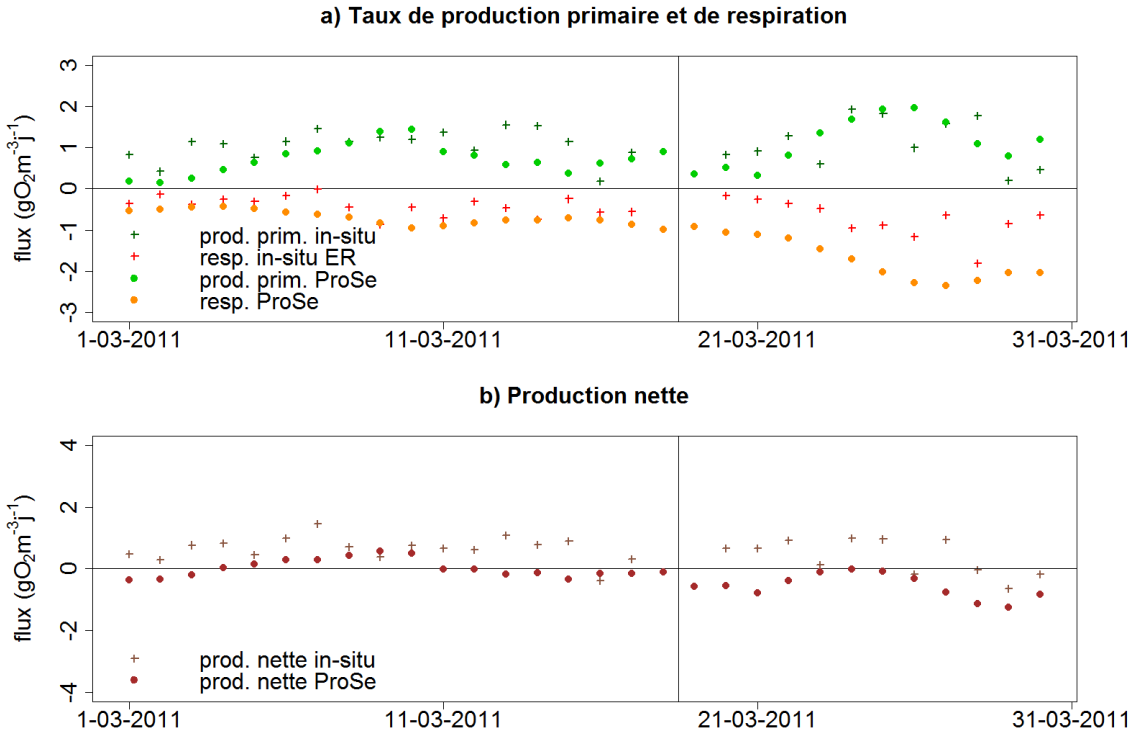


FIGURE 6.9 – Métabolisme estimé avec les mesures *in-situ* (Groleau et al., 2014; Escoffier et al., 2014b) et avec PROSE. prod. prim=production primaire, resp.=respiration, prod. nette=différence entre production primaire et respiration

pluvieux de mi-mars 2011, ce qui n'est pas en accord avec les estimations de Groleau et al. (2014) et Escoffier et al. (2014a).

Cette différence entre fonctionnements trophiques observé et simulé peut être liée à une mauvaise simulation des processus hydro-sédimentaires dans le bras de Bougival. Le débit à Bougival est effectivement régulé par deux barrages (l'un sur le bras gauche, à Bougival, et l'autre sur le bras droit, à Chatou). Le fonctionnement de ces barrages n'est pas renseigné de manière précise dans le modèle, ce qui peut avoir un effet sur les débits et flux sédimentaires simulés. Parmi les 10 stations d'auto-surveillance du SIAAP situées sur la Seine le long du domaine simulé, celles de Chatou et Bougival sont en effet celles où les variations de concentrations en matières en suspension (MES) simulées sont les plus éloignées des observations (cf. analyse variographique du chapitre 3, p. 72). Les concentrations en MES et leur variabilité sont correctement simulées tout au long de l'axe principal de la Seine, aux 8 autres stations d'auto-surveillance du SIAAP, ce qui corrobore l'hypothèse selon laquelle l'écart de variabilité entre concentrations en MES simulées et observées à Bougival est bien dû à une erreur dans la répartition des flux à la diffluence en amont de cette station. Il est probable que l'accumulation de vase dans le bras de Bougival, dont l'épaisseur double au cours du bloom de mars 2011, soit surestimée par le modèle, entraînant une surestimation du pompage benthique et donc du terme de respiration du métabolisme.

6.4.2 Influence de la description des déversoirs d'orage sur la simulation de l'O_2

Des chutes rapides de concentration en O_2 peuvent être observées dans le milieu à la suite d'événements pluvieux, comme pendant le bloom de mars 2011 (cf. sous-section précédente). Ces chutes de concentration sont la conséquence de débordements du réseau unitaire au niveau des

DOs (Even et al., 2007b). Ces rejets peuvent entraîner des chutes d'O_2 dans les sédiments pendant plusieurs heures et donc augmenter la demande benthique (Borchardt and Reichert, 2001).

Dans le cadre des simulations pluri-annuelles réalisées avec PROSE, des données journalières de volumes écoulés au niveau des DOs sont disponibles. Le flux rejeté est réparti sur 48 h sous la forme d'une fonction triangle. Cette répartition ne permet pas de reproduire l'amplitude des chutes de concentration en O_2, notamment pendant les périodes de basses eaux.

Les données haute fréquence fournies par le SIAAP pour les déversoirs de Clichy et La Briche montrent cependant que les déversements peuvent durer entre 1 h et 21 h. Ils constituent des événements rapides, d'une durée généralement inférieure à 10 h (90 % des déversements pour 2011-2012). Pour visualiser l'effet de la discrétisation du débit d'un déversement de temps de pluie sur la concentration simulée en O_2 en aval, un cas test simple a été mis en place.

6.4.2.1 Cas test

Le fonctionnement biogéochimique au sein d'un bief de 4 km, de 100 m de large et à section carrée est simulé. Le bief a une pente de 10^{-5} ; la hauteur d'eau est de 5 m.Le débit (70 $m^3 \cdot s^{-1}$) et les concentrations amont sont constants. Ces conditions correspondent à des conditions estivales en Seine. Seules les concentrations en MES sont fixées à une valeur supérieure à celles rencontrées en Seine en période estivale, afin de se situer à la limite de la capacité de transport de l'écoulement. Ainsi, un déversement contenant de fortes concentrations en MES engendrera de l'accumulation de sédiments au fond du bief, et, par conséquent du pompage benthique lié à l'activité des micro-organismes hétérotrophes.

À 1 km en aval de la condition limite amont, le bief reçoit le rejet d'un déversement d'orage. Ce rejet est caractérisé par le volume (300 000 m^3) et les concentrations du déversement de juillet 2011 à La Briche. Le volume du rejet est réparti sur une durée de 6 à 48 h avec une fonction triangle (Fig. 6.10 a). L'effet de la discrétisation de ce rejet sur les concentrations en O_2 en aval est analysé (Fig. 6.10 b). Ces simulations sont également comparées aux résultats d'une simulation sans rejet (et donc sans couche de sédiments en fond de bief).

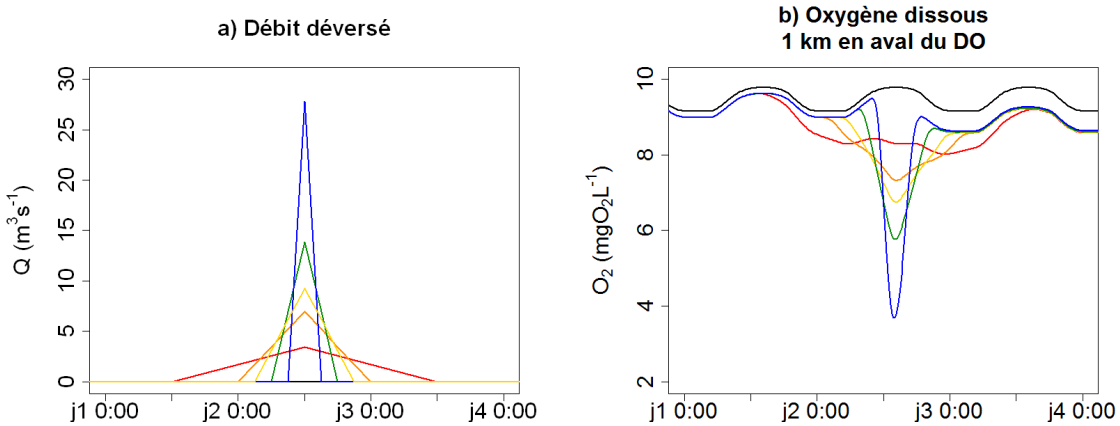


FIGURE 6.10 – Débit du rejet de DO et concentration en O_2 simulée (noir = pas de rejet, rouge = déversement de 48 h, orange = déversement de 24 h, jaune = déversement de 18 h, vert = déversement de 12 h, bleu = déversement de 6 h)

La discrétisation des conditions limite de type DO a un effet important sur les concentrations en O_2 simulées à une échelle journalière. La discrétisation généralement employée dans PROSE, étalant le volume déversé sur une période de 48 h, produit une chute de concentration d'environ 1 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ à 1 km en aval du rejet (Fig. 6.10 b). Un déversement de même volume sur 6 h va en-

traîner quant-à-lui une chute de concentration de 5 $mgO_2 \cdot L^{-1}$. Les chutes de concentration en O_2 simulées sont extrêmement rapides, du même ordre de grandeur que le temps de déversement. Ceci montre que la matière organique rejetée est rapidement minéralisée et que les particules demeurant au fond sont ainsi quasiment totalement minérales. Une fois la matière organique minéralisée, l'O_2 n'atteint pas tout-à-fait des concentrations égales à celles dans un milieu sans rejet. Ceci est lié à l'accumulation de sédiments. Même si la phase majoritaire des sédiments est minérale, la couche sédimentaire continue de générer une demande benthique après les épisodes de déversement du fait de la présence de matière organique résiduelle.

6.4.2.2 Application à la station de Bougival

À la station de Bougival, des chutes de concentration en O_2 d'environ 2 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ sont observées suite aux différents événements pluvieux. D'après le cas test, la répartition des volumes déversés sur une durée de 48 h ne permet pas de simuler de telles chutes de concentrations. Les différentes discrétisations de rejets de DO sont testées sur le cas de la Seine. Les concentrations en O_2 simulées sont comparées aux mesures CARBOSEINE à Bougival.

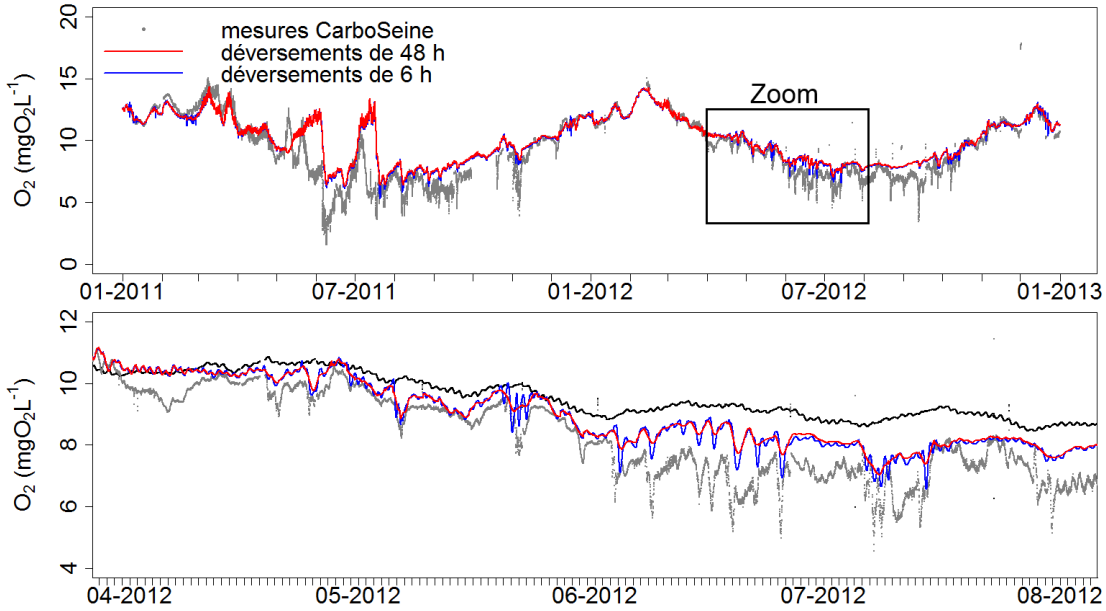


FIGURE 6.11 – Impact de la discrétisation des DOs sur la concentration en O_2 simulée à Bougival pour 2011-2012 et zoom sur la période de mars à août 2012

Les chutes d'oxygène dans le milieu sont plus faibles que celles provoquées dans le cas test. Ceci est certainement dû au fait que l'écoulement dans le milieu n'est pas à sa capacité maximale de transport. Une part de la matière organique particulaire rejetée par les DOs est donc transportée vers l'aval par advection et n'est alors pas minéralisée directement en aval du rejet.

Pour une bonne simulation des chutes de concentrations en O_2 à la suite d'évènements pluvieux en période de basses eaux, une répartition des volumes rejetés au niveau des DOs sur 6 h semble appropriée (Fig. 6.11). Cette représentation des DOs permet en effet de réduire la RMSE sur les concentrations en O_2 simulées à Bougival pour 2011-2012, celle-ci passant de 1.41 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ (avec la répartition des déversements sur 48 h) à 1.38 $mgO_2 \cdot L^{-1}$.

Cette discrétisation est employée dans la sous-section suivante pour simuler l'O_2 entre l'agglomération parisienne et Poses pour l'ensemble de la période 2007-2012.

6.4.3 Simulation pluri-annuelle de l'O_2 de l'agglomération parisienne à l'estuaire

Les paramètres des espèces phytoplanctoniques déterminés dans la sous-section 6.3.3 (p. 131) et la discrétisation des rejets de DOs à 6 h sont utilisés pour simuler le fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et Poses pour l'ensemble de la période 2007-2012.

6.4.3.1 Chroniques de concentrations aux stations de mesure

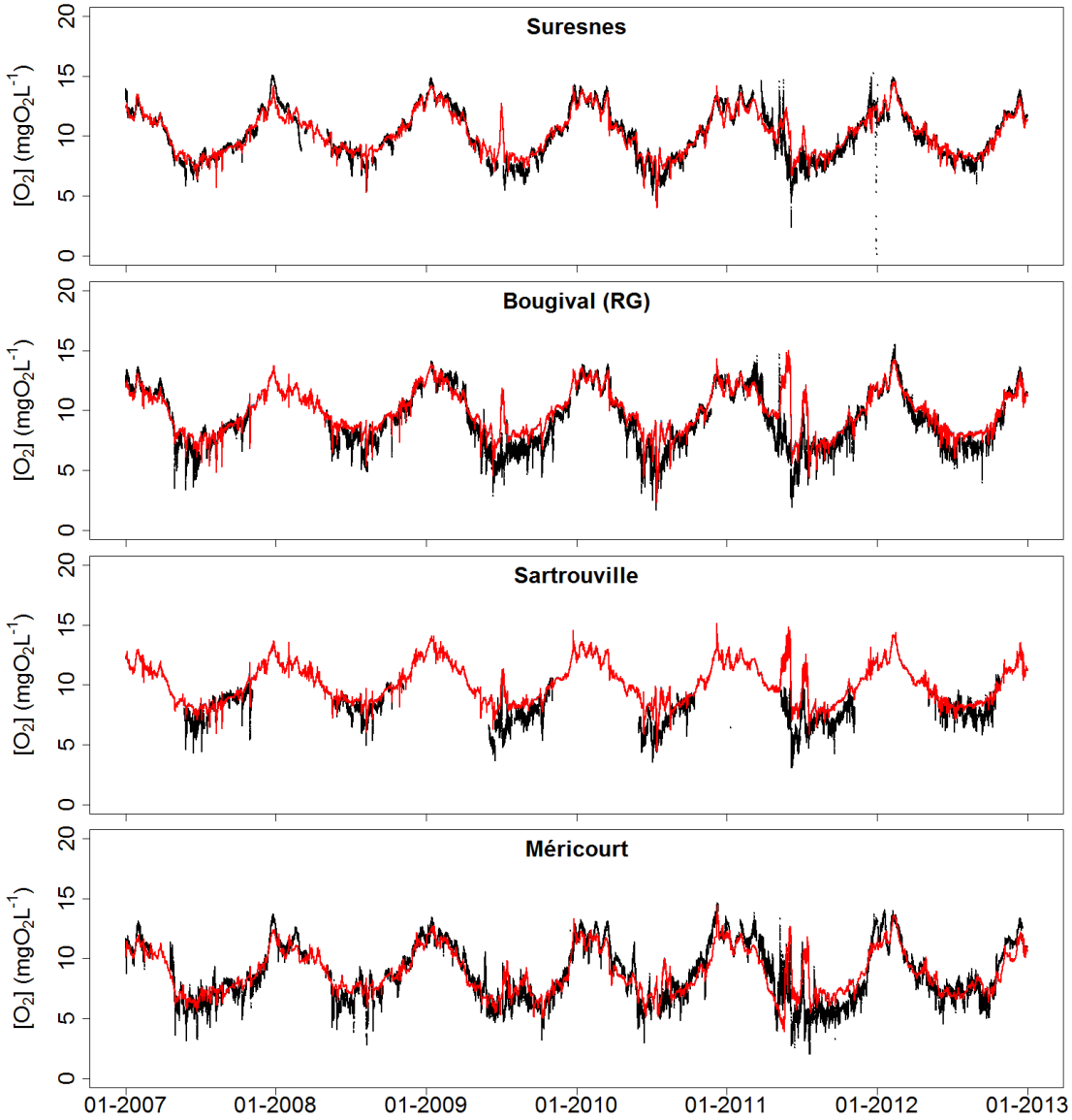


FIGURE 6.12 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (losanges noirs) et simulées (ligne rouge) aux stations SIAAP

Les formalismes, paramétrisations et descriptions des conditions limite utilisées permettent de bien reproduire les dynamiques de l'O_2 jusqu'à Poses (Fig. 6.12, Fig.6.13, Tab. 6.2). En effet, la corrélation entre concentrations observées et simulées est supérieure à 0.61 pour les stations RCS et supérieure à 0.77 aux stations SIAAP où les données sont accessibles toute l'année. Il s'agit d'une amélioration significative du modèle, notamment pour la simulation des dynamiques

TABLE 6.2 – Critères statistiques des concentrations en O_2 aux stations de mesure

Basses eaux		observations		Déversements de 48 h					Déversements de 6 h				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Suresnes	94196	8.83	1.64	9.29	1.36	0.90	0.46	0.85	9.28	1.36	0.90	0.46	0.84
Bougival (RG)	69428	7.67	1.69	8.81	1.44	0.69	1.18	1.71	8.69	1.30	0.85	1.02	1.35
Sartrouville	64114	7.37	1.21	8.72	1.04	0.47	1.35	1.79	8.68	1.07	0.48	1.31	1.75
Poissy	72	8.94	1.30	8.18	1.07	0.92	-0.76	0.92	8.16	1.08	0.92	-0.77	0.93
Méricourt	94346	7.20	1.61	7.69	1.26	0.63	0.49	1.36	7.67	1.26	0.64	0.47	1.35
Poses	126	8.46	1.46	9.92	1.18	0.20	1.46	2.23	9.91	1.17	0.20	1.44	2.21

Hautes eaux		observations		Déversements de 48 h					Déversements de 6 h				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Suresnes	88700	11.46	1.70	11.31	1.54	0.95	-0.16	0.56	11.31	1.54	0.95	-0.16	0.56
Bougival (RG)	73308	10.66	2.02	10.92	1.60	0.96	0.11	0.63	10.79	1.69	0.96	0.13	0.65
Sartrouville	19237	8.59	0.80	8.88	0.58	0.74	0.29	0.60	8.85	0.64	0.72	0.26	0.62
Poissy	62	11.65	1.61	10.73	1.45	0.94	-0.92	1.07	10.73	1.45	0.94	-0.92	1.08
Méricourt	90267	10.33	2.03	10.03	1.63	0.92	-0.30	0.87	10.02	1.64	0.92	-0.32	0.87
Poses	115	10.64	1.67	10.87	1.20	0.82	0.23	0.99	10.87	1.20	0.82	0.22	0.99

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{O_2}$: concentration moyenne en O_2 ;
σ : écart-type des concentrations en O_2 ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

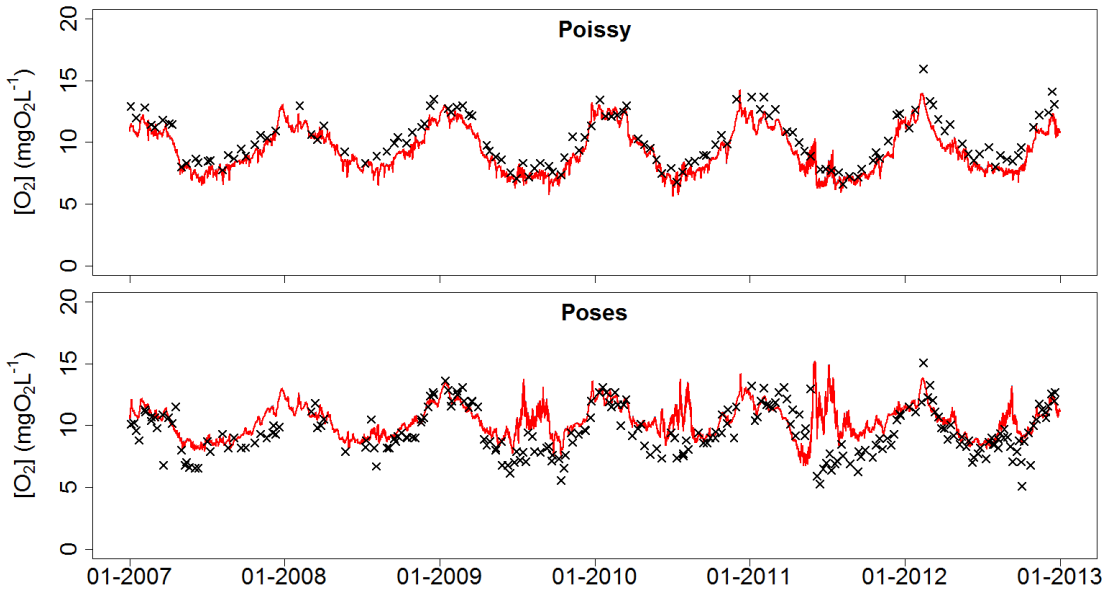


FIGURE 6.13 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (croix noires) et simulées (ligne rouge) aux stations RCS

de l'O_2 en basses eaux, représentatives des périodes d'étiage. La RMSE aux station SIAAP pour ces périodes passe en effet de 1.41 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ à 1.34 $mgO_2 \cdot L^{-1}$. Cette amélioration est surtout visible à la station de Bougival, qui est située directement en aval des principaux rejets de DOs : la RMSE en basses eaux y est réduite de plus de 20 % et la corrélation entre chroniques observée et simulée est nettement améliorée (0.85 contre 0.69 pour une répartition des débits déversés sur 48 h, cf. Tab. 6.2).

Malgré les améliorations apportées, le modèle a toujours légèrement tendance à surestimer les concentrations en O_2 en certaines stations en période de basses eaux. C'est notamment le cas à Bougival et à Sartrouville. Les RMSE à ces deux stations sont ainsi plus de deux fois plus fortes en période de basses eaux (RMSE de 1.35 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ à Bougival et 1.75 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ à Sartrouville) qu'en période de hautes eaux (RMSE de 0.65 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ à Bougival et 0.62 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ à Sartrouville). Ces surestimations sont surtout visibles graphiquement pour les années 2009 et 2011 (Fig. 6.12). Pendant ces deux années, le modèle surestime les concentrations en chl *a* , et donc la production d'O_2 par photosynthèse, pendant la période estivale. De plus, les deux stations de Bougival et de Sartrouville sont situées en aval des principaux DOs de l'agglomération parisienne. Certaines chutes rapides de concentrations lors d'évènement pluvieux sont sous-estimées. Les résultats de la section 6.4.2 (p. 136) montrent qu'un renseignement à pas de temps fin des débits déversés au différents DOs permettrait d'améliorer la simulation de ces pics. À la station RCS de Poses, les concentrations en O_2 en basses eaux sont plus fortement surestimées (RMSE de 2.21 $mgO_2 \cdot L^{-1}$). Cette erreur peut être liée à la représentation grossière de la géométrie du fleuve en amont de cette station. Cette représentation peut engendrer une mauvaise estimation de l'accumulation de sédiments dans ce secteur et donc des erreurs sur les flux de pompage benthique.

En période de hautes eaux, le modèle reproduit très bien les dynamiques de l'O_2 jusqu'à l'estuaire, même en période de sursaturation, comme pendant le bloom de mars 2011 (cf. sous-section 6.4.1, p. 135). La RMSE est plus faible qu'en période de basses eaux (0.73 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ contre 1.34 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ pour l'ensemble des stations SIAAP et 1.05 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ contre 1.36 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ pour les stations RCS) pour des concentrations en O_2 dans le milieu supérieures de plus de 25 %.

6.4.3.2 Analyse variographique

Un modèle linéaire de co-régionalisation à trois composantes est ajusté aux stations SIAAP qui disposent de mesure toute l'année (toutes sauf Colombes, Sartrouville et Meulan) et à Poses. La STEP Seine Aval n'introduit pas de variabilité supplémentaire dans les concentrations en O_2, contrairement à ce qui est observé pour le PRD, le NH_4^+ ou encore le NO_2^- (Fig. 6.14, Tab. 6.3). Les variations en O_2 ne présentent pas de composante à court terme à part à la station aval de Poses (Tab. 6.3).

La composante principale de la variabilité, représentant plus de 70 % de la variabilité totale, est saisonnière. Le modèle sous-estime cette composante de la variabilité d'environ 40 % à l'ensemble des stations de mesure et de 65 % à Poses. Cette sous-estimation de la variabilité saisonnière est liée à la surestimation des concentrations en O_2 en période estivale par le modèle. La corrélation entre les composantes simulées et observées est toutefois trè bonne (avec des coefficients de corrélation de plus de 0.97 aux stations SIAAP et de 0.8 à Poses).

Le reste de la variabilité est porté par la composante à moyen terme. Cette composante est sous-estimée d'environ 25 % par le modèle. La répartition des débits déversés aux DOs sur 6 h au lieu de 48 h permet d'améliorer la simulation de cette composante à moyen terme. Directement en aval des principaux DOs, à la station de Bougival, la sous-estimation de cette composante est par exemple réduite de 32 à 24 %. Comme pour la composante saisonnière de la variabilité, les corrélations entre les composantes à moyen-terme de la variabilité des concentrations en O_2 observées et simulées sont bien corrélées (avec des coefficients de corrélation d'environ 0.6 aux stations SIAAP et de 0.4 à Poses).

Les chroniques des concentrations en O_2 mesurées à la station de Sartrouville présentent des lacunes pendant les périodes de hautes eaux (Fig. 6.12). La variabilité annuelle des concentrations en O_2 ne peut donc pas être étudiée en cette station.

Le suivi des concentrations en O_2 dans le milieu à haute fréquence aux stations du réseau ODES du SIAAP permet d'accéder à la variabilité à pas de temps courts. Pour des pas de temps de 1 h à 30 jours, la variabilité des concentrations en O_2 est quasi-linéaire (Fig. 6.15). Le modèle reproduit bien la variabilité des concentrations en O_2 pour des pas de temps inférieurs à 20 jours, malgré une très légère sous-estimation.

La variabilité calculée pour la station de Sartrouville n'est pas représentative de l'ensemble de la période 2007-2012 mais plutôt des périodes de basses eaux, pour lesquelles plus de mesures sont disponibles en cette station. Les variations des concentrations en O_2 à Sartrouville sont extrêmement bien reproduites par le modèle pour des échelles de temps de 1 h à 1 mois. Une composante journalière de la variabilité, liée aux variations nycthémérales des périodes de forte production primaire, est visible (Fig. 6.15).

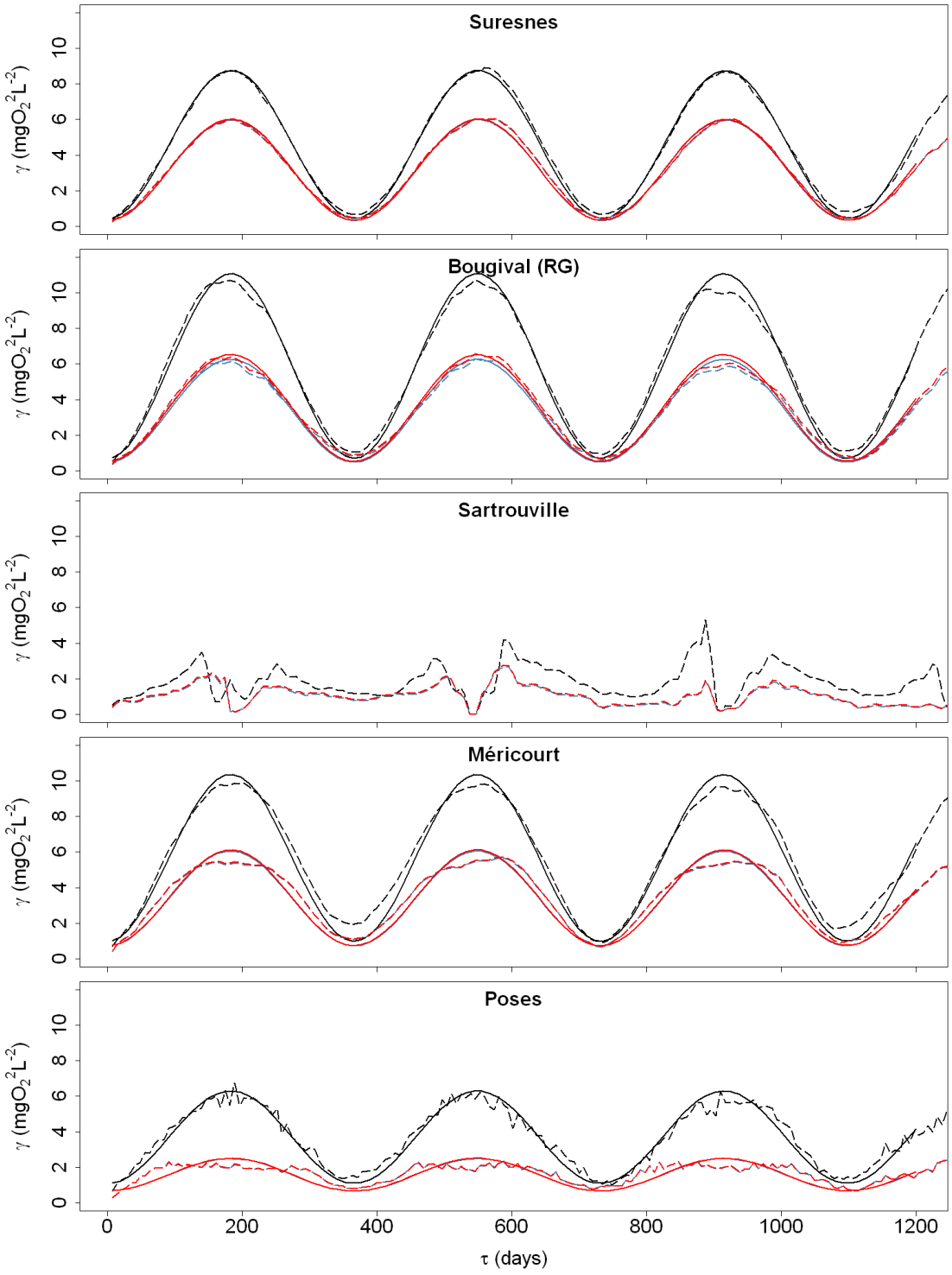


FIGURE 6.14 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en O_2 (pointillés) observées (noir) et simulées (rouge) et modèles varioghraphiques ajustés (traits pleins)

TABLE 6.3 – Critères d'ajustement des modèles variographiques aux variogrammes des concentrations mesurées et simulées en O_2

Déversements de 48 h

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} $(mgO_2 \cdot L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	4.60	0.00			5	0.09	0.74	0.63	367	0.91	0.68	0.99
Bougival (RG)	5.89	0.00			6	0.12	0.68	0.58	366	0.88	0.56	0.98
Méricourt	5.67	0.00			5	0.17	0.74	0.58	366	0.83	0.57	0.96
Poses	3.70	0.05	0.10	-1.00	5	0.24	0.71	0.42	366	0.70	0.35	0.80

Déversements de 6 h

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} $(mgO_2 \cdot L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	4.60	0.00			5	0.09	0.76	0.63	367	0.91	0.68	0.99
Bougival (RG)	5.89	0.00			6	0.12	0.76	0.58	366	0.88	0.58	0.98
Méricourt	5.67	0.00			5	0.17	0.75	0.58	366	0.83	0.57	0.97
Poses	3.70	0.05	0.10	-1.00	5	0.24	0.72	0.41	366	0.70	0.35	0.80

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ_k : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

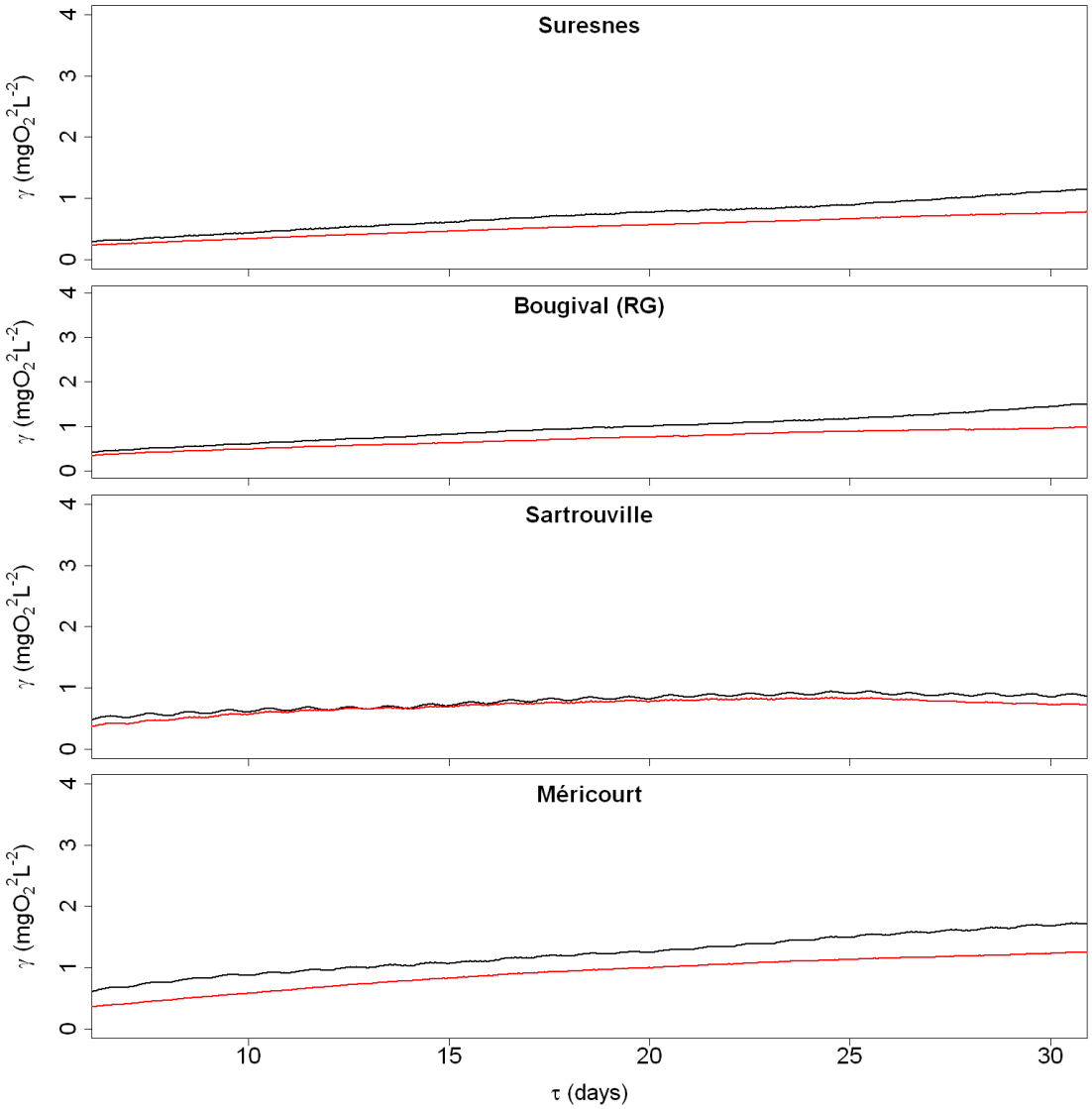


FIGURE 6.15 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en O_2 observées (noir) et simulées (rouge) à petites échelles de temps (1 h à 30 jours)

6.4.3.3 Quantiles de concentration

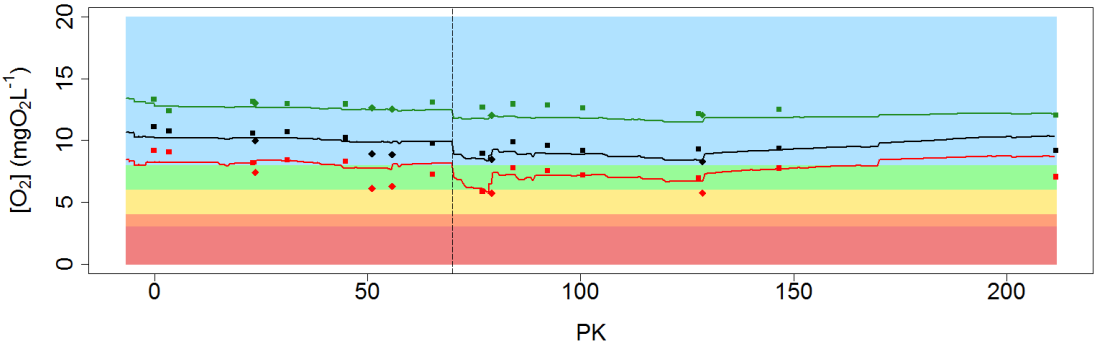


FIGURE 6.16 – Quantiles 10 % (rouge), 50 % (noir) ans 90 % (vert) des concentrations en O_2 observées aux stations SIAAP (losanges) et RCS (carrés) pour la période 2007-2012 et simulées (traits pleins). Les aires bleue, verte, jaune et orange correspondent aux critères de « très bon », « bon », « médiocre » et « mauvais » états écologiques, selon la DCE.

Les quantiles aux stations SIAAP de Colombes, Sartrouville et Meulan ne sont pas représentés ici, les données à ces stations étant principalement disponibles en période de basses eaux.

Le modèle est un très bon estimateur des quantiles 90 % et 50 % des concentrations en O_2 entre l'agglomération parisienne et Poses (Fig. 6.16).

Les quantiles 10 % des concentrations en O_2 sont bien simulés tout au long du linéaire étudié, sauf aux stations SIAAP de Chatou (PK 51, bras droit) et Bougival (PK 56, bras gauche). L'erreur sur les quantiles 10 % calculés avec le modèle à ces stations peut avoir deux origines :

- ces deux stations étant localisées dans une zone où la Seine est divisée en plusieurs bras, une erreur sur la répartition du débit dans ces bras peut engendrer des erreurs sur la simulation de l'accumulation de sédiments et sur les flux de pompage benthique ;
- ces deux stations sont directement en aval des DOs majeurs de l'agglomération parisienne. La représentation de conditions limite de DOs, dont les volumes déversés ne sont connus qu'au pas de temps journalier, peut entraîner des erreurs sur la simulation des chutes d'oxygène à la suite d'évènements de déversement.

Cette erreur pourra être réduite en affinant la description des mouvements de barrage pour la régulation du débit dans les zones à plusieurs bras et en renseignant les débits déversés au niveau des DOs à pas de temps fin.

6.5 Points clé

- Le métabolisme du fleuve et les dynamiques de l'O_2, liées à des évènements rapides comme les blooms algaux et les déversements de temps de pluie, sont appréhendés grâce à des mesures haute fréquence, couplées à des modélisations pour les spatialiser.
- La simulation de la chl *a* a été significativement améliorée grâce à l'identification des cortèges d'espèces constitutives des blooms et à leur re-paramétrisation.
- La représentation des déversements d'orage sur une période de 6 h permet d'améliorer la simulation des chutes rapides d'O_2 liées au pompage benthique, qui peut atteindre 2 $mgO_2 \cdot L^{-1}$ dans le milieu naturel.
- Les formalismes employés dans PROSE permettent une bonne simulation des dynamiques de l'oxygène dissous à haute fréquence, sur le long terme, et d'estimer les différents termes du métabolisme du système.

Troisième partie

Bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine et recommandations pour le suivi du milieu

Chapitre 7

Fonctionnement biogéochimique de la Seine : importance des processus benthiques et abiotiques

L'ajustement des processus hydro-sédimentaires (chap. 3, p. 63), des dynamiques des nutriments des cycles du phosphore et de l'azote (chap. 4, p. 79 et chap. 5, p. 97), ainsi que du fonctionnement trophique (chap. 6, p. 123) dans PROSE permet d'utiliser le modèle pour dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique du fleuve. Le fonctionnement biogéochimique est caractérisé en amont et en aval du rejet de la STEP Seine Aval, pour différentes conditions hydrologiques (basses et hautes eaux), dans les compartiments pélagique et benthique.

Les flux hydro-sédimentaires, qui jouent un rôle majeur dans le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques (Golterman et al., 1983; Walling, 2005; Bilotta and Brazier, 2008), sont tout d'abord quantifiés pour l'ensemble du domaine simulé. L'impact du rejet de la STEP Seine Aval sur la composition des sédiments est étudié.

Le métabolisme global du fleuve en amont et en aval de la STEP Seine Aval est déterminé pour des conditions de basses et de hautes eaux, grâce à un bilan des flux de carbone. La simulation d'un compartiment benthique permet d'estimer la part des flux benthiques et pélagiques dans le métabolisme global du fleuve mais aussi dans les cycles de l'azote et du phosphore.

Enfin, la quantification des flux liés aux différents processus biogéochimiques permet d'estimer la part des processus biotiques et abiotiques dans les cycles des éléments nutritifs fortement influencés par les processus hydro-sédimentaires, comme le phosphore.

L'objectif de ce chapitre est de souligner l'importance des processus hydro-sédimentaires dans le fonctionnement biogéochimique du fleuve. La part des processus pélagiques et benthiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore et la part des processus biotiques et abiotiques dans le contrôle des flux de PRD sont quantifiées. Dans ce chapitre, les figures représentent les bilans moyens pour les différentes conditions hydrologiques (basses eaux et hautes eaux) ; les termes des bilans pluri-annuels moyens sont donnés dans les différents tableaux.

7.1 Bilan pluri-annuel des flux de sédiments en Seine

7.1.1 Flux de MES au sein du domaine simulé

Les concentrations en MES dans la colonne d'eau étant correctement simulées (cf. chap. 3, p. 63), les flux entrant, sortant, ainsi que les différents flux liés aux processus hydro-sédimentaires dans la colonne d'eau sont supposés correctement décrits par le modèle.

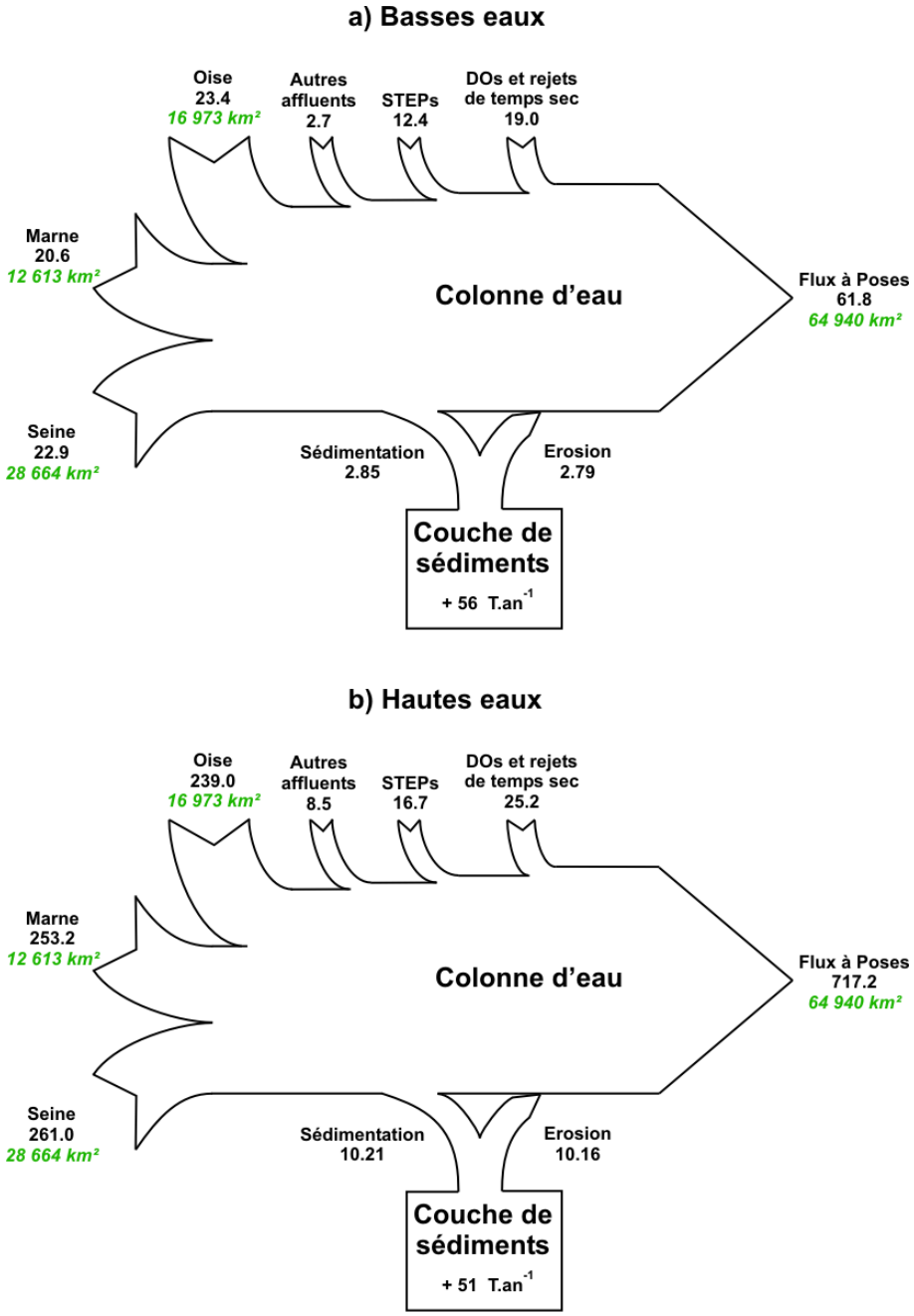


FIGURE 7.1 – Flux de MES sur la période 2007-2012 en 10^3 T·an^{-1} a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Pour une estimation des flux moyens annuels, il suffit de moyenner les flux en basses eaux et en hautes eaux.

La charge spécifique moyenne en MES pour 2007-2012 en Seine augmente le long du tronçon simulé, de 4.96 $T \cdot an^{-1} \cdot km^{-2}$ à la limite amont du modèle à 6.00 $T \cdot an^{-1} \cdot km^{-2}$ à l'amont de l'estuaire à Poses (Fig. 7.1), ce qui est légèrement plus faible que les valeurs estimées par Meybeck et al. (1998b) et Delmas et al. (2009, 2012). Malgré l'importance des flux de MES d'origine anthropique (5 % du flux total entrant dans le système en période de hautes eaux et 30 % en période de basses eaux), le changement dans la charge spécifique de la Seine est surtout dû aux flux transportés par la Marne et l'Oise, aussi bien en période de basses eaux (Fig. 7.1 a) qu'en période de hautes eaux (Fig. 7.1 b). Les charges sédimentaires spécifiques de la Marne et de l'Oise au niveau de leurs confluences avec la Seine sont en effet significativement plus fortes que celle de la Seine au point amont du domaine simulé (10.85 $T \cdot an^{-1} \cdot km^{-2}$ et 7.73 $T \cdot an^{-1} \cdot km^{-2}$ respectivement).

Les flux simulés de sédimentation et d'érosion sont plus de 3.5 fois plus forts en période de hautes eaux qu'en période de basses eaux (Fig. 7.1). Cependant, aussi bien pour les périodes de hautes eaux que pour les périodes de basses eaux, ces deux flux sont quasiment égaux et l'accumulation simulée reste quasiment inchangée (56 $T \cdot an^{-1}$ en basses eaux et 51 $T \cdot an^{-1}$ en hautes eaux). Cette accumulation représente moins de 0.6 ‰ du flux total de MES qui transite au sein du domaine simulé. Cette légère accumulation au cours des ans semble en accord avec l'amélioration des performances du modèle pour la simulation test par rapport à la simulation de calibration (cf. chap. 3, sous-section 3.3.1, p. 69) (Vilmin et al., 2015).

7.1.2 Composition des sédiments le long du domaine simulé

La charge spécifique totale de la Seine entre Paris et l'estuaire est peu affectée par les rejets anthropiques. Un rejet comme celui de la STEP Seine Aval peut cependant induire des modifications dans la composition des sédiments, notamment en période de basses eaux, lorsque la charge spécifique du fleuve est faible.

En période de hautes eaux, la STEP Seine Aval a très peu d'impact sur la composition des sédiments (Fig. 7.2 c et d). La composition des MES dans la colonne d'eau est très proche de celle des sédiments accumulés sur le lit de la rivière, composés à 90 % de particules minérales. En période de basses eaux, la proportion de MES organiques est plus élevée, proche des 30 % en amont de la STEP Seine Aval (Fig. 7.2 a). Le rejet de la STEP Seine Aval entraîne une augmentation de la proportion de matière organique dans les MES totales de la colonne d'eau d'environ 10 % (Fig. 7.2 b). Enfin, la composition des sédiments accumulés dans le lit du cours d'eau est constante quelles que soient les conditions hydrologiques, et n'est pas modifiée par le rejet de la STEP Seine Aval. Ces sédiments sont composés de 90 % de particules minérales.

Ces différences dans la composition des sédiments en amont et en aval de la STEP Seine Aval en période de basses eaux peuvent entraîner des différences dans le fonctionnement biogéochimique du fleuve. La plus grande proportion de producteurs primaires et de bactéries hétérotrophes en aval du rejet peut entraîner des modifications dans le métabolisme du système (plus forte production primaire, plus forte respiration algale, mais aussi plus forts flux de minéralisation et respiration hétérotrophe lorsque ces espèces algales meurent). Les différences entre les flux biogéochimiques dans la colonne d'eau entre l'amont et l'aval de la STEP peuvent aussi se traduire par des différences dans les échanges entre compartiments pélagique et benthique et donc des différences de fonctionnement dans le compartiment benthique. Nous nous proposons d'établir ces bilans dans les prochaines sections.

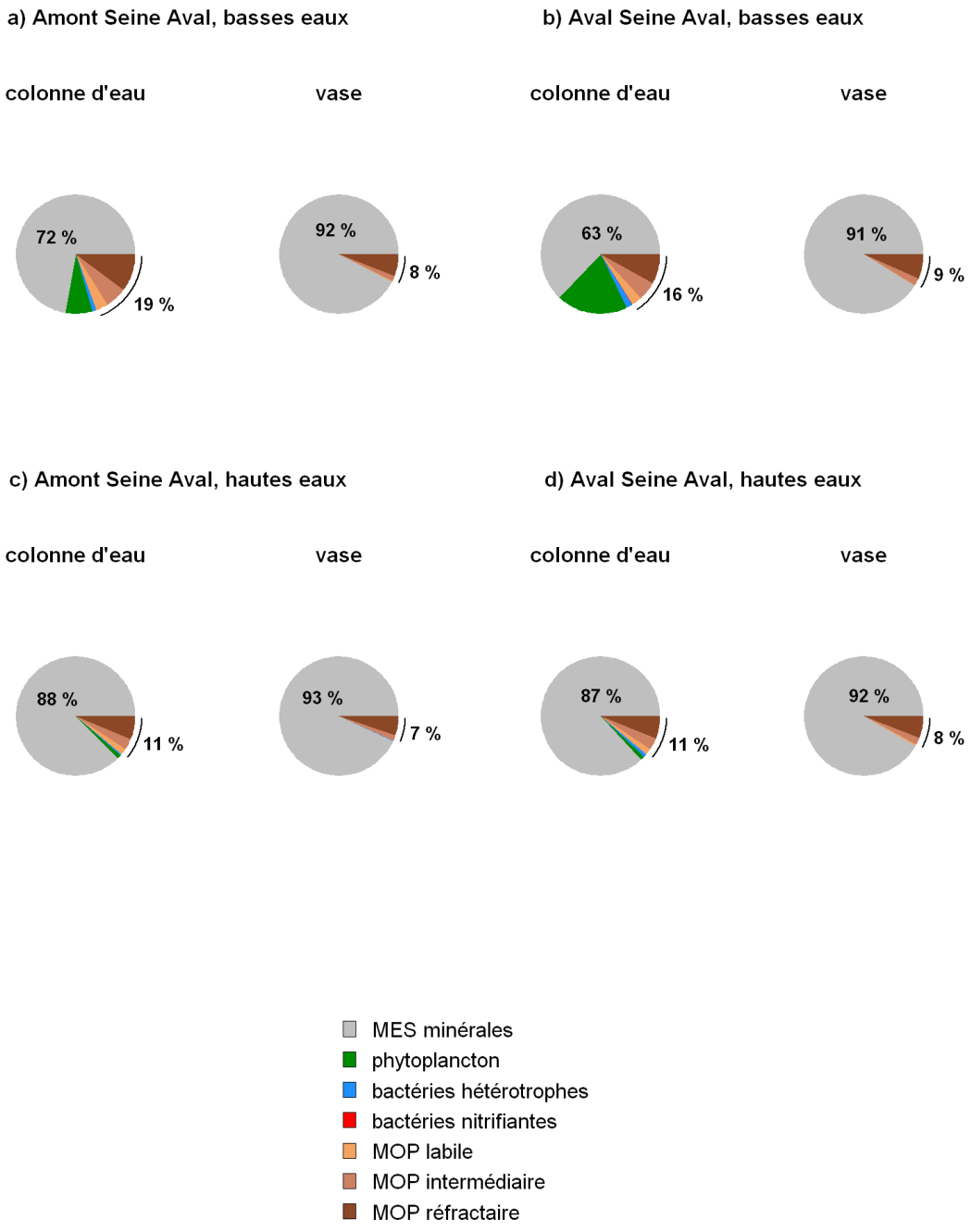


FIGURE 7.2 – Composition des MES simulées a) à l'amont de la STEP Seine Aval, en basses eaux, b) à l'aval de la STEP Seine Aval en basses eaux, c) en amont de la STEP Seine Aval en hautes eaux et d) en aval de la STEP Seine Aval en hautes eaux

7.2 Bilan carbone de la Seine de l'entrée de l'agglomération parisienne à l'estuaire

Le carbone organique en Seine est principalement présent sous forme dissoute (Fig. 7.3, Fig. 7.4 et Tab. 7.1). Le flux de COD à l'estuaire représente en effet plus de 70 % de l'export total de carbone organique. 75 % de cet export de COD à l'estuaire a lieu pendant les périodes de hautes eaux. Tandis que le rejet de Seine Aval représente une part importante (un tiers) des apports en COD au milieu en période de basses eaux, il ne représente que 10 % des apports en hautes eaux.

Le réacteur Seine agit comme un puits (différence entre export à l'estuaire et somme des apports négative) ou une source (différence entre export à l'estuaire et somme des apports positive) pour les différentes formes de carbone du milieu. La différence entre les flux exportés à l'estuaire et les apports amont et ponctuels peut s'expliquer par les différents processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau ou la couche sédimentaire. En moyenne pour la période 2007-2012, le système Seine agit comme un puits de COD, de COP et de bactéries, et comme une source de producteurs primaires.

En basses eaux, le système est en moyenne hétérotrophe, avec une émission nette de carbone sous forme de CO_2 de 0.21 TC·j^{-1}·km^{-2} en amont de la STEP Seine Aval et de 0.12 TC·j^{-1}·km^{-2} en aval (Fig. 7.3). Le système Seine constitue donc un apport de gaz à effet de serre à l'atmosphère. La production primaire est plus intense en aval du rejet de STEP, en raison de la plus forte biomasse phytoplanctonique. La production primaire, qui est de 0.43 TC·j^{-1}·km^{-2} en amont de Seine Aval, est en effet plus que doublée en aval du rejet (0.98 TC·j^{-1}·km^{-2}). Le système Seine agit comme un puits de matière organique détritique (COD et COP_{det}, cf. Tab. 7.1). En amont comme en aval de Seine Aval, une grande quantité de MOP est accumulée dans la couche sédimentaire, où elle est ensuite minéralisée par les bactéries hétérotrophes. Cette hydrolyse de la MOP dans la couche sédimentaire est plus forte de quasiment un ordre de grandeur dans la couche sédimentaire que dans la colonne d'eau. La MOD de la couche sédimentaire, dont le flux de production par hydrolyse de la MOP est supérieur d'un ordre de grandeur au flux de consommation par les bactéries hétérotrophes, est relarguée vers la colonne d'eau. Les flux benthiques contribuent significativement au bilan total de carbone. La respiration benthique, liée à la dégradation de la matière organique dissoute par les bactéries hétérotrophes, représente environ 30 % de la respiration ecosystémique totale, aussi bien en amont qu'en aval du rejet de Seine Aval.

En hautes eaux, le système présente également un fonctionnement hétérotrophe (Fig. 7.4). Le flux d'émission net de carbone sous forme de CO_2 en amont de Seine Aval est peu différent du flux d'émission en basses eaux (0.24 TC·j^{-1}·km^{-2}). En aval de Seine Aval, la respiration ecosystémique est beaucoup plus importante et le flux d'émission net de carbone est quasiment triplé (0.70 TC·j^{-1}·km^{-2}). Cette forte respiration est surtout liée à la présence de fortes biomasses hétérotrophes, aussi bien dans la colonne d'eau (0.43 TC·km^{-2} contre 0.17 TC·km^{-2} en amont de la STEP) que dans la couche sédimentaire (0.30 TC·km^{-2} contre 0.06 TC·km^{-2} en amont de la STEP), et aux grandes quantité de substrat (MOD) présentes dans le milieu. Cette augmentation de biomasse hétérotrophe est principalement due au rejet, les flux de croissance et de mortalité des bactéries étant équivalents en aval de la STEP. La MOP a tendance a être accumulée dans la couche sédimentaire en aval de la STEP, tandis qu'elle a tendance a être remobilisée par l'écoulement en amont. Cette accumulation entraîne une augmentation des flux d'hydrolyse de la MOP dans la couche sédimentaire (0.28 TC·j^{-1}·km^{-2} contre 0.10 TC·j^{-1}·km^{-2} en amont) et une forte respiration benthique. La respiration benthique représente 38 % de la respiration ecosystémique totale en aval de Seine Aval, et 23 % en amont. Contrairement aux périodes de basses eaux, la MOD a tendance à être pompée par le compartiment benthique pour les besoins de croissance des bactéries hétérotrophes en situation de hautes eaux.

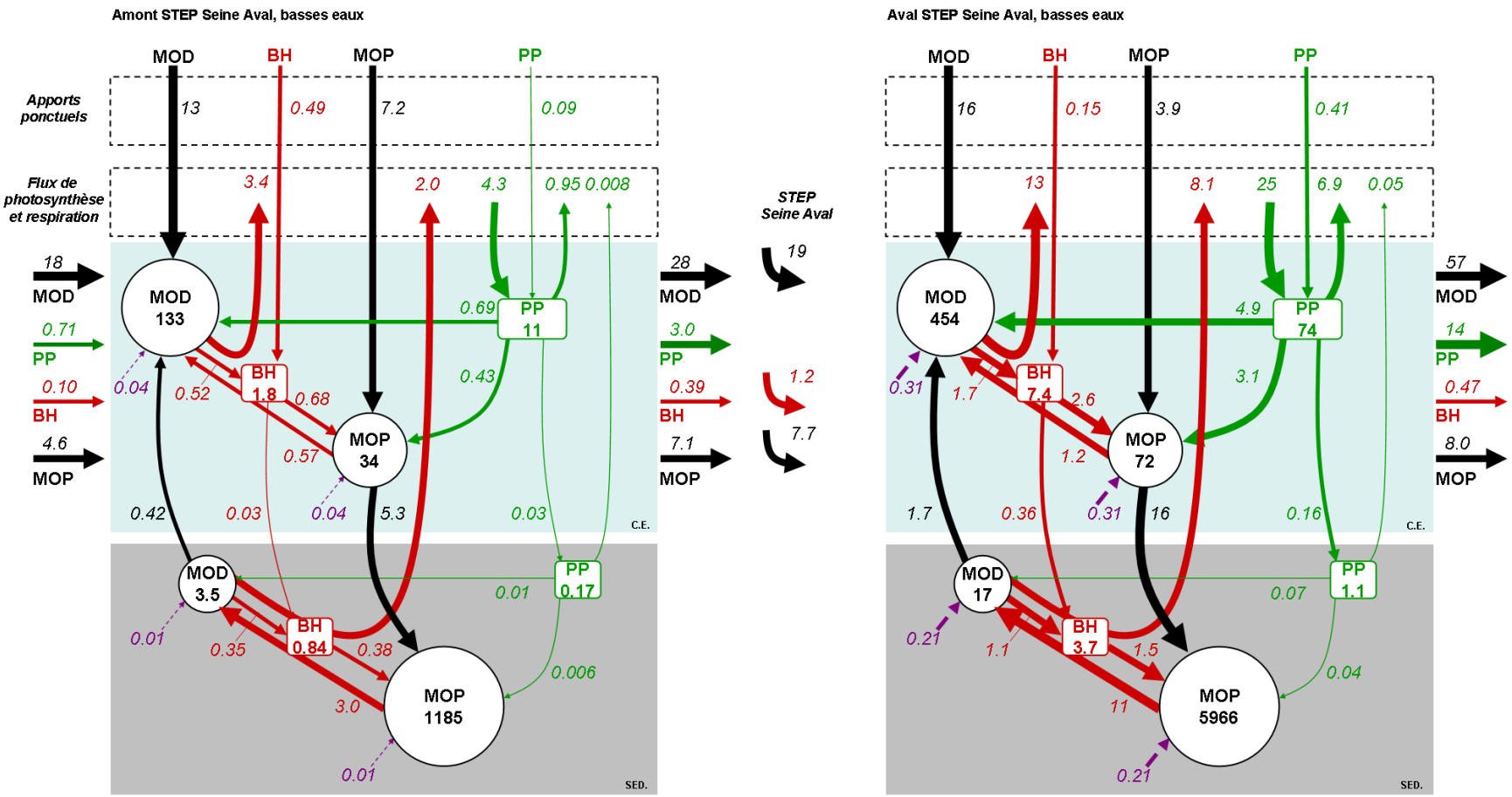


FIGURE 7.3 – Masses (TC) et flux (TC·j^{-1}) de carbone dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, en basses eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Seine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. Les flèches violettes en pointillés correspondent aux flux de mortalité des bactéries nitrifiantes. MOD=matière organique dissoute, MOP=matière organique particulaire détritique, PP=producteurs primaires, BH=bactéries hétérotrophes. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

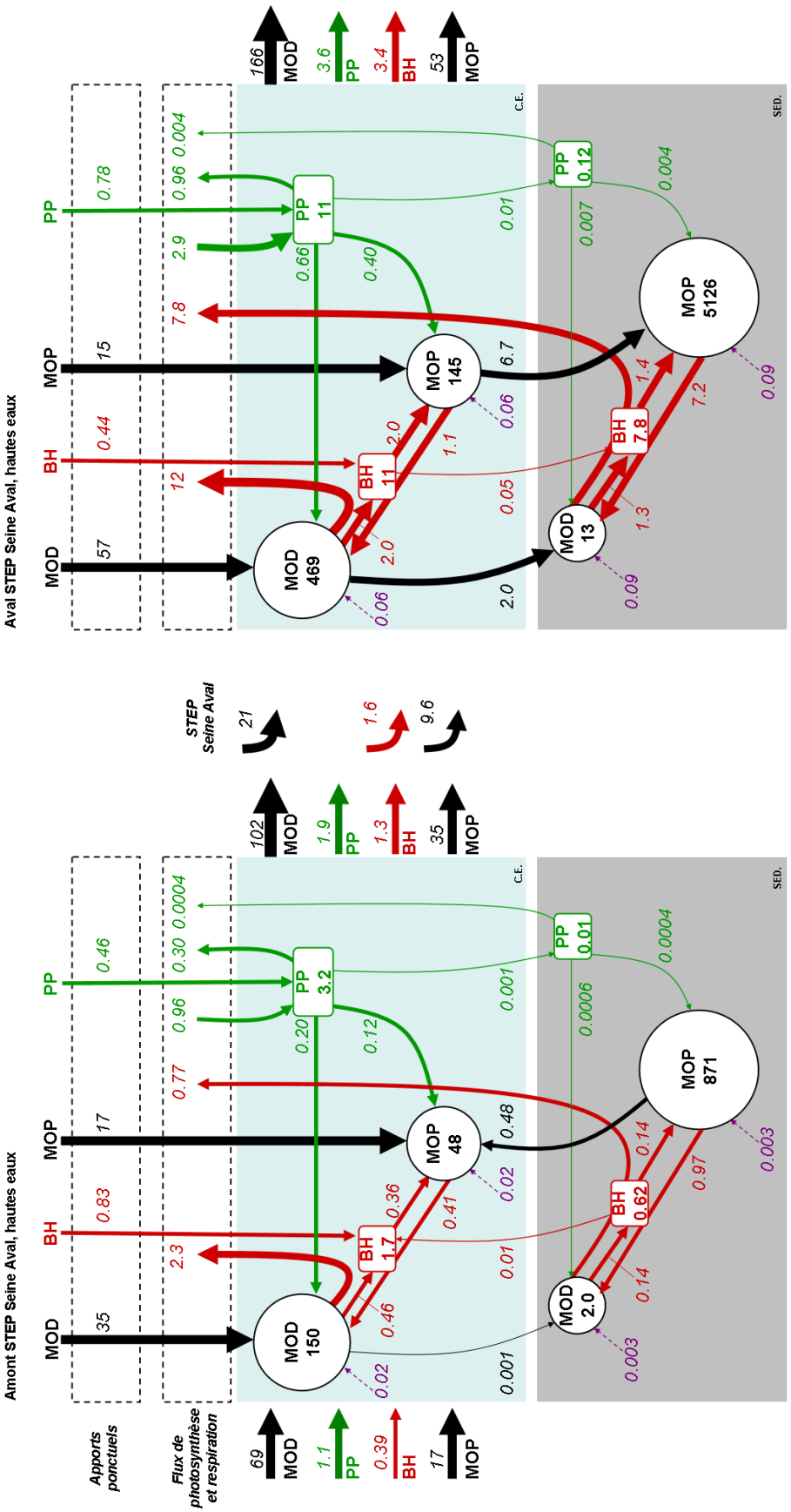


FIGURE 7.4 – Masses (TC) et flux (TC·j^{-1}) de carbone dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, en hautes eaux. Surface du fond : $1.00{\cdot}10^7$ m^2 en amont de la STEP Seine Aval et $2.56{\cdot}10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. Les flèches violettes en pointillés correspondent aux flux de mortalité des bactéries nitrifiantes. MOD=matière organique dissoute, MOP=matière organique particulaire, PP=producteurs primaires, BH=bactéries hétérotrophes. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

TABLE 7.1 – Flux de carbone (en TC·j^{-1}) entrants et sortants, flux liés aux processus pélagiques et benthiques en amont et en aval de Seine Aval. COD=carbone organique dissous, $COP_{det.}$=carbone organique particulaire détritique, PP=producteurs primaires, BH=bactéries hétérotrophes. $\Delta\Phi$=différence entre le flux sortant et la somme des flux entrants, am.=en amont de Seine Aval, av.=en aval de Seine Aval, Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire, SAV=Seine Aval.

	Basses eaux				Hautes eaux				Moyenne			
Flux	COD	$COP_{det.}$	PP	BH	COD	$COP_{det.}$	PP	BH	COD	$COP_{det.}$	PP	BH
Flux amont	18.27	4.57	0.71	0.10	68.82	17.20	1.13	0.39	43.49	10.87	0.92	0.24
Apports am.	12.67	7.23	0.09	0.49	35.25	17.13	0.46	0.82	23.94	12.17	0.27	0.65
SAV	19.21	7.73	0.00	1.22	20.76	9.59	0.00	1.59	20.16	8.88	0.00	1.44
Apports av.	16.43	3.94	0.41	0.15	57.15	14.59	0.78	0.44	36.57	9.03	0.60	0.25
$\sum$Flux entrants	66.58	23.47	1.22	1.96	181.98	58.52	2.37	3.23	124.15	40.95	1.79	2.60
Flux sortant	57.23	7.97	13.76	0.47	165.76	53.42	3.63	3.43	111.38	30.64	8.71	1.95
$\Delta\Phi$	-9.35	-15.50	12.54	-1.49	-16.21	-5.10	1.26	0.20	-12.77	-10.31	6.91	-0.65
Procs. C.E. am.	-2.72	0.50	2.24	-0.16	-2.21	0.05	0.34	0.10	-2.46	0.28	1.29	-0.03
Procs. SED. am.	0.42	-5.31	-0.03	-0.03	0.00	0.48	0.00	0.01	0.21	-2.42	-0.01	-0.01
Procs. C.E. av.	-8.37	4.58	10.53	-0.88	-11.88	1.39	0.91	0.06	-10.13	2.99	5.73	-0.41
Procs. SED. av.	1.68	-15.86	-0.16	-0.36	-1.98	-6.66	-0.01	-0.05	-0.15	-11.27	-0.09	-0.21

En basses eaux comme en hautes eaux, le système a un fonctionnement moyen hétérotrophe (Fig. 7.3 et Fig. 7.4). À l'aval du rejet de Seine Aval , la productivité primaire en période de basses eaux et la forte respiration ecosystémique (dont 38 % sont liés à la respiration benthique) en période de hautes eaux sont plus importants. Les flux d'hydrolyse de la matière organique dans le compartiment benthique sont plus intenses que dans la colonne d'eau. Ils conditionnent les flux de MOD à l'interface eau-sédiments et l'export de MOD à l'estuaire. La respiration des organismes hétérotrophes benthiques impliqués dans les processus d'hydrolyse représente en moyenne entre 23 % (en hautes eaux en amont de Seine Aval) et 38 % (en autes eaux en aval de Seine Aval) de la respiration ecosystémique totale. Cette forte contribution du compartiment benthique à la respiration ecosystémique totale a été quantifiée numériquement ou par la mesure lors d'études antérieures : Ingendahl et al. (2009) montrent que 6 à 14 % de la respiration écosystémique totale d'un bief de la rivière Lahn en Allemagne vient de la zone hyporhéique, Naegeli and Uehlinger (1997), Fellows et al. (2001) et Battin et al. (2003) obtiennent des valeurs bien plus élevées pour des rivières de montagne de 76-96 %, 40-93 % et 41 % respectivement.

Ces résultats montrent l'importance de la simulation d'un compartiment benthique dans les modèles hydro-biogéochimiques pour simuler correctement les flux de carbone et d'O_2 dans le milieu. L'importance de la simulation de ce compartiment pour une bonne estimation de la demande benthique en O_2 a déjà été soulignée, notamment par Borchardt and Reichert (2001). Pour une bonne représentation de ce compartiment, une simulation fine des processus hydro-sédimentaires (accumulation de sédiments, échanges d'espèces particulaires entre compartiments benthique et pélagique) est primordiale. La représentation du compartiment benthique est non seulement indispensable à la bonne estimation du métabolisme du fleuve mais aussi à la bonne représentation des cycles de l'azote. La consommation de la MOD par les bactéries hétérotrophes dans la couche sédimentaire est par exemple accompagnée de minéralisation de l'azote et du phosphore organique en NH_4^+ et PRD qui peuvent être relargués vers la colonne d'eau ou subir des transformations biotiques (comme la nitrification du NH_4^+) ou abiotiques (comme l'adsorption du PRD sur les particules minérales). Les bilans d'azote et de phosphore font l'objet des deux prochaines sections.

7.3 Effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de nutriments

7.3.1 Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote est entièrement contrôlé par des processus biotiques (cf. chap. 5, p. 97) : les processus de minéralisation et de dénitrification font intervenir des micro-organismes hétérotrophes, le NH_4^+ et le NO_2^- peuvent être oxydés par des micro-organismes nitrifiants, et le NH_4^+ et le NO_3^- peuvent être prélevés pour les besoins de croissance des producteurs primaires. L'effet des processus hydro-sédimentaires sur le cycle de l'azote est indirect. L'accumulation de particules, dont de matière organique détritique et micro-organismes hétérotrophes et nitrifiants, et leur remise en suspension, détermine les échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau.

L'azote inorganique dissous dans la colonne d'eau est largement dominé par le NO_3^- (79-88 %) (Fig. 7.5). Le flux moyen de NO_3^- exporté à l'estuaire pour 2007-2012 est plus que doublé par rapport au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne. 30 % de cette augmentation du flux de NO_3^- entre l'amont et l'aval du domaine simulé sont liés au rejet de Seine Aval (Fig. 7.5, Tab. 7.2). Les flux de NO_3^- au sein de la Seine sont très peu affectés par les processus biogéochimiques. Ces processus biogéochimiques expliquent en effet moins de 2 % de la différence entre le flux à l'estuaire et la somme des apports amont et ponctuels.

Le flux de NH_4^+ exporté à l'estuaire est supérieur de plus d'un ordre de grandeur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 7.5, Tab. 7.2). Le rejet de Seine Aval constitue

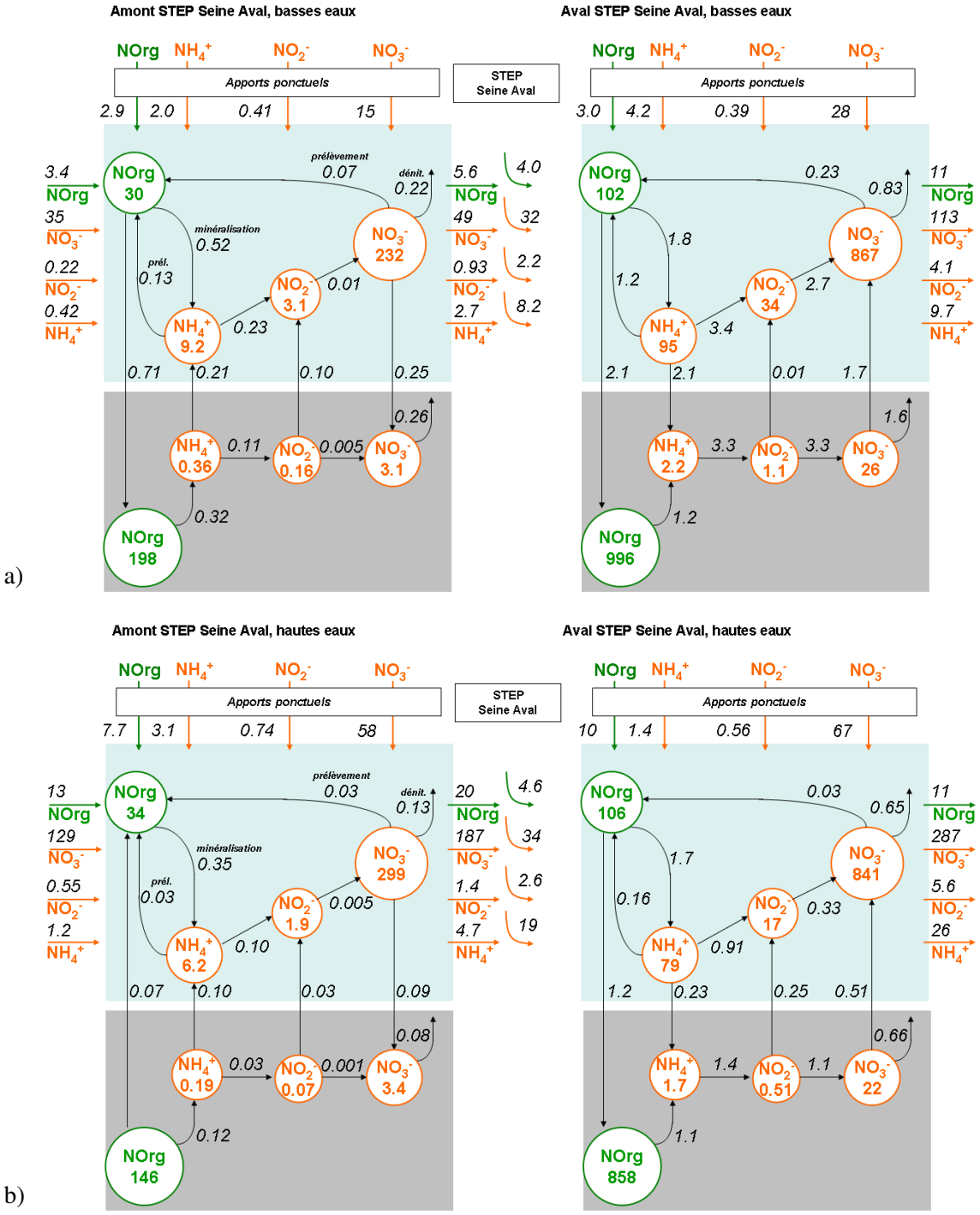


FIGURE 7.5 – Masses (TN) et flux (TN·j^{-1}) d'azote dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Seine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. NOrg=azote organique total, NH_4^+=ammonium, NO_2^-=nitrite, NO_3^-=nitrate.

75 % des apports en NH_4^+ au milieu. Le réacteur Seine agit en moyenne comme un puits de NH_4^+ : la différence entre le flux exporté à l'estuaire et la somme des apports amont et ponctuels pour 2007-2012 est négative et correspond à 9 % des apports totaux en NH_4^+ au système. Les

TABLE 7.2 – Flux d'azote (en TN·j^{-1}) entrants et sortants, flux liés aux processus pélagiques et benthiques en amont et en aval de Seine Aval. Pour le N organique, cf. Tab. 7.1, avec un ratio C :N=7 mgC·mgN^{-1}. NH_4^+=ammonium, NO_2^-=nitrite, NO_3^-=nitrate. $\Delta\Phi$=différence entre le flux sortant et la somme des flux entrants, am.=en amont de Seine Aval, av.=en aval de Seine Aval, Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire, SAV=Seine Aval. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

	Basses eaux			Hautes eaux			Moyenne		
Flux	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
Flux amont	0.42	0.22	34.60	1.19	0.55	128.95	0.80	0.38	81.67
Apports am.	1.99	0.41	15.17	3.07	0.74	58.30	2.53	0.57	36.68
SAV	8.24	2.20	32.21	18.52	2.61	33.60	14.57	2.45	33.06
Apports av.	4.23	0.39	28.35	1.39	0.56	65.60	1.61	0.43	46.77
$\sum$Flux entrants	14.87	3.21	110.33	24.18	4.46	286.45	19.51	3.83	198.19
Flux sortant	9.69	4.10	112.74	25.75	5.57	286.85	17.70	4.83	199.60
$\Delta\Phi$	-5.18	0.89	2.41	1.57	1.11	0.40	-1.82	1.00	1.41
Procs. C.E. am.	0.15	0.21	-0.28	0.22	0.09	-0.15	0.19	0.15	-0.22
Procs. SED. am.	0.21	0.10	-0.25	0.09	0.03	-0.09	0.15	0.06	-0.17
Procs. C.E. av.	-2.83	0.71	1.63	0.66	0.58	-0.35	-1.08	0.65	0.64
Procs. SED. av.	-2.13	0.01	1.70	-0.23	0.25	0.51	-1.18	0.13	1.11

processus biogéochimiques du milieu jouent donc un rôle d'auto-épuration en termes de NH_4^+. Le compartiment benthique constitue une source de NH_4^+ à la colonne d'eau en amont de Seine Aval, en basses comme en hautes eaux (Fig. 7.5, Tab. 7.2). Cet apport en NH_4^+, produit dans la couche sédimentaire par minéralisation, à la colonne d'eau est important. Il est en effet du même ordre de grandeur que le flux d'oxydation du NH_4^+ par les micro-organismes dans la colonne d'eau. Il représente en basses eaux 8 % (contre 2 % en hautes eaux) du flux de NH_4^+ total juste en amont de Seine Aval. En aval de la STEP Seine Aval, la couche sédimentaire agit comme un puits de NH_4^+. Le NH_4^+, dont le stock dans la colonne d'eau a été enrichi par le rejet de la STEP, est consommé par les micro-organismes nitrifiants dans la colonne d'eau et dans le compartiment benthique. Le flux de NH_4^+ pompé par le compartiment benthique en aval de Seine Aval en période de basses eaux représente 14 % (contre seulement 1 % en période de hautes eaux) de la somme des apports sur le tronçon Seine Aval-Poses (apport amont de Seine, rejet de Seine Aval et apports ponctuels entre Seine Aval et l'estuaire). Au final, en moyenne sur la période 2007-2012 et sur l'ensemble du linéaire étudié, la différence entre les flux en NH_4^+ exportés à l'estuaire et les apports amont et ponctuels en NH_4^+ sont expliqués à 50 % par les processus ayant lieu dans la colonne d'eau et à 50 % par les processus benthiques (Tab. 7.2).

Comme pour le NH_4^+, le flux de NO_2^- exporté à l'estuaire est supérieur de plus d'un ordre de grandeur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 7.5, Tab. 7.2). Le rejet de Seine Aval constitue 64 % des apports en NO_2^- au milieu. Les flux de NO_2^- dépendent aussi fortement des processus de nitrification dans le milieu. Les flux liés à ces processus expliquent en effet quasiment un quart de la différence entre les flux exportés à l'estuaire et le flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Tab. 7.2). Les flux de production de NO_2^- sont supérieurs à son oxydation dans la colonne d'eau et dans la couche sédimentaire, en basses eaux comme en hautes eaux. Cela explique la persistance du NO_2^- jusqu'à l'estuaire. La production nette de nitrite (différence entre production et consommation) est plus importante à l'aval de la STEP, malgré les forts flux de nitratation liés l'abondance et à l'efficacité des communautés nitratantes issues du rejet. En réponse à la forte biomasse nitrifiante en conditions de basses eaux, les flux de nitrification sont plus de deux fois plus forts que ceux en période de hautes eaux, aussi bien dans

la colonne d'eau que dans la couche de sédiments (Fig. 7.5). Une part du NO_2^- exporté à l'estuaire est produite dans les sédiments et transférée à la colonne d'eau *via* des échanges diffus à l'interface eau-sédiments (Morris et al., 1985; Kelso et al., 1997). Sur l'ensemble du linéaire simulé, environ 40 % de la production de NO_2^- dans le milieu en basses eaux et environ un quart en hautes eaux provient de l'activité nitrifiante benthique (Tab. 7.2). Cette forte activité nitrifiante benthique induit un fort pompage de NH_4^+ par la couche sédimentaire et partcipe à l'auto-épuration du milieu en termes de NH_4^+.

Le compartiment benthique joue donc un rôle important dans le cycle de l'azote en Seine. Il constitue un stock important d'azote sous forme organique. Le compartiment benthique agit comme une source de NH_4^+ en amont de la STEP Seine Aval et un puits de NH_4^+ en aval de la STEP. Il constitue également une source de NO_2^- tout au long du linéaire étudié, aussi bien en période de hautes eaux qu'en période de basses eaux.

7.3.2 Cycle du phosphore

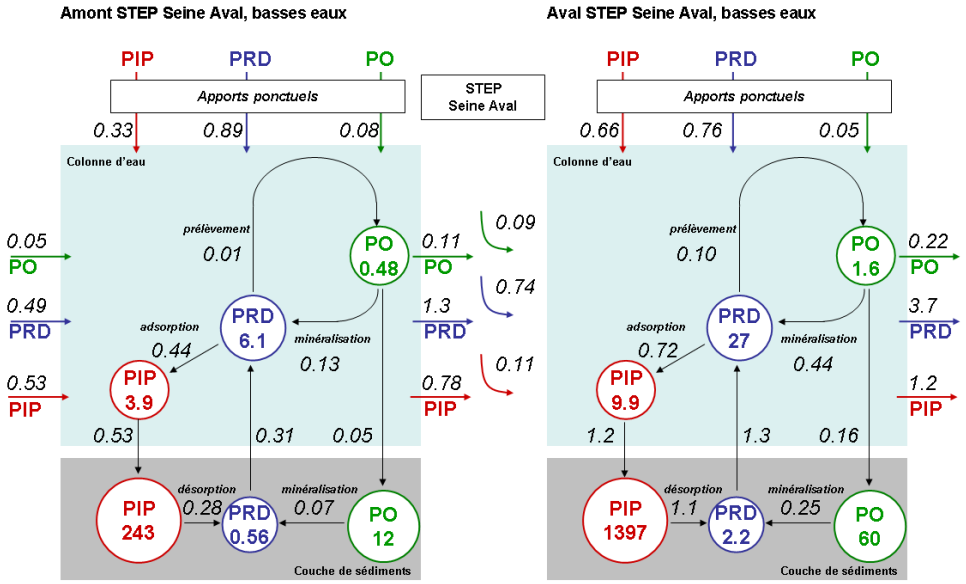
Le flux de PRD exporté à l'estuaire pour 2007-2012 est 5 fois supérieur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 7.6, Tab. 7.3). Cette augmentation du flux de PRD entre Paris et Poses est en partie liée au rejet de Seine Aval, qui représente un quart des apports totaux en PRD le long du linéaire simulé, aussi bien en basses eaux qu'en hautes eaux. Le réacteur Seine agit comme une source de PRD, en amont et en aval de Seine Aval, en basses eaux comme en hautes eaux. Les processus du milieu contribuent significativement au flux total de PRD exporté à l'estuaire en période de basses eaux : la production de PRD dans le milieu représente un quart de l'augmentation du flux de PRD entre l'amont de l'agglomération parisienne et l'estuaire (Tab. 7.3). En hautes eaux, les processus du milieu sont extrêmement intenses. Leur effet global sur l'export de PRD à l'estuaire est cependant faible par rapports aux apports amont et ponctuels : la somme de ces processus contribue à seulement 2 % de l'augmentation du flux entre l'amont de l'agglomération parisienne et l'estuaire.

Le flux de PIP exporté à l'estuaire pour 2007-2012 est plus de 2.5 fois supérieur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 7.6, Tab. 7.3). Le rejet de Seine Aval contribue très peu à cette augmentation du flux de PIP entre Paris et l'estuaire. Le réacteur Seine agit comme un puits de PIP, en amont et en aval de Seine Aval, en basses eaux comme en hautes eaux. Cette accumulation de PIP dans le système a pour effet de réduire l'export de PIP à l'estuaire. Cependant, le stock de PIP accumulé dans le lit de la rivière peut être remobilisé par l'écoulement lors d'épisodes de crue et constitue ainsi une bombe à retardement d'apports en phosphore à l'estuaire. En période de basses eaux, un quart du PIP entrant dans le système est accumulé (Tab. 7.3). Cette accumulation est plus faible en période de hautes eaux, où elle représente seulement 7 % des apports totaux.

Cette production de PRD et cette accumulation de PIP dans le milieu s'expliquent principalement par les processus d'adsorption et de désorption et aux échanges à l'interface eau-sédiments (Fig. 7.6). Le PRD tend à être adsorbé sur les MES minérales dans la colonne d'eau et à sédimenter sur le fond de la rivière. De grandes quantités de PIP sont stockées dans la couche de sédiments tout au long du linéaire simulé, indépendamment des conditions hydrologiques (basses ou hautes eaux). Le PRD est relargué vers la colonne d'eau, après désorption dans la couche sédimentaire. Ainsi, l'augmentation des flux de PRD et la diminution des flux de PIP dans le milieu entre Paris et Poses sont totalement liés aux processus benthiques : l'adsorption du PRD dans la colonne d'eau (produisant du PIP) est surcompensée par le relargage de PRD par le compartiment benthique et l'accumulation de PIP dans le lit de la rivière.

À l'aval de la STEP Seine Aval, environ deux fois plus de PIP par unité de surface est accumulé à l'aval de la STEP Seine Aval par rapport à son amont (environ 55 $TP{\cdot}km^{-2}$ contre 25 $TP{\cdot}km^{-2}$ en amont). Cette accumulation de PIP dans le compartiment benthique entraîne une hausse des

a)



b)

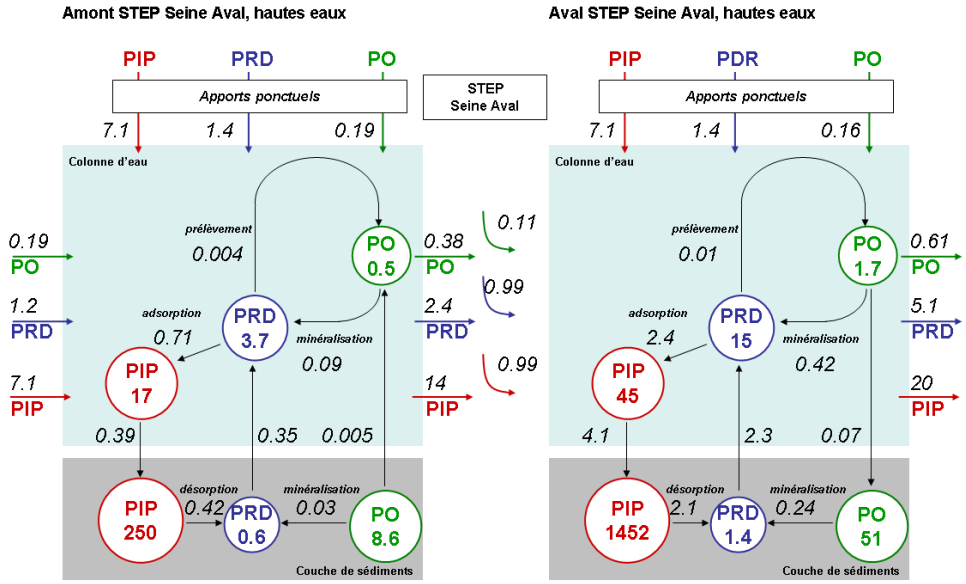


FIGURE 7.6 – Masses (TP) et flux (TP·j^{-1}) de phosphore dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Saine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. PIP=phosphore inorganique particulaire, PRD=phosphore réactif dissous, PO=phosphore organique. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

flux diffusifs de PRD à l'interface eau-sédiments à l'aval du rejet de Seine Aval, particulièrement pendant les périodes de hautes eaux. 90 kgP·km^{-2}·j^{-1} de PRD sont relargués par la couche de sédiments à l'aval du rejet de Seine Aval en hautes eaux (contre 51 kgP·km^{-2}·j^{-1} en basses eaux), tandis que seulement 35 kgP·km^{-2}·j^{-1} sont relargués à l'amont (contre 31 kgP·km^{-2}·j^{-1} en basses eaux). Les flux diffusifs sont 3 fois plus grands en hautes eaux qu'en basses eaux, ce qui signifie que 75 % du relargage de PRD par la couche sédimentaire a lieu pendant les périodes de hautes eaux.

TABLE 7.3 – Flux de phosphore (en TP·j^{-1}) entrants et sortants, flux liés aux processus pélagiques et benthiques en amont et en aval de Seine Aval. Pour le P organique, cf. Tab. 7.1, avec un ratio C :P=100 mgC·mgP^{-1}. PRD=phosphore réactif dissous, PIP=phosphore inorganique particulaire. ΔΦ=différence entre le flux sortant et la somme des flux entrants, am.=en amont de Seine Aval, av.=en aval de Seine Aval, Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire, SAV=Seine Aval.

	Basses eaux		Hautes eaux		Moyenne	
Flux	PRD	PIP	PRD	PIP	PRD	PIP
Flux amont	0.49	0.53	1.22	7.07	0.85	3.79
Apports am.	0.89	0.33	1.40	7.11	1.15	3.71
SAV	0.74	0.11	0.99	0.10	0.90	0.10
Apports av.	0.76	0.66	1.40	7.12	1.05	3.89
∑Flux entrants	2.88	1.63	5.01	21.40	3.94	11.49
Flux sortant	3.67	1.24	5.10	19.80	4.38	10.50
ΔΦ	0.79	-0.40	0.09	-1.60	0.44	-1.00
Procs. C.E. am.	-0.33	0.44	-0.62	0.71	-0.48	0.57
Procs. SED. am.	0.31	-0.55	0.35	-0.39	0.33	-0.47
Procs. C.E. av.	-0.38	0.72	-2.04	2.44	-1.21	1.58
Procs. SED. av.	1.26	-1.15	2.30	-4.11	1.78	-2.63

Après comparaison avec des résultats d'études antérieures sur les concentrations en PRD en Seine et les échanges à l'interface eau-sédiments (Garban et al., 1995; Thouvenot et al., 2007), les résultats de la simulation de la période 2007-2012 montrent que les concentrations en PRD dans la Seine à l'aval de la STEP Seine Aval ont diminué d'un facteur 6 depuis les années 90. De plus, les concentrations en PRD moyennes dans l'eau interstitielle de la couche sédimentaire sont maintenant similaires en amont et en aval de la STEP Seine Aval (entre 1 et 2 mgP·L^{-1}), tandis qu'elles étaient 5 à 10 fois plus fortes en aval de la STEP par rapport à l'amont en 1992 (Garban et al., 1995).

Dans les années 90, Garban et al. (1995) ont mesuré des flux moyens de diffusion de PRD à l'interface eau-sédiments de 3.7 TP·j^{-1} à l'aval du rejet de Seine Aval. Thouvenot et al. (2007) ont estimé pour la même période des flux de diffusion de 2.6 à 2.8 mgP·m^{-2}·h^{-1} à Porcheville, à 40 km à l'aval de la STEP Seine Aval. Les flux de diffusion de PRD simulés à l'interface eau-sédiments pour la période 2007-2012 sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans ces deux études antérieures. Dans la simulation PROSE, une moyenne de 1.8 TP·j^{-1} est relarguée entre la STEP Seine Aval et Poses, ce qui correspond à un flux surfacique de 2.9 mgP·m^{-2}·h^{-1}. Cette valeur moyenne obtenue pour 2007-2012 est bien plus faible que les valeurs maximales atteintes pendant les évènements extrêmes. Le relargage de PRD atteint par exemple 12 TP·j^{-1} en décembre 2010, quand les pics de débits supérieurs à 850 m^3·s^{-1} sont atteints au niveau de la station de jaugeauge de Paris Austerlitz. Ainsi, même si les concentrations en PRD ont diminué depuis les années 90 suite à la réduction des flux anthropiques de P apportés à l'hydrosystème, les échanges de PRD à l'interface eau-sédiments sont toujours du même ordre de grandeur. Ces flux sont maintenant significatifs par rapport à l'ensemble des flux biogéochimiques contrôlant les dynamiques du PRD dans la colonne d'eau. Sur l'ensemble du linéaire simulé, le flux total de PRD relargué par le compartiment benthique (dont plus de 80 % provient du tronçon à l'aval de Seine Aval) est en effet plus de 3 fois supérieur au flux de PRD dans la Seine en amont de l'agglomération parisienne et plus de 2 fois supérieur au flux apporté par le rejet de Seine Aval.

7.4 Effet des processus biotiques et abiotiques sur les flux de nutriments

Contrairement au cyle de l'azote, le cycle du phosphore est non seulement contrôlé par des processus biotiques (minéralisation de la matière organique par les micro-organismes hétérotrophes, prélèvement par les producteurs primaires) mais aussi par des processus abiotiques (adsorption-désorption). Les flux de phosphore liés à ces processus abiotiques dépendent fortement des processus hydro-sédimentaires dans le milieu. Le but ici est de quantifier les parts respectives de ces flux biotiques et abiotiques dans le bilan de phosphore.

7.4.1 Bilan pluri-annuel

Le cycle du phosphore le long du domaine simulé est principalement contrôlé par les flux abiotiques d'adsorption du PRD sur les MES minérales dans la colonne d'eau et de désorption dans le compartiment benthique. Les flux d'adsorption ou de désorption du PRD sont effectivement supérieurs aux flux de production du PRD par la minéralisation de la matière organique, aussi bien en amont qu'en aval de la STEP Seine Aval, et pour des conditions de basses comme de hautes eaux (Fig. 7.6). Quelles que soient les conditions hydrologiques, le prélèvement par les espèces phytoplanctoniques est le processus ayant le moins d'effet sur les stocks de PRD dans la colonne d'eau à l'échelle pluri-annuelle (Fig. 7.6). Les flux de prélèvement dans la colonne d'eau sont en effet inférieurs d'un ordre de grandeur aux flux de production de PRD par minéralisation de la matière organique en hautes eaux sur tout le linéaire simulé et en basses eaux en amont de la STEP Seine Aval. Ils sont inférieurs d'un facteur 4 aux flux de production du PRD par minéralisation de la matière organique en basses eaux en aval de la STEP Seine Aval.

En période de basses eaux, les flux de PRD liés aux processus d'adsorption sont supérieurs d'un facteur 3 à 4.5 aux flux de production par minéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau et le compartiment benthique en amont de Seine Aval ainsi que dans le compartiment benthique en aval de la STEP (Fig. 7.6 a). Le rejet engendre une diminution des flux d'adsorption dans la colonne d'eau et une augmentation des flux de minéralisation, ces deux flux devenant équivalents, avec une légère dominance des flux d'adsorption (28 $kgP{\cdot}km^{-2}$ contre 17 $kgP{\cdot}km^{-2}$).

En période de hautes eaux, les processus abiotiques sont plus de 2 fois plus intenses qu'en période de basses eaux, aussi bien en amont qu'en aval de Seine Aval (Fig. 7.6 b). Les processus biotiques sont légèrement plus faibles qu'en basses d'eau, certainement parce que les périodes de hautes eaux coïncident avec les périodes de basses températures et donc de faible activité bactérienne (Servais and Garnier, 1993; Hoch and Kirchman, 1993). Les flux de PRD sont ainsi principalement contrôlés par les processus abiotiques, qui engendrent des flux supérieurs de quasiment un ordre de grandeur aux flux biotiques de minéralisation (87 $kgP{\cdot}km^{-2}$ contre 14 $kgP{\cdot}km^{-2}$ dans la colonne d'eau et 71 $kgP{\cdot}km^{-2}$ contre 7.6 $kgP{\cdot}km^{-2}$ dans le compartiment benthique, sur tout le linéaire simulé).

À l'échelle pluri-annuelle, les processus d'adsorption et de désorption du PRD dans la colonne d'eau et le compartiment benthique, ainsi que les échanges à l'interface entre ces deux compartiments, constituent le principal contrôle des flux de PRD dans le milieu, aussi bien en amont qu'en aval de Seine Aval et pour toutes les conditions hydrologiques. Les flux de production de PRD par minéralisation de la matière organique ne sont toutefois pas négligeables en période de basses eaux, lorsque l'activité bactérienne est plus intense, surtout en aval de la STEP Seine Aval.

7.4.2 Bilan à l'échelle d'un évènement de bloom algal

Afin d'étudier l'effet des processus biotiques et abiotiques sur les flux de PRD lors d'évènements fortement transitoires comme des blooms algaux, les flux de PRD sont calculés pour un bief

de 100 m autour de la station CARBOSEINE de Bougival, pendant les périodes de blooms de mars et de juillet 2011 (cf. chap. 6, p. 123, Fig. 7.7). Les bilans sont calculés pour les périodes du 5 au 15 mars et du 23 juillet au 2 août 2011 (Fig. 7.8). Pendant ces périodes les débits moyens journaliers à la station de jaugeage d'Austerlitz sont de 236 $m^3 \cdot s^{-1}$ et de 114 $m^3 \cdot s^{-1}$, respectivement. La température moyenne de l'eau à Bougival est de 8.5 °C pendant le bloom de mars et de 22.3 °C pendant le bloom de juillet.

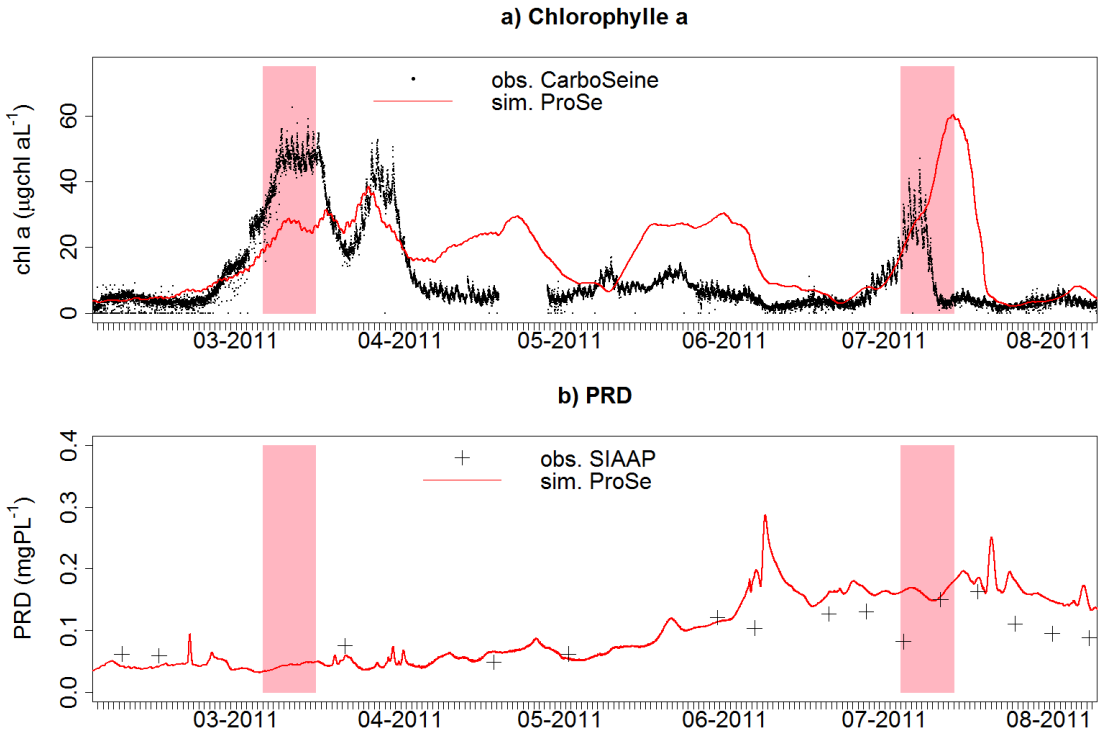


FIGURE 7.7 – Concentrations a) en chl *a* et b) en PRD à la station CARBOSEINE de Bougival entre mars et août 2011. Les aires rosées indiquent les périodes sur lesquelles les bilans de PRD sont calculés.

Le fonctionnement biogéochimique du milieu en termes de cycle du phosphore peut être très différent du fonctionnement moyen pluri-annuel lors d'événement fortement transitoires comme les blooms algaux. De plus, ce fonctionnement dépend des conditions du milieu (hydrologie, température de l'eau, *etc.*). Les deux blooms de mars et de juillet 2011 présentent des fonctionnements très différents.

Le bloom de mars 2011 survient en période de hautes eaux, après une période d'érosion de la couche sédimentaire (cf. section 3.5 du chap. 3, p. 77). Les flux de PRD pendant ce bloom sont principalement contrôlés par les processus d'adsorption dans la colonne d'eau, de désorption dans le compartiment benthique et d'échange à l'interface eau-sédiments (Fig. 7.8 a). Les flux de PRD liés à ces trois processus sont du même ordre de grandeur et valent respectivent 2.8, 3.0 et 3.4 $kgP \cdot km^{-2}$. Ils sont supérieurs d'un ordre de grandeur aux flux biotiques de production du PRD par minéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau et le compartiment benthique et de prélèvement du PRD pour les besoins de croissance du phytoplancton. Le flux de prélèvement du PRD par le phytoplancton est légèrement supérieur au flux de minéralisation dans la colonne d'eau, ce qui diffère du fonctionnement moyen pluri-annuel du système en amont de Seine Aval en période de hautes eaux.

Le bloom de juillet 2011 survient lors d'une période de forte accumulation de sédiments dans

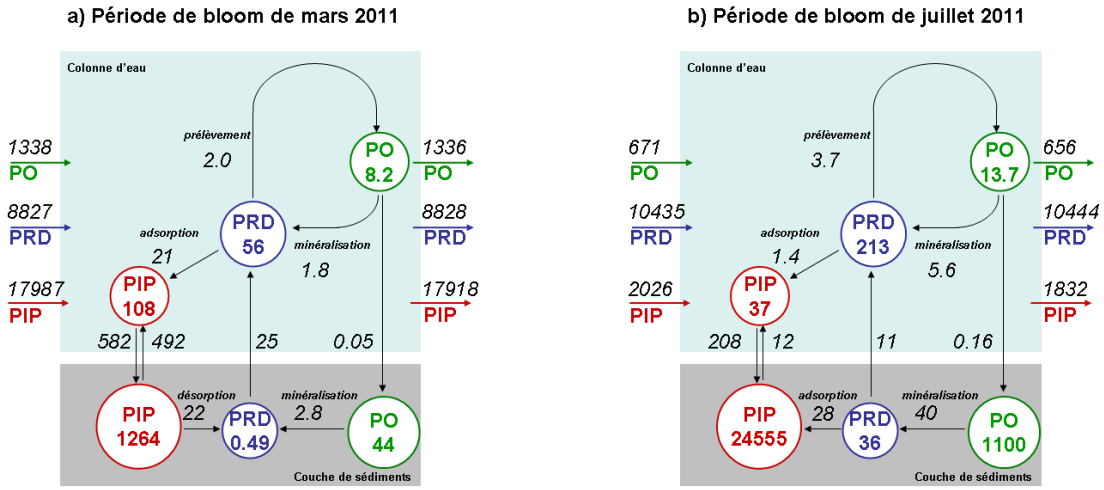


FIGURE 7.8 – Masses (gP) et flux ($gP{\cdot}j^{-1}$) de phosphore dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire sur un tronçon de 100 m autour de la station CARBOSEINE de Bougival a) pendant le bloom de mars 2011 et b) pendant le bloom de juillet 2011. Surface du fond : 7455 m^2. PIP=phosphore inorganique particulaire, PRD=phosphore réactif dissous, PO=phosphore organique.

le lit du fleuve. Les flux de sédimentation du PIP sont ainsi 17 fois supérieurs aux flux d'érosion (Fig. 7.8 b). Cette accumulation et la température élevée, propice à l'activité bactérienne, dans le milieu induisent une forte activité benthique. Les flux de production du PRD par minéralisation de la matière organique dans le compartiment benthique sont en effet 7 fois plus élevés que les flux de minéralisation dans la colonne d'eau. Cette forte production de PRD dans le compartiment benthique entraîne, en plus du relargage de PRD vers la colonne d'eau, une adsorption du PRD, diffusé depuis la couche sédimentaire, sur les particules minérales. Cette adsorption du PRD sur les particules minérales du compartiment benthique est liée aux conditions de bloom algal en période de basses eaux et de forte température. Ce comportement diffère fortement du comportement moyen du système en basses eaux et en amont de Seine Aval, la matière organique ayant, en moyenne, tendance à être restituée à la colonne d'eau par le compartiment benthique et le PRD à être désorbé (Fig. 7.6). Pour ce bloom de juillet les flux de PRD dans le milieu sont principalement contrôlés par les processus biotiques de minéralisation de la matière organique dans le compartiment benthique et la colonne d'eau. Les flux d'adsorption du PRD ne compensent pas les flux de production du PRD par minéralisation de la matière organique, ce qui entraîne une légère hausse des flux de PRD entre l'amont et l'aval du bief de 100 m encadrant la station de Bougival (Fig. 7.8).

7.5 Synthèse sur le fonctionnement moyen du système pour 2007-2012

Il a été montré, dans ce chapitre que, outre les différents apports amont ou ponctuels de carbone, d'azote, et de phosphore, les processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau et les sédiments permettent d'expliquer une part des flux de matière exportés à l'estuaire. Dans le but de synthétiser ces résultats, les flux exportés à l'estuaire pour les différentes substances étudiées sont récapitulés dans la Table 7.4. La part (en pourcentages) des différents apports (amont, affluents Marne et Oise, rejet de Seine Aval et autres) et des processus biogéochimiques dans le

milieu (colonne d'eau et compartiment benthique) permettant d'expliquer ces flux à l'estuaire est estimée. Le réacteur Seine agit comme un puits (différence entre export à l'estuaire et somme des apports négative) ou une source (différence entre export à l'estuaire et somme des apports positive) pour les différentes substances étudiées. Seul le NO_3^- apparaît comme étant conservatif (Tab. 7.4) : les flux biogéochimiques affectant les stocks de NO_3^- dans le milieu sont négligeables par rapport aux flux entrants. Il ressort de ce travail que, pour la plupart des autres substances, les processus benthiques sont extrêmement importants pour expliquer la différence entre les flux exportés à l'estuaire et les apports amont et ponctuels.

Le COD, qui est exporté en grandes quantités à l'estuaire, et pour lequel la Seine agit comme un puits, est principalement consommé dans la colonne d'eau (Tab. 7.4). La biomasse des producteurs primaires est, elle aussi, principalement contrôlée par des processus pélagiques.

Pour les autres substances, les flux liés aux processus benthiques sont importants. Le COP détritique, pour lequel la Seine agit comme un puits, est par exemple accumulé en grandes quantités dans le compartiment benthique. Le flux de « disparition » du COP de la colonne d'eau lié aux processus benthiques est équivalent à la somme des apports amont en Seine et du rejet de Seine Aval (Tab. 7.4). Les flux de consommation de NH_4^+, pour lequel le système agit également comme un puits, sont équivalents dans la colonne d'eau et le compartiment benthique. Pour ce qui est du NO_2^-, l'activité benthique contribue à un cinquième de sa production au sein du système. Enfin, la production de PRD par le système, et l'accumulation de PIP, sont entièrement liées aux processus benthiques.

TABLE 7.4 – Flux de C, N et P à l'estuaire, et part de ce flux expliquée par les différents apports et par les processus pélagiques et benthiques. COD=carbone organique dissous, $COP_{det.}$=carbone organique particulaire détritique, PP=producteurs primaires, NH_4^+=ammonium, NO_2^-=nitrite, NO_3^-=nitrate, PRD=phosphore réactif dissous, PIP=phosphore inorganique particulaire. Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire.

Flux	unité	COD	$COP_{det.}$	PP	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PRD	PIP
Flux sortant	TC/N/P·j^{-1}	111.38	30.64	8.71	17.70	4.83	199.60	4.38	10.50
Flux amont	%	39	35	10	5	8	41	19	36
Marne	%	17	16	4	3	6	19	14	37
SAV	%	18	30	0	82	51	17	20	1
Oise	%	30	28	7	5	6	21	17	35
Autres apports	%	7	24	0	14	9	2	20	0
Procs. C.E.	%	-11	11	81	-5	17	0	-38	21
Procs. SED.	%	0	-45	-1	-6	4	0	48	-30

7.6 Points clé

- Le fonctionnement moyen du système Seine entre l'agglomération parisenne et l'estuaire est hétérotrophe en basses eaux comme en hautes eaux.
- La respiration benthique représente en moyenne un tiers de la respiration ecosystémique globale dans le système.
- Le carbone organique est principalement présent sous forme dissoute (à plus de 70 %). 75 % de l'export de COD à l'estuaire a lieu en hautes eaux. Le rejet de Seine aval constitue en moyenne 16 % des apports en COD et 22 % des apports en COP détritique. La Seine agit comme un puits de carbone organique : le COD a tendance a être consommé dans la colonne d'eau par les bactéries hétérotrophes, tandis que le COP sédimente dans le lit de la Seine et est principalement dégradé dans le compartiment benthique.
- Le rejet de Seine Aval constitue 75 % des apports en NH_4^+ entre l'agglomération parisienne et Poses. La Seine agit comme un puits de NH_4^+ : 9 % des apports totaux en NH_4^+ sont consommés dans le milieu. Cette auto-épuration du milieu vis-à-vis du NH_4^+ est dû à 50 % à des processus pélagiques et à 50 % à des processus benthiques.
- Le rejet de Seine Aval constitue 64 % des apports en NO_2^- entre l'agglomération parisienne et Poses. Un quart de l'augmentation du flux de NO_2^- entre l'amont de l'agglomération parisienne et Poses est lié aux processus de nitrification dans le milieu. 40 % en basses eaux et un quart en hautes eaux de cette production de NO_2^- a lieu dans le compartiment benthique.
- Le rejet de Seine Aval constitue un quart des apports en PRD entre l'agglomération parisienne et Poses. Le réacteur Seine agit comme une source de PRD et un puits de PIP. Un quart de l'augmentation du flux de PRD entre l'amont de l'agglomération parisienne et Poses est expliqué par le relargage de PRD par le compartiment benthique. Ces flux de relargage sont plus de 2 fois supérieurs à l'apport en PRD par le rejet de Seine Aval. 25 % des apports en PIP en basses eaux sont accumulés dans le système, contre 7 % en hautes eaux.
- À l'échelle pluri-annuelle, les processus d'adsorption et de désorption du PRD dans la colonne d'eau et le compartiment benthique, ainsi que les échanges à l'interface entre ces deux compartiments, constituent le principal contrôle des flux de PRD dans le milieu, aussi bien en amont qu'en aval de Seine Aval et pour toutes les conditions hydrologiques.
- Les flux de production de PRD par minéralisation de la matière organique sont significatifs en période de basses eaux, lorsque l'activité bactérienne est plus intense, surtout en aval de la STEP Seine Aval. À l'échelle d'événements fortement transitoires comme des blooms algaux, ces flux de production biotique peuvent constituer le principal contrôle des flux de PRD dans le milieu.

Chapitre 8

Fréquence de mesure et estimation de la qualité de l'eau

L'estimation de l'état écologique d'une masse d'eau se fonde sur la comparaison de critères statistiques calculés, à partir de mesures de suivi du milieu, à des valeurs seuil correspondant à des normes. Les mesures peuvent être disponibles en un ou plusieurs points à différentes fréquences. Dans le cadre de la DCE, le critère utilisé pour évaluer la qualité physico-chimique de l'eau (en termes de PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-) est le quantile 90 % (10 % pour l'O_2) annuel des concentrations. Ce critère est choisi dans le but d'être représentatif de la sensibilité du milieu aux pics (aux creux pour l'O_2) de concentration (Polus et al., 2010).

La DCE ne constitue cependant un outil valide de gestion que si les données de suivi de la qualité de l'eau acquises sont fiables et permettent d'identifier les changements dans les fonctionnements biologique et chimique du milieu (Dworak et al., 2005). Selon la variable physico-chimique considérée et le type de milieu considéré, une fréquence de mesure mensuelle est le plus souvent insuffisante pour mettre en évidence toute la variabilité de la variable. L'estimation de la qualité de l'eau réalisée à partir des mesures de suivi du milieu est alors biaisée. Pour les variables présentant une forte variabilité à court terme, un suivi à haute fréquence peut s'avérer nécessaire pour une bonne appréciation de la qualité de l'eau.

Cependant, comme le suivi du milieu est une tâche coûteuse, des stratégies de mesure optimales sont nécessaires. Nadeo et al. (2013) montrent que la fréquence d'échantillonnage en rivière est un paramètre prometteur pour cette optimisation. La fréquence optimale de prélèvement dépend du point de prélèvement (caractéristiques hydro-morphologiques, présence de rejets anthropiques, *etc.*), de la variable mesurée et de sa variabilité dans l'environnement recepteur (Lázslo et al., 2007).

Le but de ce chapitre est de quantifier l'effet de la fréquence de mesure sur l'estimation des critères de qualité de l'eau pour différents indicateurs (PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, O_2). Des fréquences de mesure minimales requises pour le suivi précis de chacun de ces indicateurs en Seine sont ensuite déduites. Il s'agit ici d'un travail purement statistique, la pertinence des indicateurs utilisés pour déterminer l'état de la qualité de l'eau au sens de la DCE n'est pas discutée. Dans ce chapitre, le terme « variable » est utilisé pour désigner une espèce physico-chimique simulée/mesurée ; le terme indicateur est utilisé pour désigner le quantile 90 % de la concentration de cette variable (10 % pour l'O_2), critère statistique employé pour l'évaluation de la qualité de l'eau au sens de la DCE. Le terme « fréquence d'échantillonnage » est parfois utilisé abusivement au sens de pas de temps ; dans ce cas le pas de temps correspondant est systématiquement précisé (par exemple, « fréquence d'échantillonnage hebdomadaire »).

8.1 Estimation de la qualité de l'eau : cinétiques des processus *versus* échantillonnage

L'une des principales difficultés en termes d'estimation de la qualité de l'eau réside dans la représentation d'une masse d'eau à partir d'un nombre limité de points d'échantillonnage (Carstensen, 2007). Polus et al. (2010) ont montré l'importance de la résolution spatiale pour l'estimation du quantile 90 % des concentrations des différentes variables physico-chimiques. Deux points d'une même masse d'eau (définie dans le cadre de la DCE) peuvent par exemple appartenir à des classes de qualité différentes au regard du même critère. Ces hétérogénéités spatiales des indicateurs de qualité sont notamment liés à des apports ponctuels. Le rejet de Seine Aval en est un bon exemple.

Dans ce chapitre, seule la résolution temporelle est abordée. Le pas de temps de mesure peut en effet également avoir un effet sur l'estimation des différents indicateurs de qualité de l'eau. L'analyse de données haute fréquence peut révéler que, dans certains cas, ce qui peut être considéré comme du bruit dans des mesures à plus basse fréquence est en fait structuré et est la preuve de processus existants (Harris and Heathwaite, 2005). La mesure haute fréquence est un outil indispensable pour mettre au jour ces processus rapides. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation de flux. Wade et al. (2012) ont par exemple montré que le ré-échantillonnage de données horaires à un pas de 7 h ne change pas les flux estimés en PRD ou NO_3^- dans le milieu. Ferrant et al. (2013) ont comparé des flux de NO_3^- estimés sur des chroniques ré-échantillonnées et complétés par interpolation linéaire avec les flux estimés sur un signal continu (fréquence de 10 min). Ils montrent notamment que, pour des fréquences d'échantillonnage supérieures à la journée, les flux sont sous-estimés pendant les périodes de crue.

En plus de la fréquence de mesure, Scholefield et al. (2005), Wade et al. (2012) et Halliday et al. (2012) ont montré que, pour certaines variables présentant de fortes fluctuations journalières, l'heure de prélèvement peut aussi avoir un effet sur les statistiques calculées. Scholefield et al. (2005) ont notamment montré que, pour une petite rivière d'une zone marécageuse en Grande Bretagne, ces cycles journaliers peuvent avoir une amplitude égale à 30 % de la valeur moyenne des concentrations pour le phosphore et le nitrate et à 80 % de la valeur moyenne des concentrations pour le nitrite. Dans le cas présent, les conditions limite du modèle étant renseignées au pas de temps journalier, la simulation utilisée comme référence ne permet pas de renseigner ce point. Les pics des rejets de DOs sont par exemple systématiquement fixés à midi. Directement à l'aval des DOs, les fluctuations des concentrations des variables fortement affectées par ces rejets très transitoires (par exemple NH_4^+ et O_2) sont donc plus fortes autour de midi.

L'effet de la fréquence de mesure sur l'estimation des indicateurs DCE est ici abordé. En termes de concentrations, la comparaison des chroniques en NH_4^+, NO_2^- et NO_3^- simulées et observées à la station RCS de Meulan-en-Yvelines (Fig. 8.1) permet de souligner l'importance de la fréquence de mesure.

8.2 Méthodologie d'estimation des indicateurs de la qualité physico-chimique de la Seine pour différentes fréquences d'échantillonnage

Il apparaît clairement sur les graphes des chroniques de concentrations en NH_4^+ (Fig. 8.1 a) que la fréquence de mesure mensuelle ne permet pas d'appréhender toute la variabilité de la concentration de cette variable. Le modèle reproduit correctement les concentrations mesurées. La corrélation entre concentrations en NH_4^+ observées et simulées est en effet de 0.88 pour la totalité de la période 2007-2012 et le biais sur les concentrations simulées est de 7 % (cf. chap. 5, p. 97). La

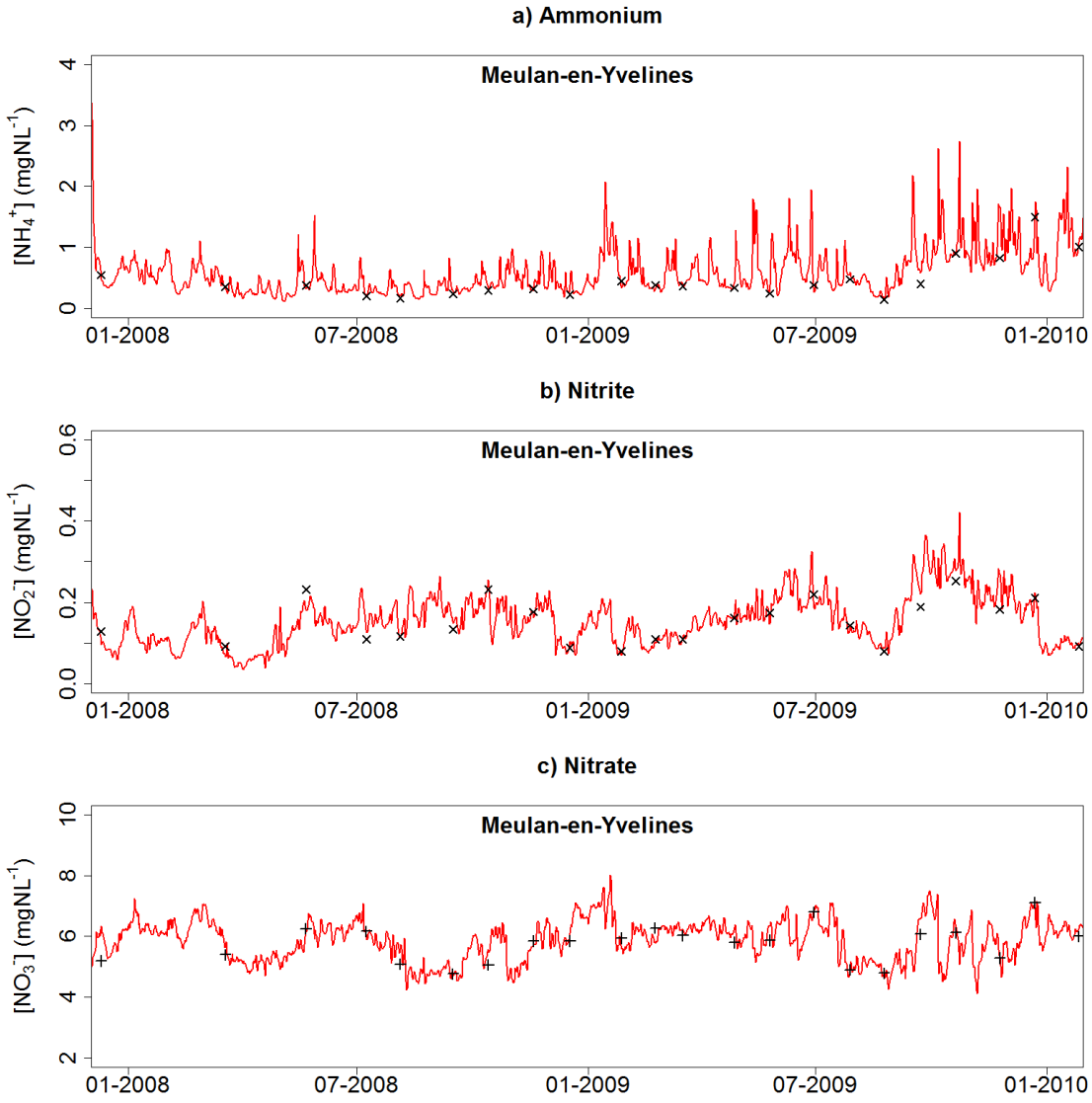


FIGURE 8.1 – Chroniques observées (croix noires) et simulées (lignes rouges) à la station RCS de Meulan. a) Ammonium ; b) nitrite ; c) nitrate.

mesure du RCS ne capte cependant que très peu des pics de concentration en NH_4^+ (un seul pour la période 2008-2009, cf. Fig. 8.1 a). Ces pics de concentration sont pourtant réellement présents dans le milieu : un certain nombre d'entre eux sont notamment captés par les mesures hebdomadaires du SIAAP. La chronique simulée ré-échantillonnée aux dates de mesure a un écart-type de 0.42 mgN·L^{-1} tandis que l'écart-type de la chronique simulée totale (au pas de temps 15 min) est de 0.49 mgN·L^{-1}. L'utilisation de la chronique mensuelle en NH_4^+ risque donc d'entraîner des erreurs d'estimation des différents critères statistiques caractérisant la qualité de l'eau pour la station de Meulan-en-Yvelines.

Pour les concentrations en NO_2^- (Fig. 8.1 b) et en NO_3^- (Fig. 8.1 c), la fréquence de mesure mensuelle semble plus adaptée et permet de balayer une gamme de valeurs de concentrations dans le milieu représentative des dynamiques de ces deux variables.

La validation de la simulation des dynamiques du PRD (chap. 4, p. 79), de l'azote inorganique dissous (NH_4^+, NO_2^- et NO_3^-, cf. chap. 5, p. 97) et de l'O_2 (cf. chap. 6, p. 123) avec PROSE permet d'utiliser le modèle comme un estimateur des différents critères statistiques caractérisant

ces dynamiques, et par conséquent des indicateurs de qualité physico-chimique de l'eau au sens de la DCE.

Afin de visualiser l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation des indicateurs DCE vis-à-vis de ces différentes variables, les chroniques simulées au pas de temps 15 min sont ré-échantillonnées à des pas de temps plus grands (1 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 3 jours, 7 jours, 15 jours, 1 mois, 2 mois et 3 mois). Les chroniques ré-échantillonnées à des pas de temps de 1 jour ou plus sont échantillonnées à midi pour chaque date d'échantillonnage. Les quantiles (90 % pour PRD, NH_4^+, NO_2^- et NO_3^-, 10 % pour O_2) des chroniques ré-échantillonnées sont ensuite comparés à ceux calculés sur la chronique au pas de temps 15 min. L'incertitude d'estimation de ces indicateurs est évaluée pour chaque fréquence d'échantillonnage. Pour estimer ces incertitudes, pour chaque fréquence d'échantillonnage, les indicateurs sont calculés pour toutes les chroniques ré-échantillonnées possibles. Par exemple, pour la fréquence hebdomadaire, les indicateurs sont calculés pour sept chroniques différentes (l'une commençant le 1er janvier 2007, l'une le 2, l'une le 3, *etc.*).

8.3 Effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation des indicateurs de la qualité de l'eau en une station de mesure

Les différents indicateurs calculés sur les chroniques ré-échantillonnées sont présentés pour un point en amont de la STEP Seine Aval, Sartrouville, et pour un point en aval de la STEP, Poissy (Tab. 8.1).

Pour toutes les variables, une fréquence optimale garantissant la stabilité de l'indicateur calculé, apparaît (*i.e.* il n'y a plus d'incertitude liée à la fréquence d'échantillonnage de la chronique, cf. Tab. 8.1). Les fréquences optimales de mesure des différentes variables pour l'estimation de l'état de la qualité selon la DCE dépendent de la localisation du point de mesure, notamment par rapport aux différents rejets pouvant induire une variabilité supplémentaire. Les classes de qualité définies par la DCE étant délimitées par des valeurs seuil, ces fréquences optimales de mesure dépendent également des niveaux de concentration dans le milieu au niveau de la station de mesure. En effet, si les concentrations dans le milieu oscillent autour de la valeur délimitant deux classes, une haute résolution de mesure est nécessaire pour détecter si des sauts entre classes de qualité ont lieu.

Dans le cas des stations de Sartrouville et de Poissy, pour la plupart des variables étudiées ici, un échantillonnage mensuel ne permet pas une bonne estimation des indicateurs caractérisant la qualité de l'eau (Tab. 8.1). Un suivi hebdomadaire de la qualité de l'eau permet une bonne estimation de la plupart des indicateurs.

En revanche, un pas de temps d'échantillonnage de 7 à 15 jours permet d'estimer de manière fiable l'indicateur de qualité pour le PRD au niveau des deux stations. Les concentrations en PRD étant à la limite du bon état écologique selon la DCE (0.16 $mgP{\cdot}L^{-1}$) à la station de Sartrouville, le calcul d'indicateurs à partir de mesures réalisées à des pas de temps plus grands risque d'entraîner une sous-estimation de l'état de la qualité de l'eau.

Pour les variables les plus variables, comme le NH_4^+, une fréquence d'échantillonnage plus grande est nécessaire pour une bonne estimation de la qualité de l'eau. Une fréquence d'échantillonnage journalière est par exemple requise pour une bonne estimation de l'indicateur quantile 90 % des concentrations en NH_4^+ à Sartrouville (Tab. 8.1). En cette station, avec une période d'échantillonnage de 15 jours, la qualité de l'eau rique d'être déclassée au sens de la DCE (état moyen en termes de concentrations en NH_4^+ au lieu de bon état). À la station de Poissy, une erreur d'environ 10 % peut encore être faite sur l'estimation de l'indicateur quantile 90 % sur des mesures journalières par rapport à des mesures au quart d'heure. Un pas de temps de mesure infra-

TABLE 8.1 – Gammes des valeurs des quantiles 90 % des concentrations en PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- et des quantiles 10 % des concentrations en O_2 calculées pour les différentes fréquences d'échantillonnage pour la période 2007-2012

Fréq.	Sartrouville					Poissy				
	$[PRD]_{90\ \%}$ mgP·L^{-1}	$[NH_4^+]_{90\ \%}$ mgN·L^{-1}	$[NO_2^-]_{90\ \%}$ mgN·L^{-1}	$[NO_3^-]_{90\ \%}$ mgN·L^{-1}	$[O_{2,d}]_{10\ \%}$ mgO$_2$·L^{-1}	$[PRD]_{90\ \%}$ mgP·L^{-1}	$[NH_4^+]_{90\ \%}$ mgN·L^{-1}	$[NO_2^-]_{90\ \%}$ mgN·L^{-1}	$[NO_3^-]_{90\ \%}$ mgN·L^{-1}	$[O_{2,d}]_{10\ \%}$ mgO$_2$·L^{-1}
3 mois	0.12-0.18	0.21-0.63	0.08-0.14	5.7-6.3	9.8-10.3	0.15-0.22	0.73-1.60	0.21-0.36	6.2-7.4	9.1-9.6
2 mois	0.12-0.16	0.23-0.50	0.09-0.13	5.8-6.3	9.9-10.3	0.17-0.21	0.86-1.51	0.21-0.34	6.4-7.2	9.2-9.5
1 mois	0.14-0.16	0.25-0.53	0.10-0.12	5.9-6.2	10.0-10.2	0.17-0.21	0.94-1.10	0.23-0.29	6.7-7.1	9.3-9.5
15 jours	0.14-0.15	0.26-0.48	0.10-0.12	6.0-6.2	10.1-10.2	0.18-0.20	0.99-1.24	0.25-0.28	6.8-7.1	9.3-9.4
7 jours	0.14-0.15	0.32-0.38	0.10-0.11	6.0-6.1	10.1-10.1	0.18-0.20	1.04-1.21	0.26-0.27	6.8-7.0	9.4-9.4
3 jours	0.15-0.15	0.33-0.37	0.11-0.11	6.0-6.1	10.1-10.1	0.19-0.19	1.11-1.18	0.27-0.27	6.9.-6.9	9.4-9.4
24 h	0.15	0.35	0.11	6.1	10.1	0.19	1.14	0.27	6.9	9.4
12 h	0.15	0.34	0.11	6.1	10.1	0.19	1.16	0.27	6.9	9.4
6 h	0.15	0.34	0.11	6.1	10.1	0.19	1.16	0.27	6.9	9.4
3 h	0.15	0.34	0.11	6.1	10.1	0.19	1.16	0.27	6.9	9.4
1 h	0.15	0.34	0.11	6.1	10.1	0.19	1.16	0.27	6.9	9.4
15 min	0.15	0.34	0.11	6.1	10.1	0.19	1.16	0.27	6.9	9.4

journalier peut donc s'avérer nécessaire en cette station pour une bonne estimation des indicateurs de qualité en termes de NH_4^+.

À la station de Sartrouville, une fréquence d'échantillonnage mensuelle semble suffisante pour le suivi de la qualité de l'eau en termes de concentrations en NO_2^- au sens de la DCE. Les concentrations en NO_2^- étant plus variables à l'aval de la STEP Seine Aval, une fréquence d'échantillonnage plus forte (hebdomadaire) est nécessaire à la station de Poissy.

Enfin, les indicateurs DCE calculés pour le NO_3^- et l'O_2 sont totalement stables à partir de fréquences de mesure de 3 et 7 jours, respectivement (Tab. 8.1). Un pas de temps d'échantillonnage d'un mois est cependant suffisant pour calculer les indicateurs pour ces deux variables avec moins de 3 % d'erreur. Ceci est lié au fait que ces deux variables présentent une variabilité principalement saisonnière (cf. analyses variographiques du chap. 6, p. 142, et de la section D.18 de l'annexe D, p. 295), pouvant être captée par des mesures basse fréquence.

8.4 Effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation de la qualité de l'eau entre l'agglomération parisienne et Poses

Les faisceaux des profils en long des indicateurs DCE (quantiles 90 % pour le PRD, le NH_4^+, le NO_2^- et le NO_3^- et quantiles 10 % pour le O_2) sont tracés pour les cinq variables étudiées et pour différentes fréquences d'échantillonnage (3 mois, 1 mois, 15 jours, 7 jours, 3 jours et 15 min, cf. Fig. 8.2 et Fig. 8.3).

Tout à l'amont du domaine simulé, l'incertitude sur l'estimation des quantiles 90 % des concentrations en PRD, en NH_4^+ et en NO_2^- est faible (Fig. 8.2). Une fréquence de suivi bimensuelle pour le PRD, dont les concentrations sont à la limite du bon état écologique, et mensuelle pour le NH_4^+ et le NO_2^- suffit pour estimer correctement la qualité de l'eau au sens de la DCE.

Les principaux rejets de DOs (entre les PK 30 et 45), fortement concentrés en NH_4^+, entraînent une augmentation de la variabilité des concentrations en NH_4^+ et en NO_2^- (produit par oxydation du NH_4^+ dans le milieu) et donc une augmentation des incertitudes sur les quantiles 90 % des concentrations calculés (Fig. 8.2 b et c). Une fréquence de mesure au minimum hebdomadaire est donc nécessaire à l'aval de ces rejets pour estimer correctement l'état de la qualité de l'eau en termes de concentrations en NH_4^+ et en NO_2^- au sens de la DCE (Fig. 8.2). De plus, à l'aval des principaux rejets de DOs, ces deux variables sont présentes dans le milieu à des niveaux de concentration à la limite du bon état écologique. Le calcul des indicateurs de qualité sur des données à pas de temps supérieurs à 15 jours risque d'induire des erreurs sur l'estimation de la classe de qualité à laquelle appartient la masse d'eau.

Le rejet de la STEP Seine Aval entraîne une forte augmentation des variabilités en PRD, NH_4^+ et NO_2^- (cf. analyses variographiques des chap. 4, p. 87 et chap. 5, p. 109 et p. 115). De ce fait, les erreurs sur les estimations des quantiles 90 % réalisées sur des chroniques à basse fréquence augmentent fortement. À l'aval de Seine Aval, les erreurs d'estimation des quantiles 90 % des concentrations en PRD, NH_4^+et NO_2^- à partir de mesures mensuelles sont ainsi en moyenne d'environ 10 %, 20 % et 15 %, respectivement. Une fréquence hebdomadaire semble suffisante pour estimer la qualité du milieu à l'aval de la STEP Seine Aval en termes de concentrations en PRD (Fig. 8.2 a) et en NO_2^- (Fig. 8.2 c). En termes de suivi des concentrations en NH_4^+, une fréquence hebdomadaire n'est pas suffisante, notamment directement en aval de la STEP, où les concentrations sont à la limite entre états moyen et médiocre au sens de la DCE (Fig. 8.2 b). À l'aval de Seine Aval, l'estimation de la qualité de l'eau en termes de concentrations en NH_4^+ nécessite un suivi au pas de temps 3 jours. Les fréquences de mesure du réseau RCS à l'aval de la STEP Seine Aval ne permettent donc pas d'estimer de manière précise l'état de la qualité de l'eau en termes de concentrations en PRD, NH_4^+ ou NO_2^- au niveau de la plupart des stations de mesure (fréquences de mesure $\geq$ 1 mois).

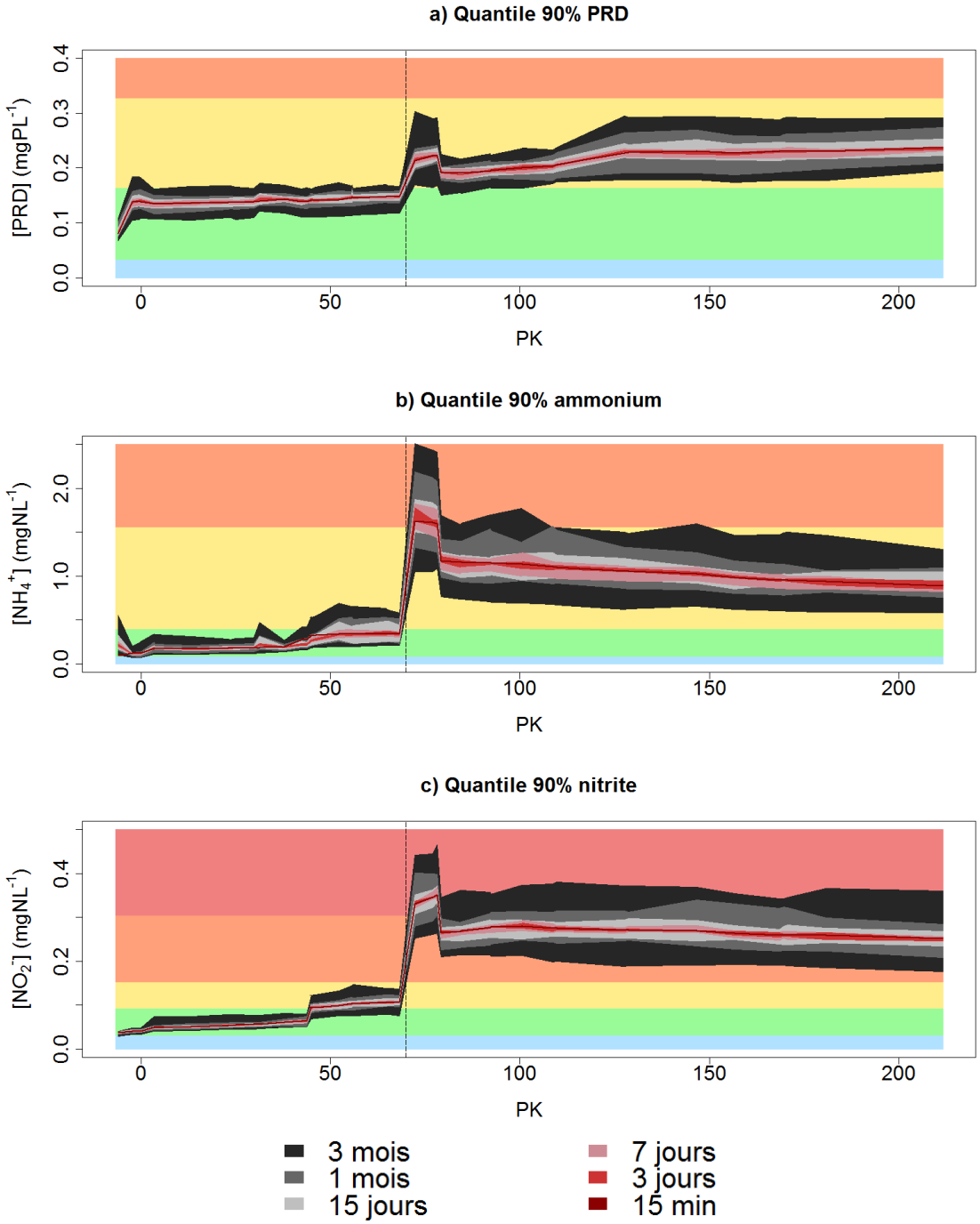


FIGURE 8.2 – Quantiles 90 % des concentrations en a) PRD, b) NH_4^+ et c) NO_2^- pour des fréquences d'échantillonnage comprises entre 3 mois et 15 min. Les aires bleue, verte, jaune et orange correspondent aux critères de « très bon », « bon », « médiocre » et « mauvais » états écologiques, selon la DCE.

La variabilité des concentrations en NO_3^- et en O_2 est principalement dominée par une composant périodique annuelle. De ce fait, une basse fréquence de mesure de ces variables permet d'estimer correctement les valeurs des quantiles 90 % (10 % pour l'O_2) de leurs concentrations (Fig. 8.3). Ainsi, une fréquence de mesure mensuelle permet d'estimer convenablement la qualité

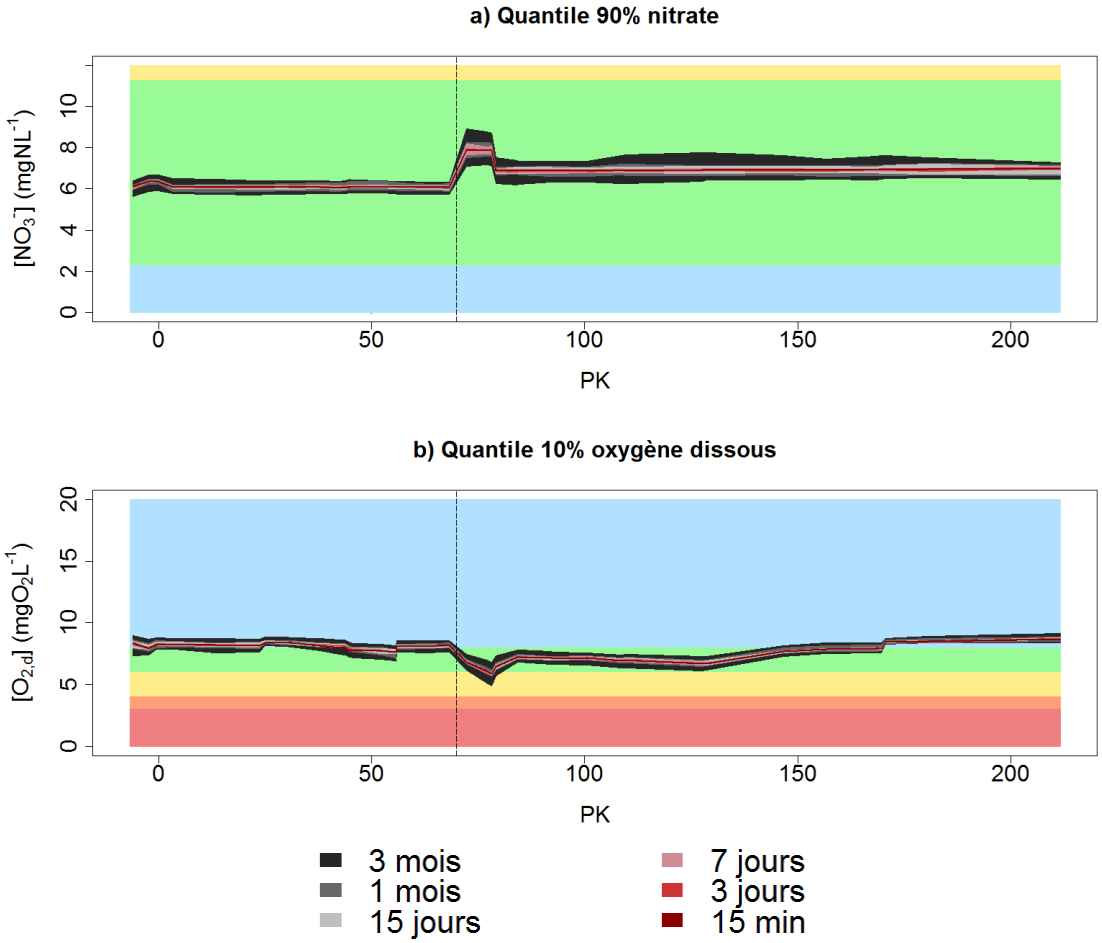


FIGURE 8.3 – a) Quantiles 90 % des concentrations NO_3^- et b) quantiles 10 % des concentrations en O_2 pour des fréquences d'échantillonnage comprises entre 3 mois et 15 min. Les aires bleue, verte, jaune et orange correspondent aux critères de « très bon », « bon », « médiocre » et « mauvais » états écologiques, selon la DCE.

de l'eau du milieu en termes de concentrations en NO_3^- et en O_2, aussi bien en amont qu'en aval du rejet de la STEP Seine Aval.

Directement en aval du rejet de Seine Aval, les concentrations en O_2 sont toutefois à la limite de l'état moyen. L'estimation du quantile 90 % des concentrations en O_2 à partir de mesures à pas de temps de trop grand risque d'entraîner une sous-estimation de l'état de la qualité de l'eau. Un suivi plus fin des concentrations en O_2 directement à l'aval des principaux rejets anthropiques peut donc s'avérer nécessaire pour une bonne estimation de la qualité de l'eau dans ces zones.

Ces résultats ne remettent bien sûr pas en cause l'intérêt de la mesure haute fréquence pour étudier l'effet des processus à court-terme sur les dynamiques de l'O_2 (Vandenberghe et al., 2005; Groleau et al., 2013, 2014; Escoffier et al., 2014a) ou du NO_3^- (Scholefield et al., 2005; Halliday et al., 2012). Dans un cadre purement réglementaire de suivi de la qualité de l'eau au sens de la DCE, les indicateurs étant calculés à l'échelle annuelle, des fréquences de mesure mensuelles suffisent à la description des variables dont la variabilité est principalement saisonnière. La pertinence de ces indicateurs n'est pas discutée ici.

8.5 Points clé

- Une fréquence mensuelle est suffisante pour estimer la qualité de l'eau selon la DCE en termes de substances dont la variabilité est principalement saisonnière, comme le NO_3^- ou l'O_2.
- Le rejet de la STEP Seine Aval entraîne une forte augmentation des incertitudes sur les quantiles 90 % des concentrations en PRD, NH_4^+ et NO_2^- estimés.
- Une fréquence de mesure bimensuelle en amont du rejet de Seine Aval et hebdomadaire en aval du rejet est nécessaire pour le suivi des concentrations en PRD.
- Une fréquence de mesure mensuelle en amont du domaine simulé, hebdomadaire en aval des principaux rejets de DOs, et de 3 jours en aval du rejet de Seine Aval est nécessaire pour une bonne estimation de la qualité de l'eau en termes de concentrations en NH_4^+.
- Une fréquence de mesure mensuelle en amont du domaine simulé et hebdomadaire en aval des principaux rejets de DOs est nécessaire pour une bonne estimation de la qualité de l'eau en termes de concentrations en NO_2^-.
- Un suivi plus fin peut être requis pour les concentrations en O_2 directement à l'aval des rejets anthropiques majeurs.
- Il s'agit, dans ce chapitre, d'un travail purement statistique ; la pertinence des indicateurs employés pour estimer la qualité de l'eau au sens de la DCE n'est pas discutée.

Conclusion et perspectives

La Seine à l'aval de l'agglomération parisienne constitue un site privilégié pour l'étude du cycle des nutriments et du métabolisme d'un fleuve. La qualité de l'eau y est fortement affectée par les activités anthropiques, notamment du fait des rejets de STEPs et des DOs. En raison des enjeux de gestion, de nombreuses données de suivi de la qualité de l'eau sont disponibles. Depuis la fin des années 80, le programme de recherche PIREN Seine œuvre à développer une vision d'ensemble du fonctionnement du système formé par le réseau hydrographique de la Seine, son bassin versant et la société humaine qui l'investit (Meybeck et al., 1998a). Le projet CARBOSEINE a notamment permis, grâce à la mise en place de mesures haute fréquence *in-situ*, d'étudier ce fonctionnement pour de courtes échelles de temps (Groleau et al., 2014). Dans le contexte de ces projets scientifiques, l'objectif de ce travail a été de tirer parti de l'outil de modélisation PROSE, ainsi que des campagnes de mesure les plus récentes, pour compléter notre compréhension du fonctionnement biogéochimique de la Seine.

Plusieurs « briques élémentaires » du modèle PROSE ont été étudiées successivement avec une grande précision, pour des conditions hydrologiques variées. Afin d'améliorer ces différentes « briques élémentaires », diverses approches ont été mises en œuvre :

- Une optimisation numérique des processus d'érosion, qui ont été reformulés dans le modèle, a été réalisée en se fondant sur la distinction entre les fonctionnements en basses et en hautes eaux du système (chap. 3, p. 63).
- La simulation des dynamiques du PRD a été améliorée grâce à l'implémentation d'une loi d'adsorption paramétrisée grâce à des résultats expérimentaux sur des prélèvements *in-situ* (chap. 4, p. 79),
- La paramétrisation des processus de nitrification a été affinée grâce à l'interprétation de manipulations en laboratoire avec un modèle cohérent utilisant le même schéma conceptuel que PROSE (C-RIVE, cf. chap. 5, p. 97).
- Les dynamiques d'évolution de la chl *a* et des biomasses phytoplanctoniques ont été améliorées grâce à l'identification d'espèces et à leur paramétrisation, réalisée grâce à l'analyse de mesures haute fréquence *in-situ* (chap. 6, p. 123).
- Enfin, une amélioration de la représentation des déversements de temps de pluie a permis d'améliorer la simulation des chutes rapides d'O_2 à la suite de ces évènements fortement transitoires (chap. 6, p. 123).

À chacune de ces étapes, un soin particulier a été apporté à l'estimation des écarts entre résultats de simulation et mesures, grâce à des analyses statistiques classiques, mais aussi par le biais d'analyses variographiques. Le modèle linéaire de co-régionalisation a permis de comparer la variabilité des différentes chroniques observées et simulées, ainsi que leurs corrélations pour différentes composantes temporelles.

Ce travail s'est appuyé sur différents jeux de données de représentativités temporelles très variables. Suite à ces améliorations successives, le modèle peut être utilisé comme estimateur des indicateurs de la qualité de l'eau en termes de concentrations en PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- et O_2 au sens de la DCE et peut être employé à des fins prospectives. La simulation fine des dynamiques des

nutriments et du métabolisme du fleuve a permis de dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique du milieu pour différentes conditions hydrologiques (basses et hautes eaux), en amont et en aval des principaux rejets de l'agglomération parisienne (chap. 7, p. 151).

Bilan sur le fonctionnement biogéochimique de la Seine

Une faible quantité de particules, correspondant à une augmentation de l'épaisseur du compartiment benthique de moins de 1 $cm \cdot an^{-1}$, est accumulée chaque année dans le lit de la Seine. En période de faibles débits, l'accumulation est minimisée par la remise en suspension des particules du fond par la navigation ; en période de très forts débits, des phénomènes de chasse de sédiments du fond peuvent avoir lieu. Ces processus hydro-sédimentaires ont un rôle majeur sur le fonctionnement biogéochimique du système. Certains processus abiotiques, comme l'adsorption du PRD sur les particules minérales (chap. 4, p. 79), sont par exemple directement contrôlés par les flux sédimentaires. L'accumulation de particules, minérales et organiques, et leur remise en suspension, détermine aussi les échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau.

Le fonctionnement moyen du système Seine entre l'agglomération parisenne et l'estuaire est hétérotrophe en basses eaux comme en hautes eaux, avec une émission nette moyenne de CO_2 de 0.35 $TC \cdot j^{-1}$ (chap. 7, p. 151). Le système constitue donc une source de gaz à effet de serre à l'atmosphère.

Le carbone organique est principalement présent sous forme dissoute. Le flux de COD à l'estuaire représente en effet plus de 70 % de l'export total de carbone organique. 75 % de cet export de COD à l'estuaire a lieu pendant les périodes de hautes eaux. Le rejet de la STEP Seine Aval constitue un apport important en carbone organique, NH_4^+, NO_2^-, et PRD. Cet apport représente en effet 16 %, 22 %, 75 %, 64 % et 23 % des apports totaux en COD, COP, NH_4^+, NO_2^-, et PRD, respectivement. Le réacteur Seine agit comme un puits ou une source pour les différentes substances étudiées dans le milieu (chap. 7, p. 151). La différence entre le flux exporté à l'estuaire et la somme des flux entrants dans le système pour ces différentes substances peut être expliquée par les processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau ou le compartiment benthique. La Seine constitue un puits de matière organique, dissoute et particulaire, de NH_4^+, et de PIP. Des quantités significatives de NO_2^- et de PRD sont, quant à elles, produites dans le milieu entre l'agglomération parisienne et l'estuaire.

Le compartiment benthique joue un rôle majeur dans le fonctionnement biogéochimique de la Seine (chap. 7, p. 151). La respiration benthique représente en effet en moyenne un tiers de la respiration écosystémique globale dans le système. Tandis que le COD est plutôt consommé dans la colonne d'eau par les bactéries hétérotrophes, le COP s'accumule dans le lit de la Seine et est principalement dégradé dans le compartiment benthique. Les processus benthiques affectent également significativement les cycles de l'azote et du phosphore. L'auto-épuration du milieu vis-à-vis du NH_4^+ est en effet due à 50 % à des processus pélagiques et à 50 % à des processus benthiques ; un cinquième de la production de NO_2^- a lieu dans le compartiment benthique. En ce qui concerne le cycle du phosphore, un quart de l'augmentation du flux de PRD entre l'amont de l'agglomération parisienne et Poses est expliqué par le relargage de PRD par le compartiment benthique. Ces flux de relargage sont plus de 2 fois supérieurs à l'apport en PRD par le rejet de Seine Aval. 25 % des apports en PIP en basses eaux sont accumulés dans le système, contre 7 % en hautes eaux.

Le fonctionnement du système peut être fortement modifié à l'échelle d'évènements fortement transitoires comme des blooms algaux. Par exemple, lors d'un bloom algal, les flux de production biotique peuvent constituer le principal contrôle des flux de PRD dans le milieu, tandis qu'à l'échelle pluri-annuelle, les dynamiques du PRD sont principalement gouvernées par les processus d'adsorption et de désorption et par les échanges à l'interface eau-sédiments.

Ces résultats soulignent l'importance des processus sédimentaires pour le contrôle des processus abiotiques de type adsorption-désorption, mais aussi, de manière moins intuitive, des flux de nutriments et d'O_2 échangés à l'interface eau-sédiments. Une bonne estimation de l'accumulation benthique est alors essentielle à la bonne estimation de la qualité du milieu au sens de la DCE.

Apports de la mesure à la modélisation

La richesse des données de suivi de la qualité de l'eau de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire, disponibles à différents pas de temps, permet d'améliorer et de valider à différentes échelles temporelles la simulation de nombreux processus biogéochimiques à l'œuvre dans le milieu. Depuis le début du développement des modèles hydro-biogéochimiques du PIREN Seine, ces données, ainsi que les nombreuses mesures effectuées sur des manipulations en laboratoire ont permis d'améliorer la compréhension et la conceptualisation du fonctionnement du milieu (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995; Even et al., 1998; Cébron et al., 2005; Raimonet et al., 2014b).

Au cours de cette thèse, les données issues des expériences en laboratoire ont été indispensables à la paramétrisation des processus d'adsorption du PRD sur les MES minérales (chap. 4, p. 79) et de nitrification (chap. 5, p. 97). Ces expériences permettent de quantifier l'effet d'un processus isolé sur les concentrations dans des échantillons prélevés *in-situ*. Pour les processus pouvant être étudiés de cette manière, l'interprétation de ces expériences permet donc une paramétrisation plus réaliste du modèle distribué de la Seine. Les identifications d'espèces se sont également révélées nécessaires comme appui à la mesure *in-situ*, afin de mieux paramétrer le modèle (chap. 6, p. 123).

Les différents jeux de données de suivi du milieu, issus des bases de données nationales (RCS), fournis par le SIAAP, ou encore issus du suivi en continu aux stations CARBOSEINE, ainsi que des résultats d'expériences en laboratoire, ont permis d'affiner la simulation du fonctionnement du milieu avec PROSE. Les données de la base nationale (RCS), disponibles sur des périodes de plusieurs dizaines d'années, permettent d'avoir une vision à long terme de la qualité du milieu jusqu'à l'estuaire. Ces mesures son été utilisées pour valider la simulation des concentrations en différents éléments (MES, PRD, PT, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, O_2 et chl *a*, cf. partie II, p. 63 et annexe D, p. 239) tout au long du domaine étudié. Les données du SIAAP sont disponibles à une échelle temporelle plus fine (quart-horaire pour l'O_2 et hebdomadaire pour les autres substances). Ces données sont utilisées pour calibrer la simulation des processus d'érosion dans le modèle (chap. 3, p. 63). Leur résolution permet également de valider la simulation pluri-annuelle des concentrations des différents indicateurs (MES, PRD, PT, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- et O_2, cf. partie II, p. 63 et annexe D, p. 239) ainsi que leur variablité pour des pas de temps hebdomadaires (15 min pour l'O_2) à pluri-annuels. Les mesures haute fréquence se sont révélées indispensables pour valider le modèle à petites échelles de temps, mais aussi pour caractériser l'effet de processus rapides sur l'écosystème, et suivre des variables présentant des cycles journaliers. Les données du réseau CARBOSEINE ont ainsi permis de valider la simulation des dynamiques du PRD à l'échelle infra-journalière (chap. 4, p. 79). L'analyse des mesures de chl *a* et d'O_2 à la station de Bougival a permis d'améliorer notre compréhension des dynamiques algales et la simulation du métabolisme du fleuve (chap. 6, p. 123). L'étude de l'effet de la fréquence de mesure sur l'estimation de la qualité de l'eau au sens de la DCE (chap. 8, p. 171) a révélé la nécessité, pour une estimation correcte de la qualité, d'un suivi haute fréquence des indicateurs fortement variables comme le NH_4^+. Les technologies de mesure haute fréquence peuvent ainsi transformer notre vision des processus à l'œuvre à l'échelle du bassin en nous permettant d'observer l'évolution de différentes indicateurs à des échelles temporelles plus fines (Kirchner et al., 2004). Pour conclure, Kirchner et al. (2004) illustrent l'importance d'un suivi haute fréquence de la qualité en faisant le parallèle

entre suivi du milieu et une symphonie de Beethoven :

If we want to fully understand the symphony of catchment hydrochemical behaviour, then we need to be able to hear every note.

Apports de la modélisation à la mesure

La modélisation peut être employée pour compléter notre compréhension du fonctionnement hydro-biogéochimique d'un système (Kazmi and Hansen, 1997; Poulin et al., 1998) ou pour estimer l'impact de l'implémentation de nouvelles mesures ou de modifications des forçages physiques et climatiques (Wade et al., 2002; Even et al., 2007b; Kannel et al., 2007; Kalbacher et al., 2012; Richter et al., 2013; Crossman et al., 2013).

Une fois validé, le modèle PROSE a ainsi été utilisé pour dresser un bilan du fonctionnement de la Seine pour la période 2007-2012, en amont et en aval du rejet de Seine Aval, et pour différentes conditions hydrologiques. L'ajustement et la validation des dynamiques hydro-sédimentaires, réalisés grâce aux données disponibles entre l'agglomération parisienne et Poses, ont permis d'estimer les flux de sédiments au sein du système et notamment le taux d'accumulation dans le lit de la rivière (chap. 3, p. 63). Les flux liés à chacun des processus biogéochimiques simulés ont pu être calculés. Le métabolisme du fleuve ainsi que la part des processus pélagiques et benthiques dans le contrôle des cycles de l'azote et du phosphore ont ainsi pu être estimés (chap. 7, p. 151).

Le modèle permet d'estimer l'évolution dans le système de variables difficilement mesurables à l'échelle d'un tronçon de plusieurs centaines de kilomètres. Grâce à la représentation espèces-centrée des processus dans PROSE, l'évolution longitudinale des biomasses nitrifiantes a pu être étudiée (chap. 5, p. 97). Les résultats ont mis en évidence l'importance des micro-organismes issus des rejets de STEPs pendant les périodes de basses eaux. Ces micro-organismes, plus efficaces dans les conditions du milieu que les micro-organismes issus des bassins amont, participent activement à l'oxydation du NH_4^+ et du NO_2^- en aval de Seine Aval et doivent être pris en compte pour une bonne représentation des dynamiques de ces deux ions dans le milieu.

L'implémentation de nouvelles technologies de traitement (micro-filtration de l'effluent de Seine Aval avant son rejet dans le milieu) a pu être testée (chap. 5, p. 97). Les résultats ont permis de montrer que, pour des concentrations en NH_4^+ et en NO_2^- actuellement présentes dans le rejet, il est important de maintenir les biomasses nitrifiantes dans le rejet, celles-ci participant activement à l'oxydation du NH_4^+ et du NO_2^- dans le milieu.

Enfin, le modèle PROSE, simulant la qualité de l'eau à des échelles spatio-temporelles extrêmement fines, a permis d'évaluer l'effet de la fréquence de mesure sur l'estimation de différents indicateurs de la qualité de l'eau (chap. 8, p. 171). Grâce à la bonne représentation de la variabilité des différents éléments étudiés ici (PRD, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^- et O_2), le modèle a permis de déterminer, pour leurs indicateurs respectifs au sens de la DCE, la fréquence d'échantillonnage minimale en dessous de laquelle l'évaluation de la qualité de l'eau peut être erronée. Cette fréquence dépend de la localisation du point de prélèvement : le rejet de la STEP Seine Aval entraîne par exemple une augmentation de l'incertitude sur l'estimation des quantiles de concentration à l'aval (chap. 8, p. 171). Un suivi mensuel n'est pas suffisant pour les indicateurs les plus variables, comme le PRD, le NO_2^-, et surtout le NH_4^+. Dans l'idéal, le NH_4^+ devrait être suivi à un pas de temps maximal de 3 jours à l'aval du rejet de Seine Aval. Cette application peut être employée pour une optimisation de la fréquence de mesure dans le cadre d'un suivi de la qualité de l'eau au sens de la DCE. Le modèle peut également être employé, en complément de la mesure ponctuelle, pour estimer les critères DCE.

Perspectives

Les résultats de ce travail montrent que le modèle PROSE est d'ores et déjà un outil puissant pour compléter notre compréhension du fonctionnement du milieu, estimer à des échelles spatio-temporelles fines l'état de la qualité de l'eau, ou encore tester l'effet de stratégies de gestion des effluents urbains sur l'évolution de la qualité de la ressource en eau. Ce travail fait émerger plusieurs pistes pour affiner encore la simulation du fonctionnement écologique du milieu.

Tout d'abord, la simulation des processus hydro-sédimentaires pourrait être affinée dans les zones à plusieurs bras, comme au niveau des stations de Chatou et Bougival, grâce à une amélioration de la simulation de la répartition des débits au niveau des diffluences. L'analyse variographique des concentrations en MES a en effet montré que la simulation des flux hydro-sédimentaires dans ces zones peut encore être améliorée (cf. chap. 3, 72). La répartition des débits dans ces zones est généralement contrôlée par des ouvrages hydrauliques. L'implémentation, dans le modèle, d'un automate permettant de simuler l'état des ouvrages hydrauliques en fonction des cotes d'eau simulées en amont et en aval, et avec les mêmes consignes de manœuvre que celles réellement appliquées, permettrait de simuler avec plus de précision les flux hydro-sédimentaires tout au long du linéaire étudié.

La simulation des processus fortement transitoires, comme les chutes de concentration en O_2 liées à des DOs pourrait être affinée grâce à la généralisation d'un suivi haute fréquence de la qualité de l'eau en amont du domaine simulé et à une description fine des volumes déversés au niveau de ces DOs. Il pourrait par exemple être envisagé de simuler ces rejets à pas de temps fin à l'aide d'un modèle d'hydrologie urbaine. Ce modèle urbain pourrait être validé au niveau de certains points de déversement faisant déjà l'objet d'un suivi haute fréquence. Les tests réalisés sur l'effet de la discrétisation temporelle des rejets de DOs sur les dynamiques de l'O_2 simulées montrent l'effet bénéfique que peut avoir la représentation fine de ce type d'apport sur les performances du modèle en termes de simulation de l'O_2 (cf. chap. 6, p. 136). La simulation à pas de temps fin du milieu permettrait aussi de simuler avec précision le transport de différents polluants associés à ces rejets ou encore d'espèces pathogènes (bactéries indicatrices de contamination fécale). L'importance de la mesure haute fréquence pour la description des conditions limite amont des concentrations en chl *a* a en outre été soulignée dans le chapitre 6 (p. 123). Le suivi haute fréquence de la chl *a* amont en Seine permettrait de mieux contraindre le modèle et d'améliorer ainsi la simulation des dynamiques algales.

En complément des mesures haute fréquence, il reste nécessaire de récolter des prélèvements manuels de manière régulière afin de détecter les mesures non fiables, pour estimer la dérive des mesures haute fréquence, ou encore en cas de panne (Kirchner et al., 2004). De plus, ces prélèvements permettent, grâce à leur analyse en laboratoire, d'accéder à des informations supplémentaires, par exemple sur les espèces présentes dans le milieu. Il a été vu que lors d'un pic de chl *a* dans le milieu, l'analyse en laboratoire d'échantillons prélevés *in-situ* est essentielle pour une bonne identification des espèces constitutives du bloom (chap. 6, p. 123). Cette identification des espèces présentes dans le milieu permet de bien répartir les conditions limite amont de concentration en chl *a* entre les différents cortèges d'espèces simulés. Des manipulations en laboratoire seraient également nécessaires pour valider les paramètres de croissance et la mortalité des espèces phytoplanctoniques du milieu.

L'implémentation du concept de familles d'espèces dans PROSE, ainsi que l'amélioration de la simulation des conditions oxiques dans le milieu, permet d'envisager d'affiner la simulation des dynamiques de certaines familles d'espèces chimiques, comme les alkylphénols. Les différentes voies de dégradation, dépendant des conditions oxiques pourraient être prises en compte, notamment pour simuler les différences de comportement dans la colonne d'eau et le compartiment benthique. De plus, Cladière et al. (2014b) ont montré que la représentation actuelle des familles

d'espèces dans PROSE permet de décrire le transport d'alkylphénols en Seine pour des conditions fixes (activité bactérienne constante). Ainsi, les paramètres de dégradation du 1er ordre déterminés à l'aide des mesures des mois de juillet (période de forte activité bactérienne, suivant un bloom algal) et de septembre 2010 (période d'activité bactérienne moins intense) diffèrent fortement. La description des relations entre activité bactérienne et dégradation des alkylphénols dans le modèle permettrait de mieux simuler le devenir des alkylphénols pour des périodes aux conditions écologiques contrastées. La méthodologie employée pour la simulation des alkylphénols pourrait alors être appliquée à d'autres familles de polluants, comme les pesticides.

Malgré les améliorations de la représentation du cyle du phosphore, le modèle ne peut pas encore être utilisé comme un bon estimateur de la qualité de l'eau en termes de phosphore total (PT) pendant les périodes de hautes eaux. L'amélioration de la simulation du PT pendant les pics de débit nécessite une étude des processus d'adsorption en hautes eaux et de la composition de la matière organique pour différentes conditions hydrologiques, et au niveau des différentes conditions limite du modèle (en priorité en amont et dans les rejets de STEPs). La possibilité d'attribuer des ratios C :P différents aux différentes formes de matière organique a été implémentée dans C-RIVE. Le couplage de C-RIVE avec des modules simulant l'hydrodynamique et le transport par advection-dispersion permettrait de tester l'effet de la composition de la matière organique sur les dynamiques de PT.

Enfin, le module C-RIVE pourrait également être couplé à des modèles de fonctionnement hydrologique des bassins versants, permettant notamment d'estimer les flux d'échange entre eaux souterraines et eaux de surface. D'après Rode et al. (2010), l'un des défis majeurs pour la recherche en écologie est de quantifier le rôle relatif des processus physiques et biologiques sur les échanges colonne d'eau-zone hyporhéique. La zone hyporhéique est caractérisée par une alternance entre infiltration des eaux de surface dans les sédiments et exfiltration des eaux interstitielles et des eaux souterraines vers la rivière. Cette zone peut être le siège d'échanges de flux d'eau entre la rivière et la nappe, mais aussi de nutriments et de matière organique (Boulton et al., 1998). Elle peut être colonisée par des organismes benthiques et avoir un rôle majeur sur le métabolisme de rivière (Ingendahl et al., 2009). Marmonier et al. (2012) montrent cependant que des lacunes persistent dans la compréhension actuelle du rôle de la zone hyporhéique sur le métabolisme global de la rivière. Il soulignent notamment la nécessité d'étudier les différentes voies de dégradation microbienne de la matière organique dans la zone hyporhéique, afin d'améliorer notre compréhension des processus de recyclage de la matière organique dans cette zone. Le travail de cette thèse a permis d'améliorer la représentation des échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau grâce à une amélioration de la simulation de l'accumulation de sédiments dans le lit du fleuve et donc de la simulation des processus benthiques. Afin de pouvoir simuler l'effet des échanges entre eaux de surface et eaux souterraines sur les réactions benthiques, la connexion de la rivière aux eaux souterraines *via* les interfaces nappe-rivière doit être prise en compte (Claret et al., 1998; Flipo, 2013). Le couplage de C-RIVE avec, non seulement des modèles d'hydrodynamique et de transport en rivière, mais aussi avec un modèle permettant d'estimer les échanges entre eaux souterraines et eaux de surface, permettrait d'améliorer notre connaissance de l'effet des interactions au niveau de l'interface nappe-rivière sur le fonctionnement biogéochimique du milieu.

Bibliographie

Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., Mercier, B., Martinez, A., 2014. Nitrification et dynamique des formes de l'azote dans la Seine et son estuaire, suite aux changements du traitement des eaux usées à Paris : comparaison entre les périodes 2001-2003 et 2012-2013. Tech. rep., PIREN Seine.

Ambrose, R. B., Wool, T. A., Wool, J. P., Schanz, R. W., 1988. WASP4, A hydrodynamic and water quality model. Model theory, user's manual guide and programmer's guide. US Environmental Protection Agency.

Ambrose Jr., R. B., Martin, J. L., Wool, T. A., 2006. Wasp7 benthic algae - model theory and user's guide. Tech. rep., Environmental Protection Agency.

Ambrose Jr., R. B., Wool, T. A., 2009. Wasp7 stream transport - model theory and user's guide. Tech. rep., Environmental Protection Agency.

Andersson, M. G. I., Brion, N., Middelburg, J. J., 2006. Comparison of nitrifier activity versus growth in the Scheldt estuary — a turbid, tidal estuary in northern Europe. Aquat Microb Ecol 42, 149–158.

Arheimer, B., Olsson, J., 2003. Integration and coupling of hydrological models with water quality models : Applications in Europe. Tech. rep., Workgroup Report, WMO RA VI (K55.1.02).

Armijos, E., Crave, A., Vauchel, P., Fraizy, P., Santini, W., Moquet, J.-S., Arevalo, N., Carranza, J., Guyot, J.-L., 2013. Suspended sediment dynamics in the Amazon River of Peru. Journal of South American Earth Sciences In Press, 1–10.

Asselman, N., 2000. Fitting and interpretation of sediment rating curves. Journal of Hydrology 234, 228–248.

Avery, S. T., Novak, P., 1978b. Oxygen transfer at Hydraulic Structures. J. Hyd. Div. H11 (11), 1521–1540.

Avilés, A., Rodero, J., Amores, V., de Vicente, I., Rodriguez, M. I., Niell, F. X., 2006. Factors controlling phosphorus speciation in a Meditarranean basin (River Guadalfeo, Spain). Journal of Hydrology 331, 396–408.

Baban, S. M. J., Foster, I. D. L., 2002. Modelling water flow and water quality : An evaluation of the isi model in the river avon, united kingdom. West Indian Journal of Engineering 24, 1–15.

Bagnold, R., 1966. An Approach to the Sediment Transport Problem from General Physics. Physiographic and Hydraulic Studies of Rivers. Geological Survey professional paper 422-I.

Balthazar, V., Vanacker, V., Girma, A., Poesen, J., Golla, S., 2013. Human impact on sediment fluxes within the Blue Nile and Atbara River basins. Geomorphology 180–181, 231–241.

Barnwell, T., Brown, L., Whittemore, R., 1987. Systems Analysis in Water Quality Management. Pergamon Press New York, Ch. QUAL2E - A Case Study in Water Quality Modelling Software, pp. 377–387.

Battin, T. J., Kaplan, L. A., Newbold, J. D., Hendricks, S. P., 2003. A mixing model analysis of stream solute dynamics and the contribution of a hyporheic zone to ecosystem function. Freshwater Biology 48 (6), 995–1014.

Beaulieu, J. J., Arango, C. P., Balz, D. A., Shuster, W. D., 2013. Continuous monitoring reveals multiple controls on ecosystem metabolism in a suburban stream. Freshwater Biology 58, 918–937.

Belmont, M. A., White, J. R., Reddy, K. R., 2009. Phosphorus Sorption and Potential Phosphorus Strorage in Sediments of Lake Istokpoga and the Upper Chain of Lakes, Florida, USA. Journal of Environmental Quality 38, 987–996.

Bende-Michl, U., Volk, M., Harmel, D., Newham, L., Dalgaard, T., 2011. Monitoring strategies and scale appropriate hydrologic and biogeochemical modelling for natural resource management : Conclusions and recommendations from a session held at the iEMSs 2008. Environmental Modelling & Software 26, 538–542.

Benson, B. B., Kraus, Jr., D., 1980. The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere : 1. Oxygen. Limnol. Oceanogr. 25, 662–671.

Beuselinck, L., Hairsine, P., Govers, G., Poesen, J., 2002. Evaluating a single-class net deposition equation in overland flow conditions. Water Resources Research 38 (7), 1110.

Bibby, R. L., Webster-Brown, J. G., 2005. Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand) ; a comparison with non-urban SPM. Science of Total Environment 343, 177–197.

Biggs, B., Close, M., 1989. Periphyton biomass in gravel bed rivers : the relative effects of flows and nutrients. Freshwater Biology 22, 209–231.

Billen, G., Garnier, J., 2000. Nitrogen transfers through the Seine drainage network : a budget based on the application of the 'Riverstrahler' model. Hydrobiologia 410, 139–150.

Billen, G., Garnier, J., Deligne, C., Billen, C., 1999. Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems : implication for coastal eutrophication. Science of Total Environment 243/244, 43–52.

Billen, G., Garnier, J., Ficht, A., Cun, C., 2001. Modeling the response of water quality in the Seine River estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. Estuaries 24 (6B), 977–993.

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.

Billen, G., Garnier, J., Mouchel, J.-M., Silvestre, M., 2007a. The Seine system : Introduction to a multidisciplinary approach of the functioning of a regional river system. Science of Total Environment 375, 1–12.

Billen, G., Garnier, J., Némery, J., Sebilo, M., Sferratore, A., Barles, S., Benoit, P., Benoît, M., 2007b. A long-term view of nutrient transfers through the Seine River continuum. Science of Total Environment 375, 80–97.

Billen, G., Garnier, J., Rousseau, V., 2005. Nutrient fluxes and water quality in the drainage network of the Scheldt basin over the last 50 year. Hydrobiologia 540 (1-3), 47–67.

Billen, G., Thieu, V., Silvestre, M., Garnier, J., Servais, P., 2010. Modifications récentes apportées au logiciel Sénèque/Riverstrahler. Tech. rep., PIREN Seine.

Bilotta, G. S., Brazier, R. E., 2008. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. Water Research 42, 2849–2861.

Blackburne, R., Vadivelu, V. M., Yuan, Z., Keller, J., 2007. Kinetic characterisation of an enriched nitrospira culture with comparison to nitrobacter. Water Research 41 (14), 3033–3042.

Bonachea, J., Briuschi, V. M., Hurtado, M. A., Forte, L. M., da Silva, M., Etcheverry, R., Cavallotto, J. L., Dantas, M. F., Pejon, O. J., Zuquette, L. V., de O. Bezerra, M. A., Remondo, J., Rivas, V., Gómez-Arozamena, J., Fernaández, G., Cendrero, A., 2010. Natural and human forcing in recent geomorphic change ; case studies in the Rio de la Plata basin. Science of Total Environment 408, 2674–2695.

Borchardt, D., Reichert, P., 2001. River Water Quality Model no. 1 (RWQM1) : Case study I. Compartmentalisation approach applied to oxygen balances in the River Lahn (Germany). Water Science and Technology 43 (5), 41–49.

Both, G. J., Gerards, S., Laanbroek, H. J., 1992. Kinetics of nitrite oxidation in two nitrobacter species grown in nitrite-limited chemostats. Archives of Microbiology 157 (5), 436–441.

Boudreau, B. P., 1997. Diagenetic Models and their Implementation. Springer.

Boulton, A. J., Findlay, S., Marmonier, P., Stanley, E. H., Valett, H. M., 1998. The fonctional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. Annual Review of Ecology and Systematics 29, 59–81.

Bowden, K., Brown, S. R., 1984. Relating effluent control parameters to river quality objectives using a generalised catchment simulation model. Water Science and Technology 16 (5–7), 197–206.

Brion, N., Billen, G., 1998. Une réevaluation de la méthode de mesure de l'activité nitrifiante autotrophe par la méthode d'incorporation de bicarbonate marqué $H^{14}CO_3^-$ et son application pour estimer des biomasses de bactéries nitrifiantes. Revue des Sciences de l'Eau 11, 283–302.

Brion, N., Billen, G., Guézennec, L., Ficht, A., 2000. Distribution of nitrifying activity in the seine river (france) from paris to the estuary. Estuaries and Coasts 23 (5), 669–682.

Brown, L., 1987. Systems Analysis in Water Quality Management. Pergamon Press New York, Ch. Uncertainty Analysis in Water Quality Modelling Using QUAL2E, pp. 309–319.

Brown, L. C., Barnwell, T. O., 1987. Enhanced stream water quality models, QUAL2E and QUAL2E UNCAS - Documentation and user's TechReport. Environmental Protection Agency.

Bubba, M. D., Arias, C., Brix, H., 2003. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. Water Research 37, 3390–3400.

Burt, T. P., Howden, N. J. K., Worrall, F., Whelan, M. J., 2010. Long-term monitoring of river water nitrate : how much data do we need ? Journal of Envionmental Monitoring 12, 71–79.

Cao, Z., Zhang, X., Ai, N., 2011. Effect of sediment on concentration of dissolved phosphorus in the Three Gorges Reservoir. International Journal of Sediment Research 26, 87–95.

Caraco, N. F., 1995. Phosphorus in the Global Environment. John Wiley & Sons Ltd., Ch. 14 Influence Of Human Populations On P Transfers To Aquatic Systems : A Regional Scale Study Using Large Rivers, pp. 235–244.

Carstensen, J., 2007. Statistical principles for ecological status classification of Water Framework Directive monitoring data. Marine Pollution Bulletin 55, 3–15.

Caruso, B. S., 2004. Modeling metals transport and sediment/water interactions in a mining impacted mountain stream. Journal of the American Water Resources Association 40 (6), 1603–1615.

Catherine, A., Escoffier, N., Belhocine, A., Nasri, A. B., Hamlaoui, S., Yepremian, C., Bernard, C., Troussellier, M., 2012. On the use of the fluoroprobe (r), a phytoplankton quantification method based on fluorescence excitation spectra for large-scale surveys of lakes and reservoirs. Water Research 46, 1771–1784.

Cazier, T., Roose-Amsaleg, C., Raimonet, M., Rocher, V., Garnier, J., Laverman, A., 2014. Impact de l'agglomération parisienne sur la communauté nitrifiante et la dynamique du nitrite en Seine. Tech. rep., PIREN Seine.

Cébron, A., 2004. Nitrification, bactéries nitrifiantes et émission de N_2O. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Cébron, A., Berthe, T., Garnier, J., 2003. Nitrification and Nitrifying Bacteria in the Lower Seine River and Estuary (France). Applied and Environmental Microbiology 69 (12), 7091–7100.

Cébron, A., Coci, M., Garnier, J., Laanbroek, H. J., 2004. Denaturing Gradient Gel Electrophoretic Analysis of Ammonia-Oxidizing Bacterial Community Structure in the Lower Seine River : Impact of Paris Wastewater Effluents. Applied and Environmental Microbiology 70 (11), 6726–6737.

Cébron, A., Garnier, J., Billen, G., 2005. Nitrous oxide production and nitrification kinetics by natural bacterial communities of the lower Seine river (France). Aquatic Microbial Ecology 41, 25–38.

Celik, I., Rodi, W., 1991. Suspended sediment-transport capicity for open-channel flow. J. Hyd. Eng. 117 (2), 191–204.

Chao, X., Jia, Y., Shields Jr., F. D., Wang, S. S., Cooper, C. M., 2010. Three-dimensional numerical simulation of water quality and sediment-associated processes with application to a Mississippi Delta lake. Journal of Environmental Management 91, 1456–1466.

Chaudhury, R. R., Sobrinho, J. A. H., Wright, R. M., Sreenivas, M., 1998. Dissolved oxygen modeling of the blackstone river (northeastern united states). Water Research 32 (8), 2400–2412.

Chesterikoff, A., Garban, B., Billen, G., Poulin, M., 1992. Inorganic nitrogen dynamics in the River Seine downstream from Paris (France). Biogeochemistry 17, 147–164.

Chilès, J.-P., Delfiner, P., 1999. Geostatistics : modeling spatial uncertainty. Wiley, New-York.

Chow, V. T., 1959. Open Channel Hydraulics. McGraw Hill Company Inc., New York.

Cladière, M., Bonhomme, C., Vilmin, L., Gasperi, J., Flipo, N., Habets, F., Poulin, M., Tassin, B., 2013. Simulation du devenir des alkylphénols dans la Seine. Tech. rep., PIREN Seine.

Cladière, M., Bonhomme, C., Vilmin, L., Gasperi, J., Flipo, N., Habets, F., Tassin, B., 2014a. Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River - part 2 : assessing the impact of global change on daily concentrations. Science of Total Environment 468-469, 1059–1068.

Cladière, M., Bonhomme, C., Vilmin, L., Gasperi, J., Flipo, N., Tassin, B., 2014b. Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River - part 1 : determination of *in-situ* biodegradation rate constants. Science of Total Environment 468-469, 1050–1058.

Claret, C., Marmonier, P., Bravard, J.-P., 1998. Seasonal dynamics of nutrient and biofilm in interstitial habitats of two contrasting riffles in a regulated large river. Aquat. Sci. 60, 33–55.

Cohen, D., Parnas, H., 1976. An optimal policy for the metabolism of storage materials in unicellular algae. J. Theor. Biol. 56, 1–18.

Cole, T. M., Wells, S. A., 2003. CE-QUAL-W2 : A Two-Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.2. U.S. Army Engineering and Research Development Center, Vicksburg, MS, USA.

Cotner, J., Wetzel, R., 1992. Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. Limnol. Oceanogr. 37 (2), 232–243.

Cox, B. A., 2003. A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. Science of Total Environment 314–316, 335–377.

Crabtree, R., Gent, R., Clifforde, I., 1994. Controlling pollution from combined sewer overflows : Practical experience of applying an integrated approach in the UK. Genie-Urbain-Genie Rural 5, 269–272.

Cross, W. F., Benstead, J. P., Frost, P. C., Thomas, S. A., 2005. Ecological stoichiometry in freshwater benthic systems : recent progress and perspectives. Freshwater Biology 50, 1895–1912.

Crossman, J., Whitehead, P. J., Futter, M. N., Jin, L., Shahgedanova, M., Castellazzi, M., Wade, A. J., 2013. The interactive responses of water quality and hydrology to changes in multiple stressors, and implications for the long-term effective management of phosphorus. Science of Total Environment 454–455, 230–244.

Cunge, J., 1986. Simulation des écoulements non permanents dans les rivières et canaux. Tech. rep., Institut National Polytechnique de Grenoble.

Cunge, J., Holly, F., Vervey, A., 1980. Practical aspects of computational river hydraulics. Editions Pitman advanced publishing program.

Dang, T. H., Coynel, A., Orange, D., Blanc, G., Etcheber, H., Le, L. A., 2010. Long-term monitoring (1960-2008) of the river-sediment transport in the Red River Watershed (Vietnam) : Temporal variability and dam-reservoir impact. Science of Total Environment 408, 4654–4664.

de Fouquet, C., 2012. Environmental Statistics Revisited : Is the Mean Reliable ? Environ. Sci. Technol. 46, 1964–1970.

de Fouquet, C., Flipo, N., Létinois, L., Malherbe, L., Polus-Lefebvre, E., Poulin, M., Ung, A., 2012. Which relation between deterministic simulations and observations ? In : Ninth International Geostatistics Congress, Oslo, Norway, June 11-15, 2012.

de Fouquet, C., Gallois, D., Perron, G., 2007. Geostatistical characterization of the nitrogen dioxyde concentration in an urban area. Part I : spatial variability and cartography of the annual concentration. Atmospheric Environment 41 (32), 6701–6714.

de Fouquet, C., Malherbe, L., Ung, A., 2011. Geostatistical analysis of the temporal variability of ozone concentrations. comparison between CHIMERE model and surface observations. Atmospheric Environment 45 (20), 3434–3446.

De Roo, A., Wesseling, C., Ritsema, C., 1996. LISEM : A single-event physically based hydrological and soil erosion model for drainage basins. I : Theory, input and output. Hydrological Processes 10, 1107–1117.

DeAngelis, D., Moreau, M., Neergaard, D., Mulholland, P., Marzolf, E., 1995. Modelling nutrient-periphyton dynamics in streams : the importance of transient storage zones. Ecol. Model. 80, 149–160.

Delmas, M., Cerdan, O., Cheviron, B., Mouchel, J.-M., Eyrolle, F., 2012. Sediment export from French rivers to the sea. Earth Surface Processes and Landforms 37, 754–762.

Delmas, M., Cerdan, O., Mouchel, J.-M., Garcin, M., 2009. A method for developing a large-scale sediment yield index for European river basins. Journal of Soils and Sediments 9, 613–626.

DeMarchi, C., Ivanov, P., Jolma, A., Masliev, I., Smith, M., Somlyody, L., 1999. Innovative tools for water quality management and policy analysis : Desert and streamplan. Water Science and Technology 40 (10), 103–110.

Dent, C., Henry, J., 1999. Modelling nutrient-periphyton dynamics in streams with surface-subsurface exchange. Ecol. Model. 122, 97–116.

Descy, J.-P., 1993. Ecology of the phytoplankton of the river moselle : effects of disturbances on community structure and diversity. Hydrobiologia 249, 111–116.

Descy, J.-P., Leitao, M., Everbecq, E., Smitz, J.-S., Deliège, J.-F., 2012. Phytoplankton of the River Loire, France : a biodiversity and modelling study. J. Plankton. Res. 34 (2), 120–135.

DHI, 2007. MIKE 11. A Modelling System for Rivers and Channels. Reference Manual. DHI.

DHI, 2009. WQ Templates. Scientific Description. DHI.

Dietrich, C. R., Green, T. R., Jakeman, A. J., 1999. An analytical model for stream sediment transport : application to Murray and Murrumbidgee river reaches, Australia. Hydrological Processes 13, 763–776.

Dodds, W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Pitts, K. L., Riley, A. J., Schloesser, J. T., Thornbrugh, D. J., 2009. Eutrophication of U.S. Freshwaters : Analysis of Potential Economic Damages. Environmental Science and Technology 43 (1), 12–19.

Dorioz, J.-M., Cassel, E. A., Orand, A., Eisenman, K. G., 1998. Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed. Hydrological Processes 12, 285–309.

Drolc, A., Končan, 1999. Calibration of QUAL2E model for the Sava River (Slovenia). Water Science and Technology 40 (10), 111–118.

Droppo, I. G., Liss, S. N., Williams, D., Nelson, T., Jaskot, C., Trapp, B., 2009. Dynamic Existence of Waterborne Pathogens within River Sediment Compartments. Implications for Water Quality Regulatory Affairs. Environmental Science & Technology 43, 1737–1743.

Dubus, I., 1997. La rétention du phosphore dans les sols : principe d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. Tech. rep., ORSTOM, Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération.

Dubus, I., Brouw, C. D., Beulke, S., 2003. Sensitivity analysis for four pesticide leaching models. Pest Management Science 59, 962–982.

Dworak, T., Gonzalez, C., Laaser, C., Interwies, E., 2005. The need for new monitoring tools to implement WFD. Environmental Science & Policy 8, 301–306.

Eisakhani, M., Abdullah, M. P., Karim, O. A., Malakahmad, A., 2012. Validation of MIKE 11 Model Simulated Data for Biogeochemical and Chemical Oxygen Demands Transport. American Journal of Applied Sciences 9, 382–387.

Ellis, J. B., Yu, W., 1995. Bacteriology of urban runoff : the compbined sewer as a bacterial reactor and generator. Water Science and Technology 31 (7), 303–310.

Escoffier, N., Bensoussan, N., Métivier, F., Rocher, V., Bernard, C., Arnaud, D., Vilmin, L., Flipo, N., Groleau, A., 2014a. Integrating large river trophic functioning from real time sensors network measurements. In Prep.

Escoffier, N., Bernard, C., Hamlaoui, S., Groleau, A., Arnaud, C., 2014b. Quantifying plankton communities using spectral fluorescence : the effects of species composition and physiological state. Journal of Plankton Research In Press.

Even, S., 1995. Modélisation d'un écosystème fluvial : la Seine - le modèle PROSE. Ph.D. thesis, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Even, S., Bacq, N., Ruelland, D., Billen, G., Garnier, J., Poulin, M., Théry, S., Blanc, S., 2007a. New tools for modelling water quality of hydrosystems : An application in the Seine River basin in the frame of the Water Framework Directive. Science of Total Environment 375 (1-3), 274–291.

Even, S., Mouchel, J.-M., Delbec, M., Poulin, M., 2000. Validation du modèle ProSe 2.0 sur la Seine depuis l'amont de Paris jusqu'à Poses. Tech. rep., Syndicat Interdépartemental de l'Agglomération Parisienne - Armines, École des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique.

Even, S., Mouchel, J.-M., Servais, P., Flipo, N., Poulin, M., Blanc, S., Chabanel, M., Paffoni, C., 2007b. Modeling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. Science of Total Environment 375 (1-3), 140–151.

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. Ecol. Model. 173, 177–196.

Félix, R., Xanthoulis, D., 2005. Sensitivity analysis of mathematical model “erosion productivity impact calculator” (epic) by approach one-factor-at-a-time (oat). Biotechnology, Agronomy, Society and Environment International 9, 179–190.

Fellows, C. S., Valett, H. M., Dahm, C. N., 2001. Whole-stream metabilsm in two mountane streams : contribution of the hyporheic zone. Limnol. Oceanogr. 46, 523–531.

Ferrant, S., Laplanche, C., Durbe, G., Probst, A., Dugast, P., Durand, P., Sanchez-Pérez, J. M., Probst, J. L., 2013. Continuous measurement of nitrate concentration in a highly event-responsive agricultural catchment in south-west of France : is the gain of information useful ? Hydrological Processes 27 (12), 1751–1763.

Fischer, H., List, E., Koh, R., Imberger, J., Brooks, N., 1979. Mixing in Inland and Coastal Waters. Academic press.

Flanagan, D., Livingston, S., 1995. WEPP user summary. Tech. rep., USDA.

Flipo, N., 2005. Modélisation intégrée des transferts d’azote dans les aquifères et les rivières : Application au bassin du Grand Morin. Ph.D. thesis, Centre d’Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Flipo, N., June 2013. Modélisation des hydrosystèmes continentaux pour une gestion durable de la ressource en eau. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, http ://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/87/94/49/PDF/flipo2013_hdr.pdf, Habilitation thesis.

Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Théry, S., Ledoux, E., 2007a. Modelling nitrate fluxes at the catchment scale using the integrated tool CAWAQS. Science of Total Environment 375, 69–79.

Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Améziane, T., Dauta, A., 2004. Biogeochemical modelling at the river scale : Plankton and periphyton dynamics - Grand Morin case study, France. Ecol. Model. 176, 333–347.

Flipo, N., Jeannée, N., Poulin, M., Even, S., Ledoux, E., 2007b. Assessment of nitrate pollution in the Grand Morin aquifers (France) : combined use of geostatistics and physically-based modeling. Environ. Pollut. 146 (1), 241–256.

Flipo, N., Labarthe, B., Saleh, F., Pryet, A., Goblet, P., Viennot, P., Abasq, L., 2013. Relations eaux souterraines-réseau hydrographique sur le bassin Seine Normandie : Quantification des flux hydriques. Tech. Rep. R130218NFLI, ARMINES-MINES ParisTech.

Flipo, N., Monteil, C., Poulin, M., de Fouquet, C., Krimissa, M., 2012. Hybrid fitting of a hydrosystem model : long term insight into the Beauce aquifer functioning (France). Water Resources Research 48, W05509.

Flipo, N., Rabouille, C., Poulin, M., Even, S., Tusseau-Vuillemin, M., Lalande, M., 2007c. Primary production in headwater streams of the Seine basin : the Grand Morin case study. Science of Total Environment 375, 98–109.

Froelich, P. N., 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries : A primer on the phosphate buffer mechanism. Limnology and Oceanography 33 (4), 649–668.

Gallegos, C. L., Jordan, T. E., 1997. Seasonal progression of factors limiting phytoplankton pigment biomass in the Rhode River estuary, Maryland (USA). I. Controls on phytoplankton growth. Marine Ecology Progress Series 161, 185–198.

Galloway, J., Dentener, F., Capone, D., Boyer, E., Howarth, R., Seitzinger, S., Asner, G., Cleveland, C., Green, P., Holland, E., Karl, D., Michaels, A., Porter, J., Townsend, A., Vörösmarty, C., 2004. Nitrogen cycles : past, present, and future. Biogeochemistry 70, 153–226.

Garban, B., Ollivon, D., Poulin, M., Gaultier, V., Chesterikoff, A., 1995. Exchanges at the Sediment-Water interface in the River Seine, Downstream from Paris. Water Research 29 (2), 473–481.

Garnier, J., Billen, G., Aissa-Grouz, N., Romero, E., Martinez, A., Mercier, B., Tronquart, O., Rolland, A., 2012a. Qualité de l'eau de l'axe Seine : quels changements depuis la mise aux normes des STEPs de l'agglomération parisienne ? Tech. rep., PIREN Seine.

Garnier, J., Billen, G., Cébron, A., 2007. Modelling nitrogen transformations in the lower seine river and estuary (france) : impact of wastewater release on oxygenation and N_2O emission. Hydrobiologia 588 (1), 291–302.

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

Garnier, J., Billen, G., Hannon, E., Fonbonne, S., Videnina, Y., Soulie, 2002. Modeling transfer and retention of nutrients in the drainage network of the danube river. Estuar. Coast. Shelf 54, 285–308.

Garnier, J., Billen, G., Hanset, P., Testard, P., Coste, M., 1998. Développement algual et eutrophisation dans le réseau hydrographique de la Seine. In : Meybeck, M., de Marsily, G., Fustec, E. (Eds.), La Seine en son bassin-Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, pp. 593–626.

Garnier, J., Billen, G., Servais, P., 1992. 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., Brion, N., Callens, J., Passy, P., Deligne, C., Billen, G., Servais, P., Billen, C., 2012b. Modeling historical changes in nutrient delivery and water quality of the Zenne River (1790s-2010) : The role of land use, waterscape and urban wastewater management. J. Mar. System 128, 62–76.

Garnier, J., Cébron, A., Tallec, G., Billen, G., Sebilo, M., Martinez, A., 2006. Nitrogen Behaviour and Nitrous Oxide Emission in the Tidal Seine River Estuary (France) as Influenced by Human Activities in the Upstream Watershed. Biogeochemistry 77 (3), 305–326.

Garnier, J., Némery, J., Billen, G., Théry, S., 2005. Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne river system : modelling the role of exchangeable phosphorus. Journal of Hydrology 304, 397–412.

Garnier, J., Passy, P., Thieu, V., Callens, J., Silvestre, M., Billen, G., 2013. Biogeochemical Dynamics in Major River-Coastal Interfaces. Linkages with Global Change. Cambridge University Press, Ch. Fate of nutrients in the aquatic continuum of the Seine River and its estuary : modeling the impacts of human activity changes in the watershed, pp. 530–553.

Golterman, H., Sly, P., Thomas, R., 1983. Study of the relationship between water quality and sediment transport. UNESCO.

Gosselain, V., Descy, J.-P., Everbecq, E., 1994. The phytoplankton community of the river meuse, belgium : seasonal dynamics (year 1992) and the possible incidence of zooplankton grazing. Hydrobiologia 289, 179–191.

Green, P., Vörösmarty, C., Meybeck, M., Galloway, J., Peterson, B., Boyer, E., 2004. Pre-industrial and contemporary fluxes of nitrogen through rivers : a global assessment based on typology. Biogeochemistry 68, 71–105.

Groleau, A., Escoffier, N., Bensoussan, N., Flipo, N., Poulin, M., Vilmin, L., Bernard, C., Rocher, V., Métivier, F., 2012. Biogéochimie haute résolution : Bilan méthodologique et présentation des observations pour l'année 2011. Tech. rep., PIREN Seine.

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. Tech. rep., 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. Tech. rep., PIREN Seine.

Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., Mercier, B., Martinez, A., 2013. Apports et devenir du pjosphore dans le bassin de la seine. Tech. rep., PIREN Seine.

Guerrini, M.-C., Mouchel, J.-M., Meybeck, M., Penven, M.-J., Hubert, G., Muxart, T., 1998. La Seine en son bassin. Fonctionnement d'un système fluvial anthropisé. Els, Ch. Le bassin de la Seine : la confrontation du rural et de l'urbain, pp. 29–75.

Guillaud, J.-F., Andrieux, F., Menesguen, A., 2000. Biogeochemical modelling in the bay of seine (france) : an imrovement by introducing phosphorus in nutrient cycles. Journal of Marine Systems 25, 369–386.

Haag, I., 2006. A basic water quality model for the river neckar : Part 1 - model development, parameter sensitivity and identifiability, calibration and validation. Acta hydrochim. hydrobiol. 34, 533–548.

Hairsine, P. B., Rose, C., 1992. Modeling water erosion due to overland flow using physical principles - 1. Sheet flow. Water Resources Research 28 (1), 237–243.

Halliday, S. J., Wade, A. J., Skeffington, R. A., Neal, C., Reynolds, B., Rowland, P., Neal, M., Norris, D., 2012. An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales. Science of Total Environment 434, 186–200.

Harris, G., Heathwaite, A. L., 2005. Inadmissible evidence : knowledge and prediction in land and riverscapes. Journal of Hydrology 304, 3–19.

Heathwaite, A. L., Johnes, P. J., Peters, N. E., 1996. Trends in nutrients. Hydrological Processes 10 (2), 263–293.

Hecky, R., Kilham, P., 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments : A review of recent evidence on the effects of enrichments. Limnology and Oceanography 33 (4), 796–822.

Helder, W., De Vries, R., 1983. Estuarine nitrite maxima and nitrifying bacteria (Ems-Dollard estuary). Netherlands Journal of Sea Research 17 (1), 1–18.

Hill, W., Boston, H., 1991. Community development alters photosynthesis-irradiance relations in stream periphyton. Limnol. Oceanogr. 36 (7), 1375–1389.

Hilton, J., O'Hare, M., Bowes, M. J., Jones, J. I., 2006. How green is my river ? A new paradigm of eutrophication in rivers. Science of the Total Environment 365 (1–3), 66–83.

Hoch, M. P., Kirchman, D. L., 1993. Seasonal and inter-annual variability in bacterial production and biomass in a temperate estuary. Marine Ecology Progress Series 98, 283–295.

Holler, A., 1971. The mechanism describing oxygen transfer from the atmosphere to discharge through hydraulic structure. Proceedings XIV congress A.I.R.H. Document A45, 373–382.

House, W. A., 2003. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. Applied Geochemistry 18, 739–748.

House, W. A., Denison, F. H., 2002. Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed-sediments. Environmental Science and Technology 36, 4295–4301.

House, W. A., Denison, F. H., Smith, J. T., Armitage, P. D., 1995. An in vestigation of the effects of water velocity on inorganic phosphorus influx to a sediment. Environmental Pollution 89 (3), 263–271.

Houser, J. N., Richardson, W. B., 2010. Nitrogen and phosphorus in the Upper Mississippi River : transport, processing, and effects on the river ecosystem. Hydrobiologia 640, 71–88.

Hug, M., 1975. Mécanique des fluides appliquée. Editions Eyrolles.

Hunt, A., Wu, J., 2004. Climatic influences on Holocene variations in soil erosion rates on a small hill in the Mojave Desert. Geomorphology 58, 263–289.

Ingendahl, D., Borchardt, D., Saenger, N., Reichert, P., 2009. Vertical hydraulic exchange and the contribution of hyporheic community respiration to whole ecosystem respiration in the River Lahn (Germany). Aquat. Sci. 71, 399–410.

Ivanov, P., Masliev, I., Kularathna, M., De Marchi, C., Somlyody, L., 1996. DESERT User's manual. Tech. rep., International Institute for Applied Systems Analysis, Austria - Institute for Water and Environmental Problems, Russia.

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, 252–268.

Jalali, M., Peikam, E., 2012. Phosphorus sorption-desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan, Iran, related to their composition. Environmental Monitoring and Assessment, 1–16.

James, W. F., Barko, J. W., 2004. Diffusive fluxes and equilibrium processes in relation to phosphorus dynamics in the Upper Mississippi River. River Research and Applications 20 (4), 473–484.

James, W. F., Larson, C. E., 2008. Phosphorus dynamics and loading in the turbid Minnesota River (USA) : controls and recycling potential. Biogeochemistry 90, 75–92.

Jang, J., 1996. Input selection for ANFIS learning. IEEE International Conference on Fuzzy Systems 2, 1493–1499.

Ji, S. C., Ouahsine, A., Smaoui, H., Sergent, P., 2012. 3-D numerical simulation of convoy-generated waves in a restricted waterway. Journal of Hydrodynamics 24 (3), 420–429.

Jiménez, E., Giménez, J. B., Ruano, M. V., Ferrer, J., Serralta, J., 2011. Effect of pH and nitrite concentration on nitrite oxidation rate. Bioresource Technology 102 (19), 8741–8747.

Kalbacher, T., Delfs, J.-O., Shao, H., Wang, W., Walther, M., Samaniego, L., Schneider, C., Kumar, R., Musolff, A., Centler, F., Sun, F., Hildebrandt, A., Liedl, R., Borchardt, D., Krebs, P., Kolditz, O., 2012. The IWAS-ToolBox : Software coupling for an integrated water resources management. Environ. Earth. Sci. 65, 1367–1380.

Kannel, P. R., Kanel, S. R., Lee, S., Lee, Y.-S., Gan, T. Y., 2011. A review of Public Domain Water Quality Models for Simulating Dissolved Oxygen in Rivers and Streams. Environ Model Assess 16, 183–204.

Kannel, P. R., Lee, S., Y.-S., L., Kanel, S. R., Pelletier, G. J., 2007. Application of automated QUAL2Kw for water quality modeling and management in the Bagmati River. Ecol. Model. 202, 503–517.

Kazmi, A. A., Hansen, I. S., 1997. Numerical models in water quality management : a case study from the Yamuna River (India). Water Sci. Technol. 36, 193–200.

Kelso, B., Smith, R. V., Laughlin, R. J., Lennox, S. D., 1997. Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. Applied and Environmental Microbiology 63 (12), 4679–4685.

Khu, S., Werner, M., 2003. Reduction of monte carlo simulatin runs for uncertainty estimation in hydrological modelling. Hydrology and Earth System Sciences 7, 680–692.

Kirchesch, V., Schöl, A., 1999. Das gewässergütemodell qsim — ein instrument zur simulation und prognose des stoffhaushalts une der planktondynamik von fließgewässern. Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 43, 302–309.

Kirchner, J., Feng, X., Neal, C., Robson, A., 2004. The fine structure of water-quality dynamics : the (high-frequency) wave of the future. Hydrological Processes 18, 1353–1359.

Kirk, J. T., 1985. Effects of suspendoids (turbidity) on penetration of solar radiation in aquatic ecosystems. Hydrobiologia 125, 195–208.

Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., Anderson, H., 2000. Blue babies and nitrate-contaminated well water. Environ Health Prospect 108 (7), 675–678.

Kurtulus, B., Flipo, N., 2012. Hydraulic head interpolation using ANFIS - Model selection and sensitivity analysis. Computers and Geosciences 38 (1), 43–51.

Kurtulus, B., Razack, M., 2007. Evaluation of the ability of an artificial neural network model to simulate the input-output responses of a large karstic aquifer. The La Rochefoucauld (Charente, France). Hydrogeology Journal 15 (2), 241–254.

La Jeunesse, I., 2001. Etude intégrée dynamique du phosphore dans le système bassin versant - lagune de Thau (mer Méditerranée, Hérault). Ph.D. thesis, Université d'Orléans - Ifremer.

Lancelot, C., Gypens, N., Billen, G., Garnier, J., Roubeix, V., 2007. Testing an integrated river-ocean mathematical tool for linking marine eutrophication to land use : The *Phaeocystis*-dominated Belgian coastal zone (Southern North Sea) over the past 50 years. J. Mar. System 64, 216–228.

Lancelot, C., Hannon, E., Becquevort, S., Veth, C., De Baar, H. J. W., 2000. Modeling phytoplankton blooms and carbon export production in the southern ocean : dominant controls by light and iron in the atlantic sector in austral spring 1992. Deep-Sea Research I 47, 1621–1662.

Lancelot, C., Veth, C., Mathot, S., 1991. Modelling ice-edge phytoplankton bloom in the Scotia-Weddell sea sector of the southern ocean during spring 1998. J. Mar. System 2, 333–346.

Lázslo, B., Szilágyi, E., Heltai, G., Licskó, I., 2007. Implementation of the EU Water Framework Directive in monitoring of small water bodies in hungary, I. Establishment of surveillance monitoring system for physical and chamical characteristics for small mountain watercourses. Microchemical Journal 85, 65–71.

Lencastre, A., 1966. Manuel d'hydraulique générale. Collection du centre de recherches et d'essais de Chatou. Eyrolles.

León, L., Soulis, E., Kouwen, N., Farquhar, G., 2001. Nonpoint source pollution : A distributed water quality modeling approach. Water Research 35 (4), 997–1007.

Lewis Jr., W. M., Morris, Donald, P., 1986. Toxicity of nitrite to fish : A review. Transactions of the American Fisheries Society 115 (2), 183–195.

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurements. Applied Geochemistry 22, 249–275.

Liu, Y., Villalba, G., Ayres, R., Schroder, H., 2008. Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. Journal of Industrial Ecology 12 (2), 229–247.

Lopes, L. F. G., Do Carmo, J. S. A., Cortes, R. M. V., Olivieira, D., 2004. Hydrodynamics and water quality modelling in a regulated river segment : application on the instream flow definition. Ecol. Model. 173, 197–218.

Lotting, N. R., Stanley, E. H., 2007. Benthic sediment influence on dissolved phosphorus concentrations in a headwater stream. Biogeochemistry 84, 297–309.

Maier, H., Dandy, G., 2000. Neural networks for the prediction and forecasting of water resources variables : a review of modelling issues and applications. Environmental Modelling and Software 15, 101–124.

Maier, H., Jain, A., Dandy, G., Sudheer, K., 2010. Methods used for the development of neural networks for the prediction of water resource variables in river systems : Current status and future directions. Environmental Modelling and Software 25, 891–909.

Marmonier, P., Archambaud, G., Belaidi, N., Bougon, N., Breil, P., Chauvet, E., Claret, C., Cornut, J., Datry, T., Dole-Olivier, M., Dumont, B., Flipo, N., Foulquier, A., Gérino, M., Guilpart, A., Julien, F., C.Maazouzi, Martin, D., Mermillod-Blondin, F., Montuelle, B., Namour, P., Navel, S., Ombredane, D., Pelte, T., Piscart, C., Pusch, M., Stroffek, S., Robertson, A., Sanchez-Pérez, J., Sauvage, S., Taleb, A., Wantzen, M., Vervier, P., 2012. The role of organisms in hyporheic processes : gaps in current knowledge, needs for future research and applications. Ann. Limnol. - Int. J. Lim. 48 (3), 253–266.

Martens-Habbena, W., Berube, P. M., Urakawa, H., de la Torre, J. R., Stahl, D. A., 2009. Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying archaea and bacteria. Nature 461 (7266), 976–979.

Martin, L., 2001. Fonctionnement écologique de la Seine à l'aval de la station d'épuration d'Achères : données expérimentales et modélisation bidimensionnelle. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Massei, N., Laignel, B., Deloffre, J., Mesquita, J., Motelay, A., Lafite, R., Durand, A., 2010. Long-term hydrological changes of the Seine River flow (France) and their relation to the North Atlantic Oscillation over the period 1950-2008. Int. J. Climatol. 30 (14), 2146–2154.

Mburu, N., Sanchez-Ramos, D., Rousseau, D. P., van Briuggen, J. J., Thumbi, G., Stein, O. R., Hook, P. B., Lens, P. N., 2012. Simulation of carbon, nitrogen and sulphur conversion in batch-operated experimental wetland mesocosms. Ecological Engineering 42, 304–315.

McAvoy, D. C., Masscheleyn, P., Peng, C., Morrall, S. W., Casilla, A. B., Lim, J. M. U., Gregorio, E. G., 2003. Risk assessment approach for untreated wastewater using the qual2e water quality model. Chemosphere 52, 55–66.

Melack, J. M., 1995. Phosphorus in the Global Environment. John Wiley & Sons Ltd., Ch. 15 Transport And Transformations Of P, Fluvial And Lacustrine Ecosystems., pp. 245–254.

Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. American Journal of Science 282 (4), 401–450.

Meybeck, M., de Marsily, G., Fustec, E., 1998a. La Seine en son bassin, Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier.

Meybeck, M., Moatar, F., 2012. Daily variability of river concentrations and fluxes : indicators based on the segmentation of the rating curve. Hydrological Processes 26, 1188–1207.

Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Zahid, I., Andreassian, V., Thibert, S., 1998b. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Ch. Transferts d'eau, de matières dissoute et particulaire dans le réseau fluvial, pp. 345–389.

Mieleitner, J., Borsuk, M., Bürgi, H.-R., Reichert, P., 2008. Identifying functional groups of phytoplankton using data from three lakes of different trophic states. Aquat. Sci. 70, 30–46.

Mieleitner, J., Reichert, P., 2008. Modelling functional groups of phytoplankton in three lakes of different trophic states. Ecol. Model. 211, 279–291.

Montràs, A., Pycke, B., Boon, N., Gòdia, F., Mergeay, M., Hendrickx, L., Pérez, J., 2008. Distribution of *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* in an autotrophic nitrifying biofilm reactor as depicted by molecular analyses and mathematical modelling. Water Research 42, 1700–1714.

Morris, A., Howland, R., Woodward, E., Bale, A., Mantoura, R., 1985. Nitrite and ammonia in the Tamar estuary. Netherlands Journal of Sea Research 19 (34), 217–222.

Mouchel, J.-M., Boët, P., Hubert, G., Guerrini, M.-C., 1998. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Ch. Un bassin et des hommes : une histoire tourmentée, pp. 77–125.

Nadeo, V., Scannapecio, D., Zarra, T., Belgiorno, V., 2013. River water quality assessment : Implementation of non-parametric tests for sampling frequency optimization. Land Use Policy 30, 197–205.

Naegeli, M. W., Uehlinger, U., 1997. Contribution of the hyporheic zone to ecosystem metabolism in a prealpine gravel-bed river. Journal of the North American Benthological Society 16, 794–804.

Nanson, G. C., Von Krusenstierna, A., Bryant, E. A., Renilson, M. R., 1994. Experimental measurements of river-bank erosion caused by boat-generated waves on the Gordon River, Tasmania. Regulated Rivers : Research & Management 9, 1–14.

Neal, C., Bowes, M., Jarvie, H., Scholefield, P., Leeks, G., Neal, M., Rowland, P., Wickham, H., Harman, S., Armstrong, L., Sleep, D., Lawlor, A., Davies, C., 2012. Lowland river water quality : a new UK data resource for process and environmental management analysis. Hydrological Processes 26, 949–960.

Neal, C., Heathwaite, A., 2005. Nutrient mobility within river basins : a European perspective. Journal of Hydrology 304, 477–490.

Neal, C., Jarvie, H., Love, A., Neal, M., Wickham, H., Harman, S., 2008. Water quality along a river continuum subject to point and diffuse sources. Journal of Hydrology 350, 154–165.

Needoba, J. A., Peterson, T. D., Johnson, K. S., 2012. Molecular Biological Technologies for Ocean Sensing. Ch. Method for the Quantification of Aquatic Primary Production and Net Ecosystem Metabolism Using In Situ Dissolved Oxygen Sensors, pp. 73–101.

Némery, J., 2003. Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la Seine des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation. Ph.D. thesis, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie.

Némery, J., Garnier, J., 2007a. Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France) : Agricultural and hydrographic P budgets. J. Geophys. Res. 112, 1–14.

Némery, J., Garnier, J., 2007b. Typical features of particulate phosphorus in the Seine estuary (France). Hydrobiologia 588, 271–290.

Némery, J., Garnier, J., Morel, C., 2005. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France) : Urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. Biogeochemistry 72 (1), 35–66.

Ning, S. K., Chang, N.-B., Yang, L., Chen, H. W., Hsu, H. Y., 2001. Assessing pollution prevention program by qual2e simulation analysis for the kao-ping river basin, taiwan. Journal of Environmental Management 61, 61–76.

Nogueira, R., Melo, L. F., 2006. Competition between Nitrospira spp. and Nitrobacter spp. in nitrite-oxidizing bioreactors. Biotechnology and Bioengineering 95 (1), 169–175.

Novotny, V., 1988. Diffuse (nonpoint) pollution - a political, institutional, and fiscal problem. Journal (Water Pollution Control Federation) 60 (8), 1404–1413.

Odum, H. T., 1956. Primary production in flowing waters. Limnol. Oceanogr. 1, 795–801.

Omlin, M., Reichert, P., Forster, R., 2001. Biogeochemical model of lake zürich : model equations and results. Ecol. Model. 141, 77–103.

Paliwal, R., Sharma, P., Kansal, A., 2007. Water quality modelling of the river yumana (india) using qual2e-uncas. Journal of Environmental Management 83, 131–144.

Palmieri, V., de Carvalho, R. J., 2006. Qual2e model for the corumbataì river. Ecol. Model. 198, 169–175.

Pandey, P. K., Soupir, M. L., Rehmann, C. R., 2012. A model for predicting resuspension of *Escherichia coli* from streambed sediments. Water Research 46, 115–126.

Pápista, E., Ács, E., Böddi, B., 2002. Chlorophyll-alpha determination with ethanol — a critical test. Hydrobiologia 485 (1–3), 191–198.

Parchure, T. M., McAnally, W. H., Teeter, A. M., 2001. Desktop method for estimating vessel-induced sediment suspension. Journal of Hydraulic Engineering 127 (7), 577–587.

Park, J. Y., Park, G. A., Kim, S. J., 2013. Assessment of future climate change impact on water quality of chungju lake, south korea, using wasp coupled with swat. Journal of the American Water Resources Association 49 (6), 1225–1238.

Park, R. A., Clough, J. S., 2012. Aquatox (release 3.1). modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems. volume 2 : Technical documentation. Tech. rep., Environmental Protection Agency.

Park, R. A., Clough, J. S., Coombs Wellman, M., 2008. Aquatox : Modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems. Ecol. Model. 213, 1–15.

Park, S., Bae, W., 2009. Modeling kinetics of ammonium oxidation and nitrite oxidation under simultaneous inhibition by free ammonia and free nitrous acid. Process Biochemistry 44 (6), 631–640.

Parliament Council of the European Union, 2000. Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Passerat, J., Ouattara, N. K., Mouchel, J.-M., Rocher, V., Servais, P., 2011. Impact of an intense combined sewer overflow event on the microbiological water quality of the seine river. Water Research 45, 893–903.

Passy, P., Gypens, N., Billen, G., Garnier, J., Thieu, V., Rousseau, V., Callens, J., Parent, J.-Y., Lancelot, C., 2013. A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the belgian coastal zone since 1984. J. Mar. System 128, 106–122.

Philips, S., Laanbroek, H. J., Verstraete, W., 2002. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 1 (2), 115–141.

Pickett, P. J., 1997. Pollutant loading capacity for the black river, chehalis river system, washington. Journal of the American Water Resources Association 33 (2), 465–480.

Platt, T., Denman, K., Jassby, A., 1977. The sea - Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas - Marine Modelling. Vol. 6. John Wiley and Sons, Ch. Modelling the productivity of phytoplankton, pp. 807–856.

Polus, E., de Fouquet, C., Flipo, N., Poulin, M., 2010. Spatial and temporal caracterization of "river water bodies". Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science 23 (4), 415–429.

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.

Polus-Lefebvre, E., 2010. Apports croisés de la modélisation géostatistique et déterministe - exemple des nitrates et de l'oxygène dissous dans un réseau hydrographique. Ph.D. thesis, MINES-ParisTech.

Poulin, M., Even, S., Billen, G., Mouchel, J.-M., Garnier, J., Levassor, A., Leviandier, T., 1998. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Ch. Modèles : des processus au bassin versant, pp. 679–720.

Poulin, M., Even, S., Flipo, N., 2000. Modélisation du fonctionnement hydraulique de la marne entre epernay et la ferté sous jouarre. impact de la ville de troyes sur le fonctionnment écologique de la Seine entre troyes et méry. Tech. rep., Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Pretty, J. N., Mason, C. F., Nedwell, D. B., Hine, R. E., Leaf, S., Dils, R., 2003. Environmental Costs of Freshwater Eutrophication in England and Wales. Environmental Science and Technology 37 (2), 201–208.

Prosser, I., Rustomji, P., 2000. Sediment transport capacity relations for overland flow. Progress in Physical Geography 24 (2), 179–193.

Pryet, A., Labarthe, B., Saleh, F., Akopian, M., Flipo, N., In press. Reporting of stream-aquifer flow distribution at the regional scale with a distributed process-based model. Water Resources Management.

Pujo-Pay, M., Conan, P., Oriol, L., Cornet-Barthaux, V., Falco, C., Ghiglione, J.-F., Goyet, C., Moutin, T., Prieur, L., 2011. Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. Biogeosciences 8, 883–899.

Queyrel, W., 2014. Modélisation du devenir des pesticides dans les sols à partir d'un modèle agronomique : évaluation sur le long terme. Ph.D. thesis, UPMC.

Quynh, L., Billen, G., Garnier, J., Théry, S., Fezard, C., Minh, C., 2005. Nutrient (N,P) budgets for the Red River basin (Vietnam and China). Global Biogeochem. Cycles 19 (2), GB2002.

Raimonet, M., Cazier, T., Rocher, V., Laverman, A., 2014a. Nitrifying kinetics and the persistence of nitrite in human-impacted riverine waters. Submitted to Water Research.

Raimonet, M., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., Laverman, A., 2014b. Modelling the fate of nitrite in an urbanized river using experimentally obtained nitrifier growth parameters. Submitted to Water Research.

Raimonet, M., Viollier, E., Cazier, T., Rocher, V., Flipo, N., Vilmin, L., Laverman, A., 2013. Dynamique des nitrites en Seine. Tech. rep., PIREN Seine.

Rauch, W., Henze, M., Koncsocs, L., Reichert, P., Shanahan, P., Somlyody, L., Vanrolleghem, P., 1998. River water quality modelling : I. state of the art. Water Science and Technology 38 (11), 237–244.

Reddy, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., Gale, P. M., 1999. Phosphorus retention in streams and wetlands : A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 29 (1), 83–146.

Redfield, A., Ketchum, B., Richards, F., 1963. The Sea. Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas. The Composition of the Sea-Water Comparative and Descriptive Oceanography. Vol. 2. Interscience Publishers, Ch. The influence of organisms on the composition of sea-water, pp. 26–77.

Redfield, A. C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. American Scientist 64, 205–221.

Refsgaard, J., Henriksen, H., 2004. Modelling guidelines - terminology and guiding principles. Advances in Water Resources 27 (1), 71–82.

Reichert, P., 1994. AQUASIM- a tool for simulation and data analysis of aquatic systems. Water Science and Technology 30 (2), 21–31.

Reichert, P., 1995. Design techniques of a computer program for the identification of processes and the simulation of water quality in aquatic systems. Environmental Software 10 (3), 199–210.

Reichert, P., 1998. AQUASIM 2.0 — User Manual. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology.

Reichert, P., 2001. River Water Quality Model no.1 (RWQM1) : Case study II oxygen and nitrogen conversion processes in the river glatt (Switzerland). Water Science and Technology 43 (5), 51–60.

Reichert, P., Borchardt, D., Henze, M., Rauch, W., Shanahan, P., Somlyódy, L., Vanrolleghem, P., 2001. River Water Quality Model no.1. Tech. rep., IWA.

Richter, S., Völker, J., Borchardt, D., Mohaupt, V., 2013. The Water Framework Directive as an approach for Integrated Water Resources Management : results from the experiences in Germany on implementation, and future perspectives. Environ. Earth. Sci. 69, 719–728.

Riechel, M., Matzinger, A., Sonnenberg, H., Caradot, N., Meier, I., Heinzmann, B., Rouault, P., 2012. Validation and Sensitivity of a Coupled Model Tool for CSO Impact Asessment in Berlin, Germany. In : International Congress on Environmental Modelling and Software, Leipzig, Germany.

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., Groleau, A., Escoffier, N., Garcia-Gonzalez, E., Pouillaude, J., Guerin, S., Mailler, R., Paffoni, C., 2013. Suivi en continu de la qualité des eaux de surface. premiers résultats du projet CarboSeine. Techniques Sciences Méthodes 2013 (1/2), 18–29.

Rode, M., Arhonditsis, G., Balin, D., Kebede, T., Krysanova, V., van Griensven, A., van der Zee, S., 2010. New challenges in integrated water quality modelling. Hydrological Processes 24, 3447–3461.

Rode, M., Suhr, U., Wriedt, G., 2007. Multi-objective calibration of river water quality model — information content of calibration data. Ecol. Model. 204, 129–142.

Rodier, J., 1984. L'analyse de l'eau, 7^{e} édition. DUNOD.

Röling, W. F. M., 2007. Do microbial numbers count ? Quantifying the regulation of biogeochemical fluxes by population size and cellular activity. FEMS Microbiology Ecology 62 (2), 202–210.

Rossi, C., Heil, D., Bonumà, N., Williams, J., 2012. Evaluation of the Langmuir model in the Soil and Water Assessment Tool for a high soil phosphorus condition. Environmental Modelling and Software 38, 40–49.

Roué-Le Gall, A., Poulin, M., Desbroas, D., Flipo, N., 2009. A physical-microbial food web coupled model to study the evolution of the ecological functioning of a new reservoir after its flooding (Sep, Puy de Dôme). Ecol. Model. 220, 841–856.

Saint-Venant, B., 1871. Théorie du mouvement non permanent des eaux, avec application aux crues des rivières et à l'introduction des marées dans leur lit. [Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Paris.] 73, 147–154, 237–240.

Saleh, F., 2010. Apport de la modélisation hydraulique pour une meilleure simulation des tirants d'eau et des échanges nappe-rivière à l'échelle régionale. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Sánchez-Carillo, S., Alatorre, L. C., Sánchez-Andrés, R., Garatuza-Payán, J., 2007. Eutrophication and Sedimentation Patterns in Complete Exploitation of Water Resources Scenarios : An Example from Northwestern Semi-arid Mexico. Environ Model Assess 132, 377–393.

Schmidt, I., Sliekers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J., Jetten, M. S., Strous, M., 2003. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. FEMS Microbiology Reviews 27 (4), 481–492.

Schöl, A., Kirchesch, V., Bergfeld, T., Müller, D., 1999. Model-based analysis of oxygen budget and biological processes in the regulated rivers moselle and saar : modelling the influence of benthic filter feeders on phytoplankton. Hydrobiologia 410, 167–176.

Schöl, A., Kirchesch, V., Bergfeld, T., Schöll, F., Borcherding, J., Müller, D., 2002. Modelling the chlorophyll *a* content of the river rihine — interrelation between riverine algal production and population biomass of grazers, rotifers and the zebra mussel, *Dreissena polymorpha*. Internat. Rev. Hydrobiol. 87 (2–3), 295–317.

Scholefield, D., Le Goff, T., Braven, J., Ebdon, L., Long, T., Butler, M., 2005. Concerted diurnal patterns in riverine nutrient concentrations and physical conditions. Science of Total Environment 344, 201–210.

Seitzinger, S., Mayorga, E., Bouwman, A., Kroeze, C., Beusen, A., Billen, G., Drecht, G. V., Dumont, E., Fekete, B., Garnier, J., 2010. Global river nutrient export : A scenario analysis of past and future trends. Global Biogeochem. Cycles 24, GB0A08.

Seitzinger, S. P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems : Ecological and geochemical significance. Limnol. Oceanogr. 4, part 2, 702–724.

Selig, U., Schlungbaum, G., 2002. Longitudinal patterns of phosphorus and phosphorus binding in sediment of a lowland lake-river system. Hydrobiologia 472, 67–76.

Servais, P., 1989. Modélisation de la biomasse et de l'activité bactérienne dans la Meuse. Revue des Sciences de l'Eau 2, 543–563.

Servais, P., Billen, G., 2009. Note sur le calcul des apports ponctuels à prendre en compte dans les modèles ProSe et Sénèque à partir des données disponibles sur les rejets de STEPs. Tech. rep., PIREN Seine.

Servais, P., Billen, G., Garnier, J., Idlafkih, Z., Mouchel, J., Seidl, M., Meybeck, M., 1998. Carbone organique : origine et biodégradabilité. In : La Seine en son bassin. Elsevier, pp. 483–525.

Servais, P., Billen, G., Hascoët, M.-C., 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. Water Research 21 (4), 445–450.

Servais, P., Garnier, J., 1993. Contribution of Heterotrophic Bacterial Production to the Carbon Budget of the River Seine (France). Microb. Ecol. 25, 19–33.

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 Research 33, 3521–3531.

Shan, Y., McKelve, I. D., Hart, B. T., 1994. Determination of alkaline phosphatase-hydrolyzable phosphorus in naturel water systems by enzymatic flow injection. Limnol. Oceanogr. 39 (8), 1993–2000.

Sharma, D., Kansal, A., 2013. Assessment of river quality models : a review. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 12, 285–311.

Smil, V., 2000. Phosphorus in the environment : Natural flows and human interferences. Annual Review of Energy and Envoronment 25, 53–88.

Smith, V., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems : A global problem. Environmental Science and Pollution Research 10 (2), 126–139.

Smits, J. G. C., Bokhorst, M., Brinkman, A. G., Herman, P. M. J., Ruardij, P., Sonneveldt, H. L. A., van der Tol, M. W. M., 1997. Gem, a generic ecological model for estuaries. Tech. rep., delft hydraulics.

Staehr, P. A., Bade, D., Van de Bogert, M. C., Koch, G. R., Williamson, C., Hanson, P., Cole, J. J., Kratz, T., 2010. Lake metabolism and the diel oxygen technique : State of the science. Limnol. Oceanogr. : Methods 8, 628–644.

Stansbury, J., Admiraal, D. M., 2004. Modeling to evaluate macrophyte induced impacts to dissolved oxygen in a tailwater reservoir. Journal of the American Water Resources Association 40 (6), 1483–1497.

Steen, I., 1998. Phosphorus availability in the 21st century. management of a non-renewable resource. Phosphorus & Potassium 217, 25–31.

Streeter, H., Phelps, E. B., 1925. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River. Tech. Rep. 146, U.S. Public Health Service, Treasury Department, Washington DC, public Health Bulletin.

Stumm, W., Morgan, J., 1981. Aquatic chemistry, 2nd edition. John Wiley & Sons Ltd.

Stutter, M., Demars, B., Langan, S., 2010. River phosphorus cycling : Separating biotic and abiotic uptake during short-term changes in sewage effluent loading. Water Research 44, 4425–4436.

Tayfur, G., 2002. Applicability of sediment transport capacity models for nonsteady state erosion from steep slopes. Journal of Hydrologic Engineering 7 (3), 252–259.

Teissier, S., 2001. Bilan des transformations de l'azote en rivière. Développements méthodologiques de la mesure des flux d'interface et applications (sédiments, biofilms épilithiques de la Garonne). Ph.D. thesis, UniversitÁ© Toulouse III, Paul Sabatier.

Theuring, P., Rode, M., Behrens, S., Kirchner, G., Jha, A., 2013. Identification of fluvial sediment sources in the Kharaa River catchment, Northern Mongolia. Hydrological Processes 27, 845–856.

Thibodeaux, L., Poulin, M., Even, S., 1994. A model for enhanced aeration of streams by motor vessels with application to the Seine river. Journal of Hazardous Materials 37 (3), 459–473.

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, 1740–1754.

Thieu, V., Garnier, J., Billen, G., 2010. Assessing the effect of nutrient mitigation measures in the watersheds of the Southern Bight of the North Sea. Science of Total Environment 408, 1245–1255.

Thouvenot, M., Billen, G., Garnier, J., 2007. Modelling nutrient exchange at the sediment-water interface of river systems. Journal of Hydrology 341, 55–78.

Tufford, D. L., Mc Kellar, H. N., 1999. Spatial and temporal hydrodynamic and water quality modeling analysis of a large reservoir on the south carolin (usa) coastal plain. Ecol. Model. 114, 137–173.

Turner, R. E., Rabalais, N. N., 1994. Coastal eutrophication near the mississippi river delta. Nature 368, 619–621.

Tusseau-Vuillemin, M.-H., Garnier, J., Servais, P., Laroche, L., 2002. Charges domestiques spécifiques et rejets de station d'épuration. Tech. rep., PIREN Seine.

Uehlinger, U., 2006. Annual cycle and inter-annual variability of gross primary production and ecosystem respiration in a floddprone river during a 15-year period. Fresh 51, 938–950.

Uehlinger, U., Bührer, H., Reichert, P., 1996. Periphyton dynamics in a floodprone prealpine river : evaluation of significant processes by modelling. Freshwater Biology 36, 249–263.

US Army Corps of Engineers, H. E. C., 1978. WQRRS, Water Quality for River-Reservoir Systems. User's Manual. US Army Corps of Engineers, Hydraulic Engineering Center.

van der Molen, D. T., Los, F. J., van Ballegooijen, L., van der Vat, M. P., 1994. Mathematical modelling as a tool for management in eutrophication control of shallow lakes. Hydrobiologia 275/276, 479–492.

Vandenberghe, V., Goethals, P. L. M., Van Griensven, A., Meirlaen, J., De Pauw, N., Vanrolleghem, P., Bauwens, W., 2005. Application of automated measurement stations for continuous water quality monitoring of the Dender River in Flanders, Belgium. Environmental Monitoring and Assessment 108, 85–98.

Vanhooren, H., Meirlaen, J., Amerlinck, Y., Claeys, F., Vangheluwe, H., Vanrolleghem, P. A., 2003. West : Modelling biological wastewater treatment. J. Hyroinformatics 5, 27–50.

Vannote, R., Minshall, G., Cummins, K., Sedell, J., Cushing, C., 1980. The river continuum concept. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37, 130–137.

Verney, R., Deloffre, J., Brun-Cottan, J.-C., Lafite, R., 2007. The effect of wave-induced turbulence on intertidal mudflats : Impact of boat traffic and wind. Continental Shelf Research 27, 594–612.

Viennot, P., Ducharne, A., Habets, F., Lamy, F., Ledoux, E., 2009. Hydrogéologie du bassin de la Seine. Tech. rep., PIREN Seine.

Vilmin, L., Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., Mouchel, J.-M., Poulin, M., Flipo, N., 2014. Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. Biogeochemistry In Press.

Vilmin, L., de Fouquet, C., Flipo, N., Poulin, M., 2013. Reconstruction des conditions limites amont de PROSE par co-krigeage. Tech. rep., PIREN Seine.

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 Total Environment 502, 48–59.

Vilmin, L., Flipo, N., Poulin, M., 2012. Le modèle de simulation biogéochimique C-RIVE. Tech. rep., PIREN Seine.

Viney, N. R., Sivapalan, M., 1999. A conceptual model of sediment transport : application to the Avon River Basin in Western Australia. Hydrological Processes 13, 727–743.

von der Wiesche, M., Wetzel, A., 1998. Temporal and spatial dynamics of nitrite accumulation in the River Lahn. Water Research 32 (5), 1653–1661.

Wade, A., Durand, P., Beaujouan, Y., Wessels, W., Raat, K., Whitehead, P., Butterfield, D., Rankinen, K., Lepisto, A., 2002. Towards a generic nitrogen model of european ecosystems : new model structure and equations. Hydrology and Earth System Sciences 6 (3), 559–582.

Wade, A. J., J., P.-F. E., Halliday, S. J., Skeffington, R. A., Loewenthal, M., Jarvie, H. P., Bowes, M. J., Greenway, G. M., Haswell, S. J., Bell, I. M., Joly, E., Fallatah, A., Williams, R. J., Gozzard, E., Newmann, J. R., 2012. Hydrochemical processes in lowland rivers : insights from in situ, high-resolution monitoring. Hydrology and Earth System Sciences 16, 4323–4342.

Wagener, T., Sivapalan, M., Troch, P., McGlynn, B., Harman, C., Gupta, H., Kumar, P., Rao, P., Basu, N., Wilson, J., 2010. The future of hydrology : An evolving science for a changing world. Water Resources Research 46, W05301.

Walling, D., 1999. Linking land use, erosion and sediment yields in river basins. Hydrobiologia 410, 223–240.

Walling, D., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. Science of the Total Environment 344, 159–184.

Walling, D., 2006. Human impact on land-ocean sediment transfer by the world's rivers. Geomorphology 79, 192–216.

Walling, D., Webb, B., Russell, M., 1997. Sediment-associated nutrient transport in UK rivers. IAHS-AISH Publication 243, 69–81.

Wallingford, H., 1996. ISIS - User Manual. HR Wallingford and Sir William Halcrow and Partners, Wallingford Software, Ltd., Wilshire, UK.

Wang, Q., Li, Y., 2010. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. Journal of Soils and Sediments 10 (6), 1159–1173.

Wang, W., Kosakowski, G., Kolditz, O., 2009a. A parallel finite element scheme for thermo-hydro-mechanical (THM) coupled problems in porous media. Computers and Geosciences 35, 1631–1642.

Wang, W.-C., Chau, K.-W., Cheng, C.-T., Qiu, L., 2009b. A comparison of performance of several artificial intelligence methods for forecasting monthly discharge time series. Journal of Hydrology 374, 294–306.

Warn, T., 2010. SIMCAT 11.5. A Guide and Reference for Users.

Waylett, A. J. andHutchins, M. G., Johnson, A. C., Bowes, M. J., Loewenthal, M., 2013. Physico-chemical factors alone cannot simulate phytoplankton behaviour in a lowland river. Journal of Hydrology 497, 223–233.

Wells, S. A., 2000. Hydrodynamic and water quality river basin modelling using CE-QUAL version3. In : Ibarra-Berastegi, G., Brebbia, C., Zannetti, P. (Eds.), Development and Application of Computer Technics to Environmental Studies. WIT Press Boston.

Wetzel, R. G., 1983. Limnology, second edition. Saunders college publishing.

Weyrauch, P., Matzinger, A., Pawlowsky-Reusing, E., Plume, S., von Seggern, D., Heinzmann, B., Schroeder, K., Rouault, P., 2010. Contribution of combined sewer overflows to trace contaminant loads in urban streams. Water Research 44, 4451–4462.

Wharton, G., Kronvang, B., Ogrinc, N., Blake, W. H., 2012. Interactions between sediments and water : perspectives on the 12th International Association for Sediment Water Science Symposium. J Soil Sediments 12, 1497–1500.

Whitehead, P., Beck, B., O'Connell, E., 1981a. A systems model of streamflow and water quality in the bedford ouse river system — ii. water quality modelling. Water Research 15, 1157–1171.

Whitehead, P., Young, P., Hornberger, G., 1981b. A systems model of streamflow and water quality in the bedford ouse river system — i. stream flow modelling. Water Research 13, 1155–1169.

Whitehead, P. G., Williams, R. J., Lewis, D. R., 1997. Quality simulation along river systems (quasar) : model theory and development. Science of Total Environment 194/195, 447–456.

Wicks, J., Bathurst, J., 1996. SHESED : a physically-based, distributed erosion and sediment yield component for the SHE hydrological modelling system. Journal of Hydrology 175, 213–238.

Wilderer, P. A., Jones, W. L., Dau, U., 1987. Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. Water Research 21 (2), 239–245.

Wilkinson, S. N., Dougall, C., Kinsey-Henderson, A. E., Searle, R. D., Ellis, R. J., Bartley, R., 2014. Development of a time-stepping sediment budget model for assessing land use impacts in large river basins. Science of Total Environment 468–469, 1210–12242.

Wilkinson, S. N., Prosser, I. P., Rustomji, P., Read, Arthur, M., 2009. Modelling and testing spatially distributed sediment budgets to relate erosion processes to sediment yields. Environmental Modelling & Software 24, 489–501.

Withers, P., Jarvie, H., 2008. Delivery and cycling of phosphorus in rivers : A review. Science of Total Environment 400, 379–395.

Wool, T., Ambrose, R., Martin, J., and, E. C., 2001. Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) version 6.0 - User's manual. Tech. rep., Environmental Protection Agency.

Xia, R., Yen, B. C., 1994. Significance of averaging coefficients in open-channel flow equations. J. Hyd. Eng. 120 (2), 169–190.

Yang, C., 1996. Sediment transport theory and practice. McGraw-Hill, New York.

Yuan, Z., Liu, X., Wu, H., Zhang, L., Bi, J., 2011. Anthropogenic phosphorus flow analysis of lujiang cuonty, anhui province, central china. Ecological Modelling 222, 1534–1543.

Annexes

Les références citées dans les annexes A (p. 215), B (p. 233), C (p. 237) et D (p. 239) figurent dans la bibliographie générale de la thèse.

Annexe A

Le modèle hydro-biogéochimique PROSE

Cette annexe est une présentation exhaustive des processus hydro-biogéochimiques pouvant être simulés par PROSE. PROSE (Even, 1995; Even et al., 1998, 2007b; Flipo et al., 2004, 2007c) permet de simuler la réponse hydro-écologique d'un système aquatique soumis à différentes pressions anthropiques, notamment en régime transitoire. PROSE, développé dans le cadre du PIREN Seine permet une analyse fine du comportement de systèmes aquatiques en réponse à diverses actions anthropiques. Pour répondre à ces objectifs, des choix conceptuels ont été réalisés dans le but de pouvoir représenter, pour des échelles spatio-temporelles fines, les impacts avec une bonne précision.

Le modèle est composé de trois modules (Fig. A.1) :

1. un module hydraulique basé sur la résolution monodimensionnelle des équations de Saint-Venant. Ce calcul permet de représenter les contraintes physiques (vitesses, hauteur d'eau, section mouillée) en chaque point du système à partir du débit amont, des débits des apports, des contraintes aux barrages, et de la bathymétrie ;
2. un module de transport représentant la convection et les processus de dispersion. Plusieurs schémas numériques ont été programmés pour pouvoir traiter différentes problématiques (pollutions accidentelles présentant des fronts de pollution abrupts et nécessitant un traitement numérique fin, pollutions chroniques présentant des variations sur de longues périodes et pouvant être traitées plus simplement). En ce qui concerne le transport particulaire, les processus de sédimentation et d'érosion sont simulés ;
3. un module biogéochimique de réactions entre les constituants fondé sur le schéma conceptuel de RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995). Ce modèle a été élaboré en concertation avec différentes équipes du PIREN Seine.

Un tronçon de rivière est constitué de trois compartiments : eau, vase et périphyton (Flipo et al., 2004, 2007b) dans lesquels les processus biologiques interviennent de façon indépendante. Les différentes espèces biogéochimiques peuvent être échangées entre ces trois compartiments *via* des interfaces.

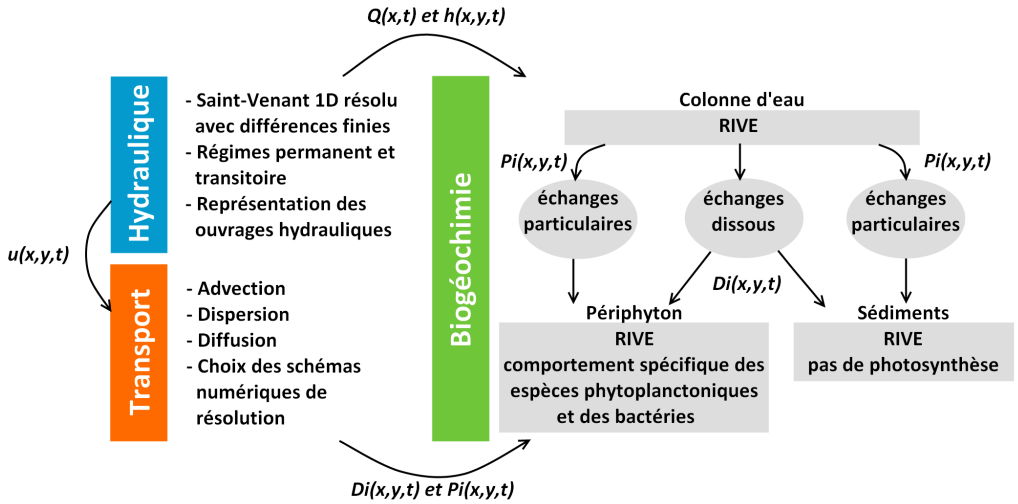


FIGURE A.1 – Structure du modèle PROSE. $u(x,y,t)$, $h(x,y,t)$, $P_i(x,y,t)$ et $D_i(x,y,t)$ correspondent à la vitesse d'écoulement, à la hauteur d'eau et flux d'espèces particulaires et dissoutes au point (x,y) à l'instant t. $Q(x,t)$ est le débit à la section d'abscisse x et au temps t.

A.1 Récapitulatif des développements réalisés pendant la thèse

Trois évolutions majeures ont été apportées au modèle PROSE lors de la thèse :
- les processus d'érosion ont été reformulés, en se basant sur la théorie de la capacité de transport,
- les processus d'adsorption/désorption du PRD sur les MES minérales ont été intégrés au modèle *via* une loi d'équilibre de Langmuir,
- les processus de biodégradation avec formation de métabolites ont été implémentés afin de simuler les dynamiques de polluants émergents, comme les alkylphénols, dans le milieu.

A.2 Le module hydraulique - équations de Saint-Venant

Les variables hydrauliques de PROSE		
g	Constante universelle de gravité	$[LT^{-2}]$
h	Hauteur d'eau	[L]
q	Débit latéral d'apport (ou prélèvement) linéique	$[L^2T^{-1}]$
u	Composante longitudinale de la vitesse en un point de la section transversale	$[LT^{-1}]$
z	Cote de la surface libre	[L]
J	Pente de frottement	[sans dimension]
K_S	Coefficient de Strickler	$[L^{\frac{1}{3}}T^{-1}]$
P_m	Périmètre mouillé	[L]
Q	Débit	$[L^3T^{-1}]$
R_H	Rayon hydraulique, $R_H = \frac{S}{Pm}$	[L]
S	Surface mouillée d'une section transversale	$[L^2]$
U	Vitesse moyenne de l'eau	$[LT^{-1}]$
β	Fonction de la répartition des vitesses dans la section transversale	[sans dimension]

TABLE A.1 – Notations utilisées pour l'hydraulique de PROSE

Du point de vue de PROSE, la rivière est mono-dimensionnelle et caractérisée par les éléments suivants :

- *les points singuliers* : seuils, diffluences (point de séparation des débits au droit d'une île) ou confluences, tout point de changement important de la morphologie du lit comme des seuils naturels, ou des changements dans les caractéristiques du lit avec le passage d'une zone naturelle à un secteur aménagé, etc ;
- les *biefs* qui sont des parties de rivières délimitées par deux points singuliers et où les équations de Saint-Venant sont considérées comme valides ;
- les *tronçons* ou mailles de calcul, correspondant aux subdivisions de bief.

D'après les hypothèses suivantes :

1. l'écoulement est filaire : les variables déterminant l'écoulement (vitesse, débit, hauteur d'eau...) sont uniformes dans toute section transversale. Cette hypothèse implique
$$Q = US$$
2. l'écoulement est *quasi* horizontal. L'angle que forme le fond de la rivière avec l'axe des x est faible $(\cos\delta \approx 1)$;
3. la courbure des lignes de courant est faible. Les forces centrifuges sont négligeables et la répartition des pressions est hydrostatique dans toute section droite de la rivière ;
4. la masse volumique de l'eau est constante ;

l'intégration des équations de Navier Stockes conquisent aux équations monodimensionnelles de Saint-Venant (Chow, 1959; Cunge et al., 1980; Hug, 1975; Saint-Venant, 1871; Saleh, 2010) :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = q \tag{A.1}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{Q^2}{S}\right) + gS\frac{\partial z}{\partial x} = -gSJ + \varepsilon QU \tag{A.2}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} 1, \text{pour un un prélèvement d'eau à la même vitesse que l'écoulement,} \\ 0, \text{pour un apport transversal} \end{cases}$$

L'équation A.1 exprime la conservation de la masse, tandis que l'équation A.2 exprime la conservation de la quantité de mouvement. Les variables décrivant l'écoulement (débit Q, vitesse u, surface mouillée S et cote de la ligne d'eau z) sont des fonctions de l'abscisse curviligne x et du temps t. L'écoulement de la rivière est caractérisé par deux variables Q ou u et z ou S, connues en tout point de la rivière et à chaque instant.

L'équation de conservation de la masse traduit le fait que la variation de la masse à l'intérieur d'un volume de section transversale S et de longueur Δx est égale au bilan des flux massiques entrant et sortant.

L'équation relative à la quantité de mouvement, ou équation dynamique, est établie à partir du théorème de la conservation de la quantité de mouvement, à savoir que la variation de la quantité de mouvement dans un volume est égale à la somme des forces extérieures s'exerçant sur ce volume. Les forces extérieures sont la gravité, le pression et le frottement. Plusieurs termes apparaissent dans l'équation A.2 (Even, 1995) :

$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\frac{Q^2}{S})$ **représentent les termes d'inertie** et correspondent aux termes d'accélération :

- $\frac{\partial Q}{\partial t}$, **l'inertie temporelle**, apparaît si des variations sont imposées aux variables débit ou cote ;
- $\frac{\partial}{\partial x}(\frac{Q^2}{S})$, **l'accélération convective**, est due aux variations de section. Ce terme correspond à : $\int_S u^2 d\sigma = \beta S U^2$. Dans PROSE, on pose $\beta = 1$ ce qui sous entend que le régime est uniforme. Cependant, l'erreur sur les débits et hauteurs d'eau liée à cette approximation reste souvent inférieure à 1% (Xia and Yen, 1994).

$gS\frac{\partial z}{\partial x}$ **est le terme de pression.** Dans les approximations de Saint-Venant, la pression est supposée hydrostatique.

gSJ **correspond au terme de frottement** sur le fond et les rives. J est la pente de frottement qui est définie, sous l'hypothèse d'un régime uniforme, par la formulation de Manning-Strickler :

$$J = \frac{Q^2}{K_S^2 S^2 R_H^{\frac{4}{3}}} \tag{A.3}$$

En pratique, le paramètre K_S, qui doit être calé, varie entre 5 (écoulements rugueux) et 70 (écoulements lisses) (Lencastre, 1966).

Les ouvrages hydrauliques peuvent être représentés par trois types de lois :
– des lois de cote imposée en fonction du temps,
– des lois de débit imposé en fonction du temps,
– des lois de déversement exprimant le débit déversé en fonction de la charge du barrage.

Les équations de Saint-Venant sont résolues, dans PROSE, par une méthode aux différences finies, basée sur le schéma semi-implicite de Preissmann (Cunge, 1986).

A.3 Transport

Les variables du transport		
C	Concentration du constituant considéré	$[ML^{-3}]$
D	Coefficient de dispersion	$[L^2T^{-1}]$
F	Flux de matière	$[MT^{-1}]$
M	Masse de constituant	$[ML^{-1}]$
Q	Débit	$[L^3T^{-1}]$
R	Bilan des réactions bio-chimiques	$[MT^{-1}L^{-1}]$
S	Section mouillée	$[L^2]$
U	Vitesse moyenne de l'eau	$[LT^{-1}]$
φ	Flux linéique	$[MT^{-1}L^{-1}]$

TABLE A.2 – Variables de PROSE décrivant de transport

Les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement déterminent l'évolution de composés biochimiques dans le milieu via des phénomènes de transport et par des réactions biogéochimiques. L'advection correspond au transport d'un constituant, dissous ou particulaire, à la vitesse moyenne de l'eau. Simultanément ce constituant subit des processus de mélange, c'est la dispersion. De plus, des réactions biogéochimiques contribuent à la transformation de ce constituant. La loi, monodimensionnelle, de conservation de la masse d'un constituant, dissous ou en suspension dans la rivière, traduit l'ensemble de ces processus :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x} + R \tag{A.4}$$

Le flux de matière F se divise un terme d'advection, et un terme de dispersion. Le flux advectif est QC alors que le flux dispersif est exprimé, à l'aide de la loi de Fick, par $-DS\frac{\partial C}{\partial x}$.

L'équation générale de transport s'écrit :

$$\frac{\partial(SC)}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial(QC)}{\partial x}}_{advection} - \underbrace{DS\frac{\partial C}{\partial x}}_{dispersion} = \varphi + R \tag{A.5}$$

Dans PROSE, les calculs de l'advection et de la dispersion sont découplés afin de pouvoir utiliser différents schémas numériques de résolution de l'advection [1]. La biologie et le transport sont aussi découplés. La résolution de l'équation de transport est résolue en deux étapes à l'intérieur de chaque boucle temporelle :

– l'équation d'advection fournit des solutions intermédiaires, C_i^*, issues de l'advection pure.
– l'équation de dispersion utilise les concentrations C_i^* comme concentrations connues.

Les solutions sont alors les concentrations, à la fin du pas de temps, après advection-dispersion.

A.3.1 L'advection

Le flux advectif traduit le transport du constituant à la vitesse moyenne de l'eau. Dans PROSE, l'équation représentant l'advection pure est résolue sous sa forme conservative :

$$\frac{\partial(SC)}{\partial t} + \frac{\partial(QC)}{\partial x} = \varphi \tag{A.6}$$

$SC\Delta x$ représente la quantité de matière dans le volume considéré, QC le flux advectif, φ les apports linéiques.

La méthode classique aux différences finies utilisant un schéma décentré amont en résolution implicite [2] est la plus fréquemment utilisée.

A.3.2 La dispersion

Le flux dispersif intègre l'ensemble des processus participant au mélange des particules :

– la diffusion moléculaire ;
– le mélange par turbulence (intervenant seulement sur de courtes distances, appelées distances de mélange) ;
– la dispersion par convection différentielle.

Pour la dispersion longitudinale, seul le troisième terme est prépondérant (Even, 1995). Les processus de mélange dans le cours d'eau peuvent être représentés par la loi de Fick, qui traduit le déplacement des particules en fonction des gradients de concentration (Fischer et al., 1979). L'équation de dispersion est la suivante :

$$\frac{\partial(SC)}{\partial t} - \frac{\partial(DS\frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} = 0 \tag{A.7}$$

Une résolution semi-implicite avec un schéma aux différences finies est envisagée (Crank-Nicholson). Cette méthode de résolution n'implique aucune condition de stabilité.

1. Schéma décentré amont, schéma de Bott, méthode des caractéristiques.
2. Ce schéma est inconditionnellement stable, contrairement à une méthode explicite où le nombre de courant doit être inférieur à 1.

A.4 La biogéochimie en rivière - adaptation du modèle RIVE

D'un point de vue biogéochimique, la rivière est divisée en trois compartiments : la colonne d'eau, les sédiments et le périphyton [3]. Le jeu de variables est homogène dans tous les compartiments. Les processus modélisés dans la colonne d'eau sont ceux représentés dans le modèle RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995) qui représente des processus et des variables impliqués dans le cycle du carbone, des nutriments associés (azote, phosphore, silice), et de l'oxygène.

Le modèle a été adapté pour représenter tous ces processus dans les vases (Even et al., 2004), d'une part, et dans le périphyton (Flipo et al., 2004), d'autre part.

Les variables et paramètres de RIVE		
α^{**}	Capacité photosynthétique	$[L^2\ \mu\ E^{-1}]$
β^{**}	Capacité de photoinhibition	$[L^2\ \mu E^{-1}]$
γ	Masse volumique du sédiment	$[ML^{-3}]$
δ	Fraction d'ammoniaque transformée en nitrates dans les sédiments	[sans dimension]
ε_p	Fraction de la biomasse autochtone recyclée en matière organique particulaire c	[sans dimension]
ε_d	Fraction de la biomasse autochtone recyclée en matière organique dissoute	[sans dimension]
η	Coefficient d'extinction lumineuse	$[L^{-1}]$
η_{base}	Terme de base de l'extinction lumineuse	$[L^{-1}]$
η_{mes}	Terme de l'extinction lumineuse fonction des MES	$[L^2M^{-1}]$
η_{chla}	Terme de l'extinction lumineuse fonction de la biomasse phytoplanctonique	$[L^2M^{-1}]$
μ^*	Taux de croissance	$[T^{-1}]$
μ_i^*	Taux de croissance de l'espèce i	$[T^{-1}]$
μ_{max^*}	Taux de croissance maximal	$[T^{-1}]$
τ_i	Coefficient stœcchiométrique de consommation d'oxygène par respiration pour l'espèce i	$[MM^{-1}]$
h	Profondeur de la colonne d'eau	[L]
k_C^*	Vitesse de transformation de la matière organique particulaire en dissous	$[T^{-1}]$
k_D	Taux de disparition total	$[T^{-1}]$
p_{O_2}	Production d'oxygène par photosynthèse	$[ML^{-3}T^{-1}]$
$\text{prel}_{S,max}$	Taux de prélèvement maximal de substrat par les bactéries hétérotrophes	$[ML^{-2}T^{-1}]$
q	Débit par unité de largeur	$[L^2T^{-1}]$
r_{NH_4}	Consommation d'ammoniaque par nitrification	$[ML^{-2}T^{-1}]$
r_{NO_3}	Consommation de nitrates par dénitrification	$[ML^{-2}T^{-1}]$
r_{O_2}	Consommation d'oxygène par respiration	$[ML^{-3}T^{-1}]$
$r_{\frac{C}{N}}$	Rapport $(\frac{C}{N})$ dans la matière organique	$[MM^{-1}]$
$r_{\frac{C}{P}}$	Rapport $(\frac{C}{P})$ dans la matière organique	$[MM^{-1}]$
C_R^*	Taux de catabolyse des produits de réserve	$[T^{-1}]$
D	Coefficient de diffusion moléculaire	$[L^2T^{-1}]$
$E_{c^{te}}$	Taux d'excrétion de base	$[T^{-1}]$

3. Le périphyton est « *une communauté complexe de microbiota (algues, bactéries, champignons, animaux, détritus organiques et inorganiques) qui est attachée au substrat qu'il soit organique ou inorganique, vivant ou inerte* » (Wetzel, 1983).

E_{phot}	Constante d'excrétion liée à la photosynthèse	[sans dimension]
F	Biomasse des macromolécules fonctionnelles (protéines) du phytoplancton	$[\text{ML}^{-3}]$
HB	Biomasse totale des bactéries hétérotrophes	$[\text{ML}^{-3}]$
HY	Quantité de matière organique dissoute hydrolysée par unité de temps	$[\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}]$
HY_{max}	Taux d'hydrolyse maximal de la matière organique dissoute	$[\text{T}^{-1}]$
$I(z)$	Rayonnement photosynthétique actif à la profondeur z	$[\mu\text{E L}^{-2}\text{T}^{-1}]$
I_0	Rayonnement photosynthétique actif à la surface	$[\mu\text{E L}^{-2}\text{T}^{-1}]$
K_{denit}	Vitesse de dénitrification	$[\text{T}^{-1}]$
K_{H}	Constante de demi-saturation pour l'hydrolyse de la matière organique dissoute	$[\text{ML}^{-3}]$
K_M	Constante de demi-saturation vis à vis des petits métabolites (quota intracellulaire)	[sans dimension]
K_N	Constante de demi-saturation vis à vis de l'azote consommable par les PP	$[\text{ML}^{-3}]$
K_{NH_4}	Constante de demi-saturation vis à vis de l'ammoniaque 1) pour la nitrification 2) pour l'utilisation préférentielle de l'ammoniaque par le phytoplancton	$[\text{ML}^{-3}]$
K_{O_2}	Constante de demi-saturation vis à vis de l'oxygène	$[\text{ML}^{-3}]$
K_P	Constante de demi-saturation vis à vis du phosphore	$[\text{mol-P L}^{-3}]$
K_{rea}	Coefficient de réaération à l'interface air-eau	$[\text{T}^{-1}]$
K_S	Constante de demi-saturation pour le prélèvement des substrats directs par les bactéries	$[\text{ML}^{-3}]$
M	Biomasse des précurseurs ou métabolites du phytoplancton	$[\text{ML}^{-3}]$
MOD	Matière organique dissoute	$[\text{ML}^{-3}]$
MOP	Matière organique particulaire	$[\text{ML}^{-3}]$
Mort^*	Taux de mortalité	$[\text{T}^{-1}]$
N	Concentration totale en azote consommable par les algues	$[\text{ML}^{-3}]$
NB	Biomasse des bactéries nitrifiantes	$[\text{ML}^{-3}]$
NH_4^+	Concentration en ammoniaque	$[\text{ML}^{-3}]$
NO_3^-	Concentration en nitrates	$[\text{ML}^{-3}]$
O_2	Concentration en oxygène dissous	$[\text{ML}^{-3}]$
O_2^{sat}	Concentration d'oxygène à saturation	$[\text{ML}^{-1}]$
P^*	Taux de production photosynthétique total sur la colonne d'eau	$[\text{T}^{-1}]$
$P(z)^*$	Taux de production photosynthétique à la profondeur z	$[\text{T}^{-1}]$
PO_4^{3-}	Concentration en orthophosphates	$[\text{ML}^{-3}]$
PP	Biomasse totale des producteurs primaires	$[\text{ML}^{-3}]$
P_{cons}	Phosphore total consommable par les algues	$[\text{ML}^{-3}]$
P^*_{max}	Taux de production photosynthétique maximal	$[\text{T}^{-1}]$
Q_F	Quota cellulaire des macromolécules fonctionnelles	[sans dimension]
Q_R	Quota cellulaire des produits de réserve	[sans dimension]
Q_M	Quota cellulaire des précurseurs	[sans dimension]
R	Biomasse des produits de réserves (gucides, lipides) du phytoplancton	$[\text{ML}^{-3}]$
R_{tot}	Taux de respiration	$[\text{T}^{-1}]$
R^*_M	Taux de respiration lié à la survie de la cellule	$[\text{T}^{-1}]$
R_μ	Constante de respiration liée à la dépense énergétique de croissance	[sans dimension]

S	Substrats directs issus de l'hydrolyse exoenzymatique par les bactéries hétérotrophes	[ML^{-3}]
S^*_R	Taux de synthèse des produits de réserve	[T^{-1}]
$S^*_{R,\max}$	Taux de synthèse maximal des produits de réserve	[T^{-1}]
T	Température de l'eau	[^oC]
V_{sed}	Vitesse de sédimentation de l'espèce i	[LT^{-1}]
Y	Rendement de croissance	[sans dimension]

Certains paramètres dépendent de la température de la façon suivante : $f(T) = f(T_{\text{opt}})e^{-\frac{(T-T_{\text{opt}})^2}{\sigma^2}}$, où T_{opt} représente la température optimale (maximum de f), et σ l'écart type de la fonction. * effet multiplicatif, ** division par f(T).

TABLE A.3 – Paramètres biologiques de RIVE.

A.4.1 Les producteurs primaires

La croissance des producteurs primaires suit la relation photosynthèse-irradiance suivante (Platt et al., 1977) :

$$P(z) \quad = \quad P_{max}(1 - e^{-\frac{\alpha I(z)}{P_{max}}})e^{-\frac{\beta I(z)}{P_{max}}} \tag{A.8}$$

L'irradiance suit la loi de Beer-Lambert : $I(z) = I_0 e^{-\eta z}$, où $\eta = \eta_{base} + \eta_{chla}[chla] + \eta_{mes}[mes]$. La prise en compte de la chlorophylle a (chl a) dans le calcul du coefficient d'extinction permet de représenter l'auto-ombrage. I_0 représente l'irradiance à la surface de l'eau pour les espèces de la colonne d'eau, ou l'irradiance au fond de la rivière pour les espèces périphytiques.

Chaque couche (eau ou périphytique) est distribuée verticalement pour le calcul d'un taux de photosynthèse moyen sur l'épaisseur de la couche $P_{moy} = \frac{1}{N}\sum_n P(z_n)$, où N représente le nombre de sous-couches. On suppose que les producteurs primaires périphytiques ne sont pas photoinhibés lorsqu'ils sont attachés par contre ils le sont lorsqu'ils sont en dérive dans la colonne d'eau (Hill and Boston, 1991).

Le comportement des producteurs primaires est représenté à l'aide du modèle AQUAPHY (Lancelot et al., 1991). Les protéines qui sont les macromolécules constitutives de la cellule F, les glucides et les lipides jouant le rôle de produits de réserve R, les acides aminés qui sont des petites molécules précurseurs de la synthèse des protéines S.

A tout moment la biomasse totale d'une espèce phytoplanctonique p est égale à la somme des constituants internes :

$$[PP]_p \quad = \quad [F]_p + [R]_p + [M]_p \tag{A.9}$$

Le carbone fixé dans la cellule par photosynthèse correspond à des petites molécules précurseurs devant être transformées, soit en protéines (croissance ou production nette), soit en produits de réserve.

Ces deux processus sont fonction du stock de précurseurs. Une fonction de Monod, dépendant du quota de précurseurs, est introduite :

$$S_R \quad = \quad S_{(R,\max)}\frac{[Q_M]}{[Q_M] + K_M} \tag{A.10}$$

Des fonctions de limitation basées sur une fonction de Monod sont utilisées pour traduire la limitation de la croissance par les éléments nutritifs :

$$\mu_{PP} = \mu_{\max}\left(\frac{[Q_M]}{[Q_M]+K_M}\right)\left(\frac{[N]}{[N]+K_N}\right)\left(\frac{[P_{cons}]}{[P_{cons}]+K_P}\right) \quad (A.11)$$

où $[N]$ et $[P]$ désignent les concentrations en azote et phosphore minéraux utilisables par les algues, $[N] = [NO_3^-] + [NH_4^+]$ et $[P_{cons}] = [PO_4^{3-}]$.

Le rapport de Redfield C/N/P = 106/16/1 (Redfield et al., 1963) est utilisé pour déterminer les éléments nutritifs présents dans la biomasse phytoplanctonique.

Les glucides et les lipides sont susceptibles d'être catabolysés pour produire des précurseurs et de l'énergie *via* la respiration. Une cinétique du premier ordre est utilisée pour représenter la catabolyse.

La respiration comprend deux termes, l'un assurant la survie de la cellule, l'autre correspondant à une dépense énergétique de croissance :

$$R_{\text{tot}} = R_M + R_\mu \mu \quad (A.12)$$

Les termes de disparition autre que la sédimentation sont représentés sous la forme d'une cinétique du premier ordre traduisant la lyse d'origine virale ou bactérienne, ou le broutage. Un terme de broutage proportionnel à la biomasse phytoplanctonique est adopté. Les flux de sédimentation sont corrélés à la biomasse phytoplanctonique.

$$k_D = \frac{V_{\text{sed}}}{h} + \text{Mort} \quad (A.13)$$

Les termes de disparition du phytoplancton s'appliquent à l'ensemble de la biomasse et sont répartis sur chacun des constituants F, R, M en fonction de leurs quotas respectifs Q_M, Q_F et Q_R.

A.4.2 Les bactéries hétérotrophes et la matière organique

Dans RIVE, les phases, particulaire et dissoute, de la matière organique sont distinguées. Les bactéries hétérotrophes consomment un type de matière organique dissoute, appelé substrat, qui est issu de l'hydrolyse de la matière organique dissoute biodégradable.

La transformation de la matière organique particulaire en matière dissoute est exprimée sous forme de cinétiques du premier ordre. Tous les termes de la classe particulaire sont soumis à la sédimentation. En plus des apports allochtones, introduits ponctuellement, il existe un terme de production autochtone correspondant à la mortalité des bactéries, du phytoplancton et du zooplancton.

L'hydrolyse exoenzymatique de la matière organique dissoute est liée à la biomasse bactérienne. Cette hydrolyse représente l'étape limitante de l'utilisation de la matière organique par les bactéries.

$$HY = -HY_{\max}\frac{[MOD]}{[MOD]+K_H}(\Sigma_b[HB]_b) \quad (A.14)$$

Le stock des substrats directs est alimenté par l'hydrolyse de la matière organique dissoute et l'excrétion alguale. Ils constituent la fraction de matière organique dissoute directement assimilable par les bactéries. La croissance bactérienne est limitée par le stock de substrat :

$$\mu_{HB} = \mu_{max,HB}\frac{[S]}{[S]+K_S} \quad (A.15)$$

Le stock de substrat prélevé par la croissance des bactéries hétérotrophes est estimé à l'aide du rendement de la croissance bactérienne.

A.4.3 Les bactéries nitrifiantes

Les bactéries nitrosantes oxydent l'ammonium en nitrites, tandis que les bactéries nitratantes transforment les nitrites en nitrates. L'activité des bactéries nitrifiantes est liée à la concentration en ammonium ou en nitrites. La limitation de la croissance des bactéries nitrifiantes est prise en compte au moyen d'une loi de Monod. La réaction est inhibée par des faibles concentrations en oxygène.

$$\mu_{BNitrosantes} = \mu_{\max,BNitrosantes}\left(\frac{[NH_4^+]}{[NH_4^+]+K_{NH_4^+}}\right)\left(\frac{[O_2]}{[O_2]+K_{O_2}}\right) \quad (A.16)$$

$$\mu_{BNitratantes} = \mu_{\max,BNitratantes}\left(\frac{[NO_2^-]}{[NO_2^-]+K_{NO_2^-}}\right)\left(\frac{[O_2]}{[O_2]+K_{O_2}}\right) \quad (A.17)$$

La quantité d'ammonium ou de nitrites oxydée dépend du rendement des bactéries nitrifiantes, paramètre relatif à chaque espèce. La disparition des bactéries nitrifiantes suit la même relation que la mortalité des autres organismes vivants du modèle.

A.4.4 L'ammonium

Outre l'activité de nitrification, le prélèvement par le phytoplancton est également une source de transformation de l'ammonium dans le milieu. Une relation de Monod permet de rendre compte de l'utilisation préférentielle de l'ammonium par le phytoplancton. La dégradation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes se traduit par une restitution de l'azote ammoniacal au milieu.

A.4.5 Le nitrite

Le nitrite est produit lors de la première étape d'oxydation de l'ammonium par les bactéries nitrosantes.

A.4.6 Le nitrate

Le nitrate est produit lors de la nitrification, et prélevés par le phytoplancton lorsque la concentration en ammonium n'est plus suffisante. En cas d'anoxie, la dénitrification conduit à une élimination du nitrate du milieu sous forme de N_2. Le terme de dénitrification est calculé à partir d'un bilan sur l'oxygène :

$$\begin{cases} \text{si } O_2^n+\Delta O_2>0, & \mathrm{r}_{NO_3^-} = 0 \\ \text{si } O_2^n+\Delta O_2<0, & \mathrm{r}_{NH_4^+} = 0 \\ & \mathrm{r}_{NO_3^-} = O_2+\Delta O_2 \\ & O_2^{n+1} = 0 \end{cases}$$

ΔO_2 représente la quantité d'oxygène dissous produite par photosynthèse et consommée par respiration hétérotrophe et autotrophe pendant le pas de temps de calcul. La première condition traduit le fait que l'oxygène produit au court du pas de temps et celui présent dans la colonne d'eau au début du pas de temps est suffisant pour assurer la demande en oxygène pour la respiration bactérienne. Il n'y a alors pas de dénitrification. Dans le second cas, la nitrification est inhibée et la quantité de nitrates consommée est égale à la quantité d'oxygène manquant pour assurer la dégradation de la matière organique.

A.4.7 Le phosphore

La reminéralisation du phosphore par les bactéries a lieu lors de la phase d'hydrolyse (Shan et al., 1994). Il y a donc restitution rapide et complète au milieu du phosphore organique dissous sous forme minérale. Les bactéries hétérotrophes prélèvent directement le phosphore sous forme minérale pour assurer leurs besoins de croissance (Cotner and Wetzel, 1992).

Le phénomène d'adsorption des orthophosphates a été introduit dans une version récente de PROSE (Vilmin et al., 2012). Le phosphore dissous peut être adsorbé sur la matière en suspension minérale pour donner du phosphore inorganique particulaire. Il ne peut dans ce cas plus être prélevé pour les besoins de croissance des organismes vivants. L'adsorption est représentée avec un isotherme d'équilibre de Langmuir. Un coefficient d'amortissement numérique, fonction du pas de temps, a été introduit pour éviter les oscillations de la quantité de phosphore dissous dans le milieu. Tout d'abord, la quantité de phosphore inorganique particulaire potentielle est calculée à partir de la quantité de phosphore sous forme d'orthophosphates et de la quantité de matière en suspension à l'instant t :

$$[PIP_{\text{pot}}]^t = [MES]^t \cdot P_{\text{ac}} \cdot \frac{[PO_4^{3-}]^t}{[PO_4^{3-}]^t + K_{\text{ps}}} \tag{A.18}$$

P_{ac} et K_{ps} sont considérés constants et doivent être définis par l'utilisateur. La différence $\delta_{PIP} = [PIP_{\text{pot}}]^t - [PIP]^t$ est ensuite calculée.

- Si $\delta_{PIP} > 0$:
  - si $\delta_{PIP} > [PO_4^{3-}]^t$, $\delta'_{PIP} = PO_4^{3-t}$,
  - si $\delta_{PIP} < [PO_4^{3-}]^t$, $\delta'_{PIP} = \delta_{PIP}$.
- Si $\delta_{PIP} < 0$, il y a désorption de phosphore sous forme d'orthophosphate : $\delta'_{PIP} = \delta_{PIP}$.

Dans les deux cas, la concentration en orthophosphates à l'instant $t + dt$ est :

$$[PO_4^{3-}]^{t+dt} = [PO_4^{3-}]^t - \delta'_{PIP} \cdot \frac{dt}{dt + K_{dt}} \tag{A.19}$$

Le coefficient d'amortissement numérique K_{dt} est défini par l'utilisateur en fonction de l'amortissement souhaité. Si $K_{dt} = dt$, l'échange sera réduit de moitié par rapport à l'échange non amorti [4].

A.4.8 L'oxygène

L'oxygène est une variable clé du fonctionnment de l'écosystème. La variation de cette variable intègre simultanément les respirations des différents organismes et l'activité photosynthétique. De plus, dans la colonne d'eau, un terme de réoxygénation aux barrages est introduit dans PROSE, ainsi qu'une diffusion à l'interface eau-air :

4. Lorsque $K_{dt} = 0$, de fortes oscillations numériques peuvent apparaître

$$\begin{aligned}
\frac{d[O_2]}{dt} &= \mathrm{p}_{O_2} - \mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{phy})} - \mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{HB})} - \mathrm{r}_{(O_2,NB)} \\
&\quad + K_{rea}([O_2]^{\mathrm{sat}}(T) - [O_2]) + [O_2]_{\mathrm{barrage}} && \text{(A.20)} \\
\mathrm{p}_{O_2} &= \sum_i P_i [F]_i && \text{(A.21)} \\
\mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{phy})} &= \tau_{\mathrm{phy}} \sum_i R_i [F]_i && \text{(A.22)} \\
\mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{HB})} &= \tau_{\mathrm{HB}} \sum_i (1 - Y_i) \mathrm{prel}_{S,i} [HB]_i && \text{(A.23)} \\
\mathrm{r}_{(O_2,\mathrm{NB})} &= \tau_{\mathrm{NB}} \sum_i \frac{\mu_i}{Y_i} [NB]_i && \text{(A.24)}
\end{aligned}$$

$[O_2]_{\mathrm{barrage}}$ est un terme de réoxygénation au barrage. Il concerne les mailles situées immédiatement en aval des ouvrages.

L'équation adoptée pour la réaération à la surface est la suivante :

$$\left.\frac{\partial [O_2]}{\partial t}\right|_{\mathrm{rea}} = K_{\mathrm{rea}}([O_2]^{\mathrm{sat}}(T) - [O_2]) \qquad \text{(A.25)}$$

K_{rea} résulte de la diffusion turbulente et de l'action du vent à la surface.

La solubilité de l'oxygène diminue lorsque la température de l'eau, qui est une variable de forçage de PROSE, augmente. La concentration en O_2 dissous est calculée à chaque pas de temps avec le formalisme proposé par Benson and Kraus, Jr. (1980) :

$$\begin{aligned}
\ln([O_2]^{\mathrm{sat}}(T)) &= A_0 + A_1 \left(\frac{298.15 - T}{273.15 + T}\right) + A_2 \left(\frac{298.15 - T}{273.15 + T}\right)^2 + A_3 \left(\frac{298.15 - T}{273.15 + T}\right)^3 \\
&\quad + A_4 \left(\frac{298.15 - T}{273.15 + T}\right)^4 + A_5 \left(\frac{298.15 - T}{273.15 + T}\right)^5 && \text{(A.26)}
\end{aligned}$$

où $[O_2]^{\mathrm{sat}}$ est exprimé en $\mathrm{mmolO_2 \cdot L^{-1}}$ et T en °C. Les coefficients A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 et A_5 valent respectivement 5.80871, 3.20291, 4.17887, 5.10006, -0.0986643 et 3.80369 $\mathrm{mmolO_2 \cdot L^{-1}}$.

La réoxygénation aux barrages s'exprime différemment suivant que l'écoulement est noyé ou dénoyé. PROSE prend en compte ces deux mécanismes en utilisant, la formulation de Holler en dénoyé, et de Avery et Novack en noyé (Even, 1995).

A.4.9 La notion de filiations

De nombreuses espèces polluantes, comme les pesticides et les alkylphénols, font partie de chaînes de dégradation. Ce principe de filiation a été intégré au modèle PROSE. Il est possible de représenter les dégradations d'espèces donnant jour à plusieurs espèces filles ou encore des cycles de réactions.

Afin de représenter ces relations de filiation entre espèces, plusieurs structures du modèle ont été modifiées ou ajoutées. De nouveaux attributs ont été ajoutés aux sous-espèces biogéochimiques et une structure a été ajoutée pour les réactions filiées. En plus des paramètres des espèces déjà présents dans PROSE, de nouveaux paramètres ont été intégrés au modèle pour les espèces biogéochimiques :

- le nombre et les noms de ses espèces mères,
- le nombre et le nom de ses espèces filles,
- les réactions de filiation conduisant à sa dégradation en espèces filles.

Ces réactions de filiation sont caractérisées par :
- le nom de l'espèce fille,
- la vitesses de dégradation,
- éventuellement le contrôle par une espèce extérieure , décrit par une valeur seuil au-dessous ou au-dessus de laquelle la réaction ne peut pas avoir lieu.

La dégradation des espèces est représentée par une cinétique d'ordre un. Le contrôle par une espèce extérieure permet par exemple de traduire l'effet des conditions oxiques sur les réactions de biodégradation des espèces biogéochimiques. La concentration d'une espèce faisant partie d'une chaîne de dégradation dépend donc des vitesses de dégradation de ses espèces précurseuses, ou mères, ainsi que de ses propres vitesses de dégradation en métabolites, ou espèces filles :

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \sum_i \delta_i K_{\mathrm{d,mere}_i} C_{\mathrm{mere}_i} - \sum_j \delta_j K_{\mathrm{d,fille}_j} C_{\mathrm{esp}} \tag{A.27}$$

C et C_{mere_i} sont respectivement les concentrations de l'espèce filiée et de sa $i^{\text{ème}}$ espèce mère ; $K_{\mathrm{d,mere}_i}$ et $K_{\mathrm{d,fille}_j}$ correspondent aux cinétiques de réaction de la $i^{\text{ème}}$ espèce mère vers l'espèce filiée et de l'espèce filiée vers sa $j^{\text{ème}}$ espèce fille. δ_i et δ_j valent 0 ou 1, en fonction des conditions de contrôle par une espèce biogéochimique extérieure fixées par l'utilisateur.

A.5 Echanges colonne d'eau-benthos

Une des spécificités de PROSE est d'inclure le compartiment périphyton qui, en plus des sédiments, échange de manière spécifique avec la colonne d'eau (Flipo et al., 2004, 2007c).

Les variables des échanges dans PROSE		
$a(p_q)$	Arrachage horaire correspondant à p_q	$[T^{-1}]$
g	Constante universelle de gravité	$[LT^{-2}]$
h	Hauteur d'eau	[L]
k_i	Coefficient d'arrachage de la variable i, varie entre 0 et 1	[sans dim]
n	Coefficient empirique	[sans dim]
p_c	Pente critique de l'hydrogramme ; si $p_q > p_c$, il y a arrachage	$[L^3T^{-2}]$
p_q	Pente instantannée de l'hydrogramme	$[L^3T^{-2}]$
ret	Coefficient de rétention de la matrice périphytique	[sans dim]
u_*	Vitesse de cisaillement	$[LT^{-1}]$
$A(p_c)$	Coefficient d'arrachage correspondant à une pente p_c	[sans dim]
B_e	Biomasse périphytique comprenant les espèces propres au périphyton	[M]
B_i	Biomasse de l'espèce i	[M]
B_w	Biomasse périphytique comprenant les espèces sédimentées propres à la colonne d'eau	[M]
C_b	Concentration dans le périphyton	$[ML^{-3}]$
C_w	Concentration dans la colonne d'eau	$[ML^{-3}]$
D	Coefficient de diffusion moléculaire	$[L^2T^{-1}]$
D_t	Coefficient de diffusion turbulente	$[L^2T^{-1}]$
E_s	γS_c^n	[sans dim]
J	Pente de frottement	[sans dim]
P_{flow}	Puissance hydraulique turbulente volumique dissipée par l'écoulement	$[ML^{-1}T^{-3}]$
P_{hyd}	Puissance hydraulique turbulente volumique dissipée par l'écoulement naturel	$[ML^{-1}T^{-3}]$
P_{navig}	Puissance hydraulique volumique liée à la navigation exprimée par unité de surface	$[ML^{-2}T^{-1}]$

P_{sed}	Puissance dissipée par le processus de sédimentation	$[ML^{-1}T^{-3}]$
Q_{base}	Débit de base de l'écoulement	$[L^3T^{-1}]$
Q_{max}	Débit de la pointe de crue	$[L^3T^{-1}]$
S_c	Nombre de Schmidt, $S_c = \frac{\nu}{D}$	[sans dim]
R_H	Rayon hydraulique	[L]
T_a	Durée de l'arrachage effectif du périphyton	[T]
T_c	Temps de passage d'une crue	[T]
U	Vitesse moyenne de l'eau	$[LT^{-1}]$
$V_{sed,i}$	Vitesse de sédimentation de l'espèce i	$[LT^{-1}]$
X_i	Concentration de l'espèce i	$[ML^{-3}]$
β	Coefficient de transfert de masse	$[MT^{-1}]$
η	Fraction de le puissance hydraulique dissipée servant à maintenir les particules en suspension (théorie de la capacité de transport)	[sans dim]
γ	Coefficient empirique	[sans dim]
ϕ_d	Flux diffusif par unité de surface	$[ML^{-2}T^{-1}]$
ϕ_{ero}	Flux érosif maximal par unité de surface	$[ML^{-2}T^{-1}]$
$\phi_{sed,i}$	Flux sédimentaire de l'espèce i	$[LT^{-2}T^{-1}]$
ν	Viscosité cinématique	$[L^2T-1]$
ρ	Masse volumique	$[ML^{-3}]$
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	$[ML^{-3}]$
ρ_w	Masse volumique de l'eau	$[ML^{-3}]$
τ	Contrainte de cisaillement	$[ML^{-1}T^{-3}]$
χ_i	Fraction massique de l'espèce i	[sans dim]

TABLE A.4 – Notations utilisées pour les échanges eau-benthos de PROSE.

A.5.1 Echanges de la phase dissoute

Les échanges dissous entre la colonne d'eau et les deux compartiments benthiques se font par diffusion turbulente dans la couche limite. Pour une espèce *i*, le flux diffusif à l'interface eau-sédiment est calculé par la relation (Boudreau, 1997) :

$$\phi_i = \beta_i(C_b - C_w) \tag{A.28}$$

β est le coefficient de transfert de masse exprimé par $\beta_i = u_* \gamma S_c^n$ (Boudreau, 1997). β est équivalent à un coefficient de diffusion (D) divisé par une distance de diffusion.

Le nombre de Schmidt, S_c correspond au rapport de la viscosité cinématique ν sur le coefficient de diffusion D. Pour les eaux de surface, le nombre de Schmidt vaut environ 1000 (Boudreau, 1997).

La formulation $\beta = E_s u_*$ est retenue pour PROSE. Par définition, u_* vaut $u_* = \sqrt{(\frac{\tau}{\rho})}$. En exprimant la contrainte de cisaillement à l'aide de variables moyennées, on obtient [5] $u_* = \sqrt{ghJ}$.

A.5.2 Echanges particulaires

Les échanges particulaires se fondent sur la théorie d'une sédimentation et d'une érosion simultanée sur un pas de temps et à l'échelle d'une *maille*. Pour chaque espèce, un flux sédimentaire est calculé à chaque pas de temps :

5. On peut approximer u_* par $\sqrt{gR_HJ}$.

$$\phi_{sed,i} = V_{sed,i} X_i \tag{A.29}$$

Le flux de sédiments provenant de la colonne d'eau, et qui se dépose sur le fond des cours d'eau, est réparti entre deux compartiments (sédiments et périphyton) au moyen du taux de recouvrement du fond de la rivière par le périphyton. Ce taux a été estimé pour le Grand Morin à 30 %. Ce taux par défaut peut être spécifié maille par maille si nécessaire.

A.5.2.1 Sédimentation, érosion

Le mode d'échange entre le benthos et la colonne d'eau diffère suivant le compartiment d'origine des particules. Les échanges entre les sédiments et la colonne d'eau correspondent à un processus d'érosion qui dépend de la puissance hydraulique de l'écoulement et de l'énergie fournie par la navigation.

La capacité érosive de l'écoulement est déterminée à l'aide de la théorie de la capacité de transport (Bagnold, 1966; Celik and Rodi, 1991; Prosser and Rustomji, 2000; Tayfur, 2002; Yang, 1996) et s'exprime dans PROSE en considérant qu'une fraction (η) de la puissance hydraulique totale, dissipée par l'écoulement par unité de volume (P_{flow} [$ML^{-1}T^{-3}$]), est utilisée pour maintenir les particules en suspension. Mathématiquement, cette théorie s'exprime par l'égalité :

$$\eta P_{flow} = P_{sed} \tag{A.30}$$

où η est la fraction de l'énergie dissipée utilisée pour maintenir les particules en suspension, et P_{sed} est la puissance dissipée par la sédimentation. Nous allons donc maintenant écrire les deux termes du bilan pour faire apparaître les variables d'état du modèle, l'objectif étant de calculer un flux érosif maximal correspondant à la capacité de transport de l'écoulement.

La puissance dissipée par l'écoulement, P_{flow}, comprend deux termes : une puissance hydraulique de l'écoulement naturel (P_{hyd} [$ML^{-1}T^{-3}$]), et une puissance liée à l'anthropisation du milieu par la navigation (P_{anthro} [$ML^{-1}T^{-3}$]), soit : $P_{flow} = P_{hyd} + P_{anthro}$.

Les développements de Celik and Rodi (1991) permettent d'exprimer la puissance hydraulique de l'écoulement naturel par $P_{hyd} = \rho g J U$, où J est la pente d'énergie de l'écoulement.

Le membre de gauche de l'équation A.30 s'écrit donc $\eta(\rho g J U + P_{anthro})$.

Intéressons nous maintenant au second membre. Dans un repère vertical, la somme des forces s'appliquant à N classes de particules (de différents types i) en chute dans un volume fluide V de densité ρ, correspond à la somme des forces de la pesanteur sur ces particules $\sum_i X_i V \vec{g}$ contrebalancée par la poussée d'Archimède $\sum_i \frac{X_i V}{\rho_i} \rho \vec{g}$.

La dérivée temporelle du travail de ces forces sur une distance de chute $\vec{dl}_i$ définit la puissance dissipée par la chute des particules, que l'on ramène par unité de volume en la divisant par le volume V, soit :

$$P_{sed} = \sum_i X_i \left(1 - \frac{\rho}{\rho_i}\right) g \frac{dl_i}{dt} \tag{A.31}$$

On identifie très facilement $V_{sed,i}$ comme étant $\frac{dl_i}{dt}$.

Le flux érosif total s'écrit comme étant la somme des flux de particules i érodées, soit $\phi_{ero} = \sum_i \phi_{ero,i}$.

On pose l'hypothèse de **proportionnalité des flux sédimentaires**. En définissant la fraction massique de la classe particulaire i par $\chi_i = \frac{\rho_i}{\sum_i \rho_i}$, on écrit alors $\phi_{ero,i} = \chi_i \phi_{ero}$. Or $\phi_{ero,i} = X_i V_{sed,i}$, d'où $X_i V_{sed,i} = \chi_i \phi_{ero}$. L'équation A.31 s'écrit donc :

$$P_{sed} = \left(\sum_i \frac{\rho_i - \rho}{\rho_i}\chi_i\right) g\phi_{ero} \quad (A.32)$$

On peut alors re-écrire l'équation A.30 comme suit :

$$\left(\sum_i \frac{\rho_i - \rho}{\rho_i}\chi_i\right) g\phi_{ero} = \eta\left(\rho g J U + P_{anthro}\right) \quad (A.33)$$

Finalement, en posant $\zeta = \frac{1}{\sum_i \chi_i \frac{\rho_i - \rho}{\rho_i}}$, on obtient ainsi le flux maximum d'érosion correspondant à la capacité de transport par la formule :

$$\phi_{ero} = \eta\frac{\zeta}{g}\left(\rho g J U + P_{anthro}\right) \quad (A.34)$$

Pour simplifier la paramétrisation de la puissance dissipée par la navigation, on exprime alors $P_{navig} = \frac{\eta P_{anthro}}{g}$ qui correspond à un flux de particules érodées [$MT^{-1}L^{-2}$], soit la formulation finale du flux total érodé :

$$\phi_{ero} = \zeta\left(\eta\rho J U + P_{navig}\right) \quad (A.35)$$

η [-] et P_{navig} [$MT^{-1}L^{-2}$] sont considérés constants et constituent des paramètres d'entrée du modèle. À chaque pas de temps, le stock de sédiments présents au fond des rivières est érodé à hauteur maximale de ϕ_{ero}.

A.5.2.2 Les pertes du périphyton en régime hydraulique stable

Les échanges entre la colonne d'eau et le périphyton sont représentés, en période de débit stable, à la fois par des pertes permanentes et une érosion similaire à celle exprimée au paragraphe précédent. Les pertes permanentes sont de 0.01 j^{-1} (DeAngelis et al., 1995; Dent and Henry, 1999). Le compartiment d'origine des particules (colonne d'eau ou périphyton) est pris en compte pour modéliser les échanges. En effet, les espèces périphytiques (producteurs primaires attachés, espèces bactériennes représentatives du périphyton) ne sont soumises qu'à des pertes permanentes. Par contre pour les espèces originaires de la colonne d'eau (comme le phytoplancton par exemple), un coefficient de retention (*ret*) est défini. Ce paramètre représente la capacité du périphyton à retenir les particules sédimentées. En considérant que B_w est la biomasse périphytique originaire de la colonne d'eau, les pertes permanentes s'appliquent à $ret \times B_w$ et le processus d'érosion est appliqué à $(1 - ret) \times B_w$.

A.5.2.3 L'arrachage

Lors d'une crue l'accroissement de la vitesse de l'eau provoque un arrachage du périphyton. Après l'évènement, la biomasse peut être totalement érodée (Uehlinger et al., 1996). Nous proposons le schéma conceptuel présenté à la Figure A.2 pour rendre compte du processus physique d'arrachage.

Biggs and Close (1989) ont déterminé une relation entre l'intensité d'une crue, représentée par le rapport du débit de la pointe de crue sur le débit de base ($\frac{Q_{max}}{Q_{base}}$), et le pourcentage total de biomasse arrachée pendant toute la durée de l'évènement extrême. Dans la démarche que nous

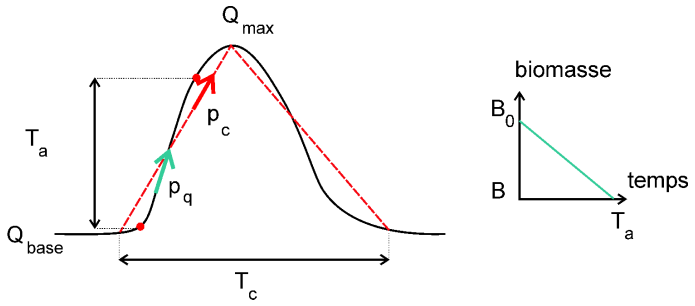


FIGURE A.2 – Utilisation d'un hydrogramme pour caractériser l'arrachage. A gauche, réduction de l'hydrogramme réel (noir) en un hydrogramme idéalisé (pointillés rouges). A droite, schéma idéalisé de réduction de la biomasse lors d'une crue. T_c est le temps de passage de la crue, T_a le temps d'arrachage , p_c la pente critique au dessus de laquelle il y a effectivement arrachage, p_q la pente réelle sur un pas de temps ΔT. D'après Flipo et al. (2004).

allons détailler dans la suite, nous considérerons que Q_{base} correspond au débit d'étiage. La pente d'augmentation du débit (p_q) est une variable plus pertinente, pour la modélisation, que la valeur du débit de pointe (Fig. A.2). En reliant l'arrachage à la pente d'augmentation du débit, il est alors possible d'estimer l'arrachage à chaque pas de temps de calcul sans connaître *a priori* l'intensité de la crue. Cette démarche n'est valable que si l'augmentation de la pente de débit est corrélée à l'intensité de la crue. Cette hypothèse semble cohérente avec la problématique des petits bassins versants qui sont *a priori* très réactifs.

La détermination de la loi d'arrachage en fonction de la pente d'augmentation du débit a été effectuée par une analyse des hydrogrammes de plusieurs événements pluvieux. Pour chaque évènement, on détermine un couple arrachage, pente de débit ($a(p)$,p), où $a(p)$ est en h^{-1}, p en $(m^3.s^{-1}).j^{-1}$. L'interpolation de tous ces couples donne ensuite la loi d'arrachage (Flipo et al., 2004). Pour un événement donné, on définit une pente critique de l'hydrogramme $p_c = 2\frac{Q_{max}-Q_{base}}{T_c}$, où T_c correspond au temps de passage de la crue (Figure A.2). Cette pente fût déterminée sur le Grand Morin pour les crues observées au cours des étiages de 2000 et 2001. Ces pentes ont ensuite été reliées aux quantifications de Biggs and Close (1989) en considérant les intensités des évènements.

D'après Biggs and Close (1989), à p_c correspond une réduction totale de la biomasse lors du passage de la crue de $A(p_c)$ %. On estime que, pour des intensités de crue variant entre 0 et 3, $A(p_c)$ est nul, et que, pour des intensités variant entre 3 et 7, $A(p_c)$ varie linéairement de 0 à 50 %. On admet aussi une variation linéaire de 50 à 95 % pour des intensités variant entre 7 et 25. Par contre, au dessus d'une intensité de 25, on considère l'arrachage permanent à 95 % de la biomasse fixée.

Pour la modélisation de l'arrachage lors d'une crue, on admet qu'il n'y a arrachage que si la pente instantanée d'augmentation du débit (p_q) est supérieure à la pente critique de l'hydrogramme. L'analyse de l'hydrogramme de crue (Fig. A.2) montre que le temps d'arrachage effectif T_a est largement inférieur à $\frac{T_c}{2}$. En effet, en début de crue et à la pointe de crue, la pente instantanée d'augmentation du débit est plus faible que la pente critique de l'hydrogramme. On peut donc admettre que le temps caractéristique d'arrachage effectif est fonction de la pente critique de l'hydrogramme. Le taux maximum d'arrachage peut alors être exprimé à l'aide de la relation $a(p_c) = \frac{A(p_c)}{100T_a(p_c)}$. $a(p_c)$ s'exprime en h^{-1}. Cette loi d'arrachage a été déterminée sur le Grand Morin (Flipo et al., 2004).

On admet que tous les éléments composant le périphyton ne sont pas arrachés aussi facilement. On introduit donc un paramètre k_i qui caractérise l'arrachage de la variable i. Ce paramètre varie

entre 0 et 1. $a(p_c)$ doit donc être pondéré par k_i afin de représenter l'arrachage relatif à l'espèce i. Pour une espèce donnée, les pertes instantanées par arrachage sont égales à la réduction instantanée de sa biomasse. L'évolution de la biomasse fixée de l'espèce i (B_i) est alors égale à :

$$\frac{\partial B_i}{\partial t} = -k_i a(p_q) B_i \tag{A.36}$$

A.6 Résolution des équations biologiques et d'échanges aux interfaces

Les équations relatives à la biologie sont résolues, soit avec une méthode explicite, soit par la méthode de Runge-Kutta. La résolution de l'équation générale d'advection-dispersion-biologie étant dans notre cas résolue de manière découplée, la concentration utilisée au début d'un pas de temps biologique correspond à la concentration à l'issue du transport par advection et dispersion.

Annexe B

Préconisations pour la description des conditions limite de PROSE

Les concentrations de certaines variables biogéochimiques (phytoplancton, bactéries hétérotrophes et nitrifiantes, matière organique détritique, MES minérales) de PROSE, n'étant pas accessibles par la mesure, sont déterminées à partir des données disponibles grâce à des relations de corrélation déterminées lors d'études antérieurs (Servais et al., 1987, 1998; Tusseau-Vuillemin et al., 2002; Servais and Billen, 2009). Les concentrations en PIP dans les amonts et affluents et dans les rejets de STEPs sont calculées grâce à une relation de Langmuir (Grouz et al., 2013; Vilmin et al., 2014). Les différentes relations employées pour le calcul des conditions limite amont de PROSE sont détaillées dans la Table B.2. La Table B.1 décrit les différentes variables mesurées et calculées à partir de ces relations.

TABLE B.1 – Variables biogéochimiques de PROSE

Variable	Description	Unité
$[BH_{petites}]$	Concentration en biomasse de « petites » bactéries hétérotrophes (Garnier et al., 1992), issues du milieu naturel	$mgC \cdot L^{-1}$
$[BH_{grosses}]$	Concentration en biomasse de « grosses » bactéries hétérotrophes (Garnier et al., 1992), issues des rejets anthropiques	$mgC \cdot L^{-1}$
$[BH]$	Concentration en biomasse totale de bactéries hétérotrophes	$mgC \cdot L^{-1}$
$[BN_{OA}]$	Concentration en biomasse de bactéries nitrifiantes oxydatrices d'ammonium (nitrosantes)	$mgC \cdot L^{-1}$
$[BN_{ON}]$	Concentration en biomasse de bactéries nitrifiantes oxydatrices de nitrite (nitratantes)	$mgC \cdot L^{-1}$
$[BN]$	Concentration en biomasse totale de bactéries nitrifiantes	$mgC \cdot L^{-1}$
$[chl\ a]$	Concentration en chl *a*	$\mu g \cdot L^{-1}$
$[COT]$	Concentration en carbone organique total	$mgC \cdot L^{-1}$
$[COTB]$	Concentration en carbone organique total biodégradable	$mgC \cdot L^{-1}$
$[DBO5]$	Demande biologique en oxygène à 5 jours	$mgO_2 \cdot L^{-1}$
$[MES]$	Concentration en MES totales	$mg \cdot L^{-1}$
$[MES_{min}]$	Concentration en MES minérales	$mg \cdot L^{-1}$
$[MOD_{lab}]$	Concentration en matière organique dissoute labile (vitesse de biodégradation de 0.75 h^{-1})	$mgC \cdot L^{-1}$
$[MOD_{int}]$	Concentration en matière organique dissoute intermédiaire (vitesse de biodégradation de 0.25 h^{-1})	$mgC \cdot L^{-1}$
$[MOD_{ref}]$	Concentration en matière organique dissoute réfractaire (biodégradation nulle)	$mgC \cdot L^{-1}$
$[MOP_{lab}]$	Concentration en matière organique particulaire labile (vitesse de biodégradation de 0.75 h^{-1})	$mgC \cdot L^{-1}$
$[MOP_{int}]$	Concentration en matière organique particulaire intermédiaire (vitesse de biodégradation de 0.25 h^{-1})	$mgC \cdot L^{-1}$
$[MOP_{ref}]$	Concentration en matière organique particulaire réfractaire (biodégradation nulle)	$mgC \cdot L^{-1}$
$[MOP]$	Concentration en matière organique particulaire totale	$mgC \cdot L^{-1}$
$[PHY]$	Concentration en biomasse phytoplanctonique	$mgC \cdot L^{-1}$
$[PIP]$	Concentration en phosphore inorganique particulaire (PRD adsorbé sur les MES minérales)	$mgP \cdot L^{-1}$
$[PRD]$	Concentration en phosphore réctif dissous	$mgP \cdot L^{-1}$
$[PT]$	Concentration en phosphore total	$mgP \cdot L^{-1}$

TABLE B.2 – Méthode de calcul des variables d'entrée de PROSE aux conditions limite. Les unités des différents concentrations sont celles données dans la Table B.1.

Variable PROSE	$[MOD_{lab}]$	$[MOD_{int}]$	$[MOD_{ref}]$
Seine, Marne, Oise	0.072 $[COT]$	0.168 $[COT]$	0.56 $[COT]$
petits affluents	0.072 $[COT]^{*}$	0.168 $[COT]^{*}$	0.56 $[COT]^{*}$
STEPs SIAAP et bypass DOs et petites STEPs	$\begin{cases} 0 & \text{si } [MES] \leq 3 \\ (0.23 \log([MES]) - 0.1)\ [COTB]^{**} & \text{si } 3 < [MES] < 400 \\ 0.5\ [COTB]^{**} & \text{sinon} \end{cases}$		0.2 $[COTB]^{**}$

Variable PROSE	$[MOP_{lab}]$	$[MOP_{int}]$	$[MOP_{ref}]$
Seine, Marne, Oise	0.018 $[COT]$	0.042 $[COT]$	0.14 $[COT]$
petits affluents	0.018 $[COT]^{*}$	0.042 $[COT]^{*}$	0.14 $[COT]^{*}$
STEPs SIAAP et bypass DOs et petites STEPs	$\begin{cases} 0.5\ [COTB]^{**} & \text{si } [MES] \leq 3 \\ (0.6 - 0.23 \log([MES]))\ [COTB]^{**} & \text{si } 3 < [MES] < 400 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$		7

Variable PROSE	$[BH_{petites}]$	$[BH_{grosses}]$	$[BN_{OA}]$	$[BN_{ON}]$
Seine, Marne, Oise petits affluents	0.01 $[COTB]^{***}$	0.005 $[COTB]^{***}$	0.004	0.0008
STEPs SIAAP et bypass DOs et petites STEPs	0.012 $[DBO5]$	0.043 $[DBO5]$	0.025 + 0.0002 $[MES]$	0.005 + 0.00004 $[MES]$

Variable PROSE	$[PHY]$	$[MES_{min}]$	$[PIP]$
Seine, Marne, Oise petits affluents	0.035 $[chl\ a]$	$[MES]$-2.5 $([PHY] + [BH] + [BN] + [MOP])$	$\frac{12.8\ [MES_{min}]\ [PRD]}{0.01 + [PRD]}$
STEPs SIAAP et bypass DOs et petites STEPs	0		0.5 ($[PT]$-$[PRD]$)

* $[COT] = 1.167\ [DBO5]$

** $[COTB] = \begin{cases} (1 - 0.0275\ [DBO5])\ [DBO5] & \text{si } [DBO5] < 20 \\ 0.45\ [DBO5] & \text{sinon} \end{cases}$

*** $[COTB] = 0.3\ [COT] = 0.35\ [DBO5]$

Annexe C

Estimation de la corrélation entre les structures temporelles de deux chroniques

L'ajustement d'un modèle bivariable aux variogrammes simples et croisés de deux chroniques permet d'estimer la corrélation entre ces deux chroniques pour les différents composantes temporelles les constituant (Polus-Lefebvre, 2010; de Fouquet et al., 2012).

Soient $O(t)$ les concentrations observées dans le milieu et $S(t)$ les valeurs simulées au temps t. O et S sont deux variables aléatoires. Le variogramme temporel de la variable O est défini par :

$$\gamma^{O}(\tau) = \frac{1}{2} \cdot E[(O(t+\tau) - O(t))^2] \tag{C.1}$$

où E est l'espérance mathématique (ou moyenne probabiliste).

Le variogramme croisé temporel de O et S est défini par :

$$\gamma^{OS}(\tau) = \frac{1}{2} \cdot E[(O(t+\tau) - O(t)) \cdot (S(t+\tau) - S(t))] \tag{C.2}$$

Les deux variables $O(t)$ et $S(t)$ peuvent être décomposées en n composantes temporelles, notées k ($k \in [1,n]$) :

$$\begin{cases} O(t) = \sum_{k=1}^{n} O_k(t) \\ S(t) = \sum_{k=1}^{n} S_k(t) \end{cases} \tag{C.3}$$

$\forall k \neq k'$, $O_k \perp O_{k'}$, $S_k \perp S_{k'}$ et $O_k \perp S_{k'}$. $\perp$ signifie que les différentes composantes ne sont pas temporellement corrélées. Les variogrammes simples et croisés des variables O et S sont des combinaisons linéaires des variogrammes des n composantes temporelles :

$$\begin{cases} \gamma_O = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{O_k} \\ \gamma_S = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{S_k} \\ \gamma_{OS} = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{OS_k} \end{cases} \tag{C.4}$$

Pour chaque composante temporelle k, les variogrammes de O (γ_{O_k}) et S (γ_{S_k}) ainsi que leur variogramme croisé (γ_{OS_k}) sont proportionnels :

$$\begin{cases} \gamma_O = \sum_{k=1}^{n} C_{O_k}\ \gamma_k \\ \gamma_S = \sum_{k=1}^{n} C_{S_k}\ \gamma_k \\ \gamma_{OS} = \sum_{k=1}^{n} C_{OS_k}\ \gamma_k \end{cases} \tag{C.5}$$

Les matrices de palier étant des matrices de variance/covariance, elles sont de type positif. D'après le théorème de Schwartz :

$$\forall k,\ |C_{OS_k}| \quad \leq \quad \sqrt{C_{O_k}\ C_{S_k}} \tag{C.6}$$

Il existe donc, pour chaque composante k, ρ_k tel que $-1 \leq \rho_k \leq 1$ et $C_{OS_k} = \rho_k\ \sqrt{C_{O_k}\ C_{S_k}}$. $\rho_k = \frac{C_{OS_k}}{\sqrt{C_{O_k}\ C_{S_k}}} = \frac{Cov(O,S)}{\sqrt{Var(O)Var(S)}}$ (d'après les définitions des variogrammes simples et croisés, où Cov et Var sont la covariance et la variance, respectivement). ρ_k représente le coefficient de corrélation entre les composantes temporelles $O_k(t)$ et $S_k(t)$.

Annexe D

Résultats des simulations PROSE sur la période 2007-2012

D.1 Récapitulatif des simulations réalisées

TABLE D.1 – Description des simulations réalisées

Simulation	Description	Chap.
S_{no_navig}	Paramètre d'érosion liée à l'écoulement naturel calibré, sans navigation	3
$S_{erosion}$	Paramètres de l'érosion calibrés	3
S_{no_ads}	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, sans adsorption	4
S_{ads}	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales	4
$S_{nit,ASN}$	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales Paramètres de nitrification déterminés sur les échantillons d'Asnières	5
$S_{nit,ASN\&SAV}$	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales Paramètres de nitrification déterminés sur les échantillons d'Asnières et de Seine Aval	5
$S_{phyto90s}$	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales Paramètres de nitrification déterminés sur les échantillons d'Asnières et de Seine Aval Espèces phytoplanctoniques paramétrées d'après Garnier et al. (1995)	6
$S_{phytoCarboSeine}$	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales Paramètres de nitrification déterminés sur les échantillons d'Asnières et de Seine Aval Nouvelle paramétrisation des espèces phytoplanctoniques	6
S_{DOs48h}	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales Paramètres de nitrification déterminés sur les échantillons d'Asnières et de Seine Aval Nouvelle paramétrisation des espèces phytoplanctoniques Répartition des volumes de DOs sur 48 h	6
S_{DOs6h}	Paramètres d'érosion calibrés C/P=100 mgC(mgP)$^{-1}$, avec adsorption du PRD sur les MES minérales Paramètres de nitrification déterminés sur les échantillons d'Asnières et de Seine Aval Nouvelle paramétrisation des espèces phytoplanctoniques Répartition des volumes de DOs sur 6 h	6

D.2 Concentrations en MES totales stations de mesure SIAAP

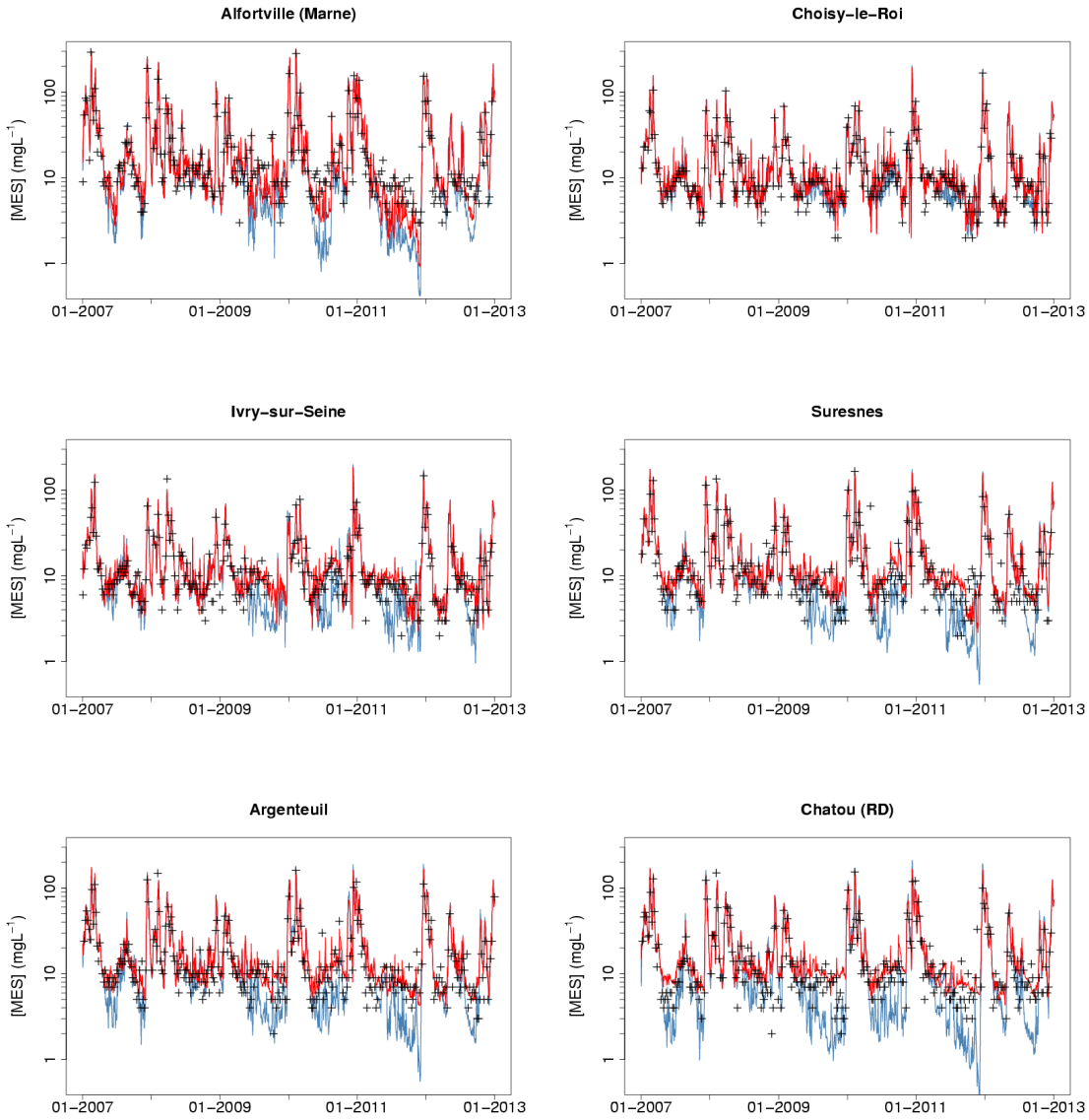


FIGURE D.1 – Chroniques de concentrations en MES totales observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

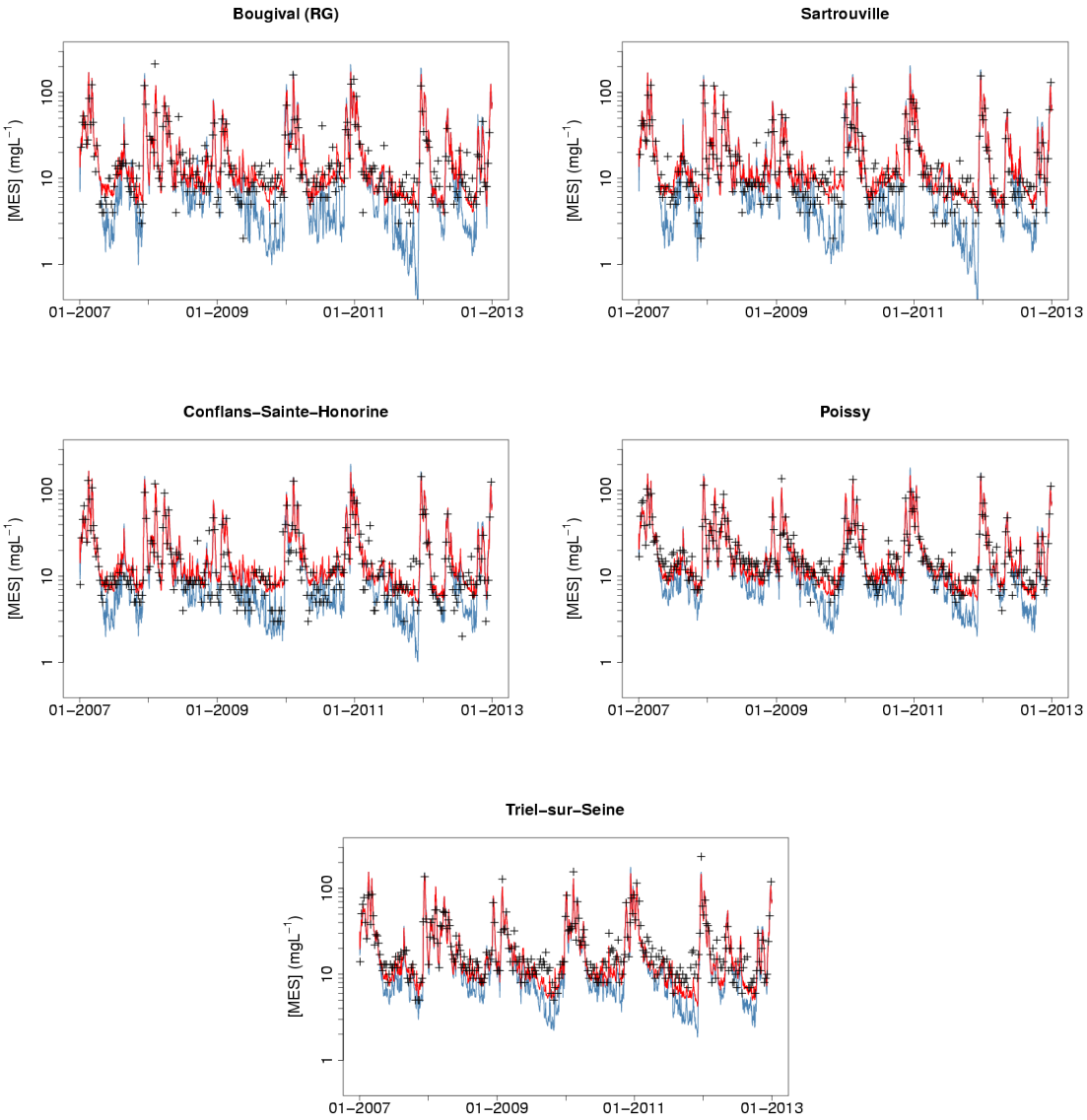


FIGURE D.2 – Chroniques de concentrations en MES totales observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.2 – Critères statistiques des concentrations en MES totales simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		simulation sans navigation (S_{no_navig})					simulation avec érosion calée ($S_{erosion}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Alfortville (Marne)	282	23.9	36.1	24.3	37.6	0.93	0.4	13.4	25.4	36.7	0.93	1.6	13.4
Choisy-le-Roi	282	14.6	17.9	14.7	18.2	0.99	0.2	2.0	15.2	17.8	1.00	0.6	1.5
Ivry-sur-Seine	270	14.5	18.1	14.6	18.8	0.96	0.1	5.4	15.6	17.7	0.97	1.1	4.6
Suresnes	279	16.6	22.1	17.2	24.3	0.92	0.6	9.6	18.5	22.6	0.93	1.9	8.8
Argenteuil	286	17.9	22.6	18.7	24.9	0.90	0.8	11.1	20.2	22.4	0.91	2.3	9.6
Chatou (RD)	284	17.8	23.3	17.6	26.1	0.91	-0.1	10.6	19.9	22.0	0.93	2.1	8.8
Bougival (RG)	285	18.8	25.0	17.6	26.3	0.87	-1.2	13.3	19.1	22.3	0.88	0.3	11.9
Sartrouville	304	17.8	22.5	17.5	25.0	0.95	-0.4	8.0	19.5	22.7	0.95	1.7	7.3
Conflans-Sainte-Honorine	304	17.6	22.3	17.4	23.1	0.92	-0.1	8.8	19.6	21.1	0.93	2.0	8.5
Poissy	306	21.7	22.0	19.5	23.6	0.96	-2.2	7.3	21.4	22.1	0.96	-0.3	6.6
Triel-sur-Seine	304	23.2	24.8	19.4	23.4	0.94	-3.8	9.2	21.1	22.1	0.94	-2.1	8.5
total	3186	18.6	23.8	18.1	25.1		-0.6	9.5	19.6	23.1		1.0	8.7

Basses eaux		observations		simulation sans navigation (S_{no_navig})					simulation avec érosion calée ($S_{erosion}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Alfortville (Marne)	144	8.9	4.6	5.8	4.5	0.41	-3.1	5.9	8.0	5.0	0.42	-0.9	5.3
Choisy-le-Roi	146	7.0	2.9	6.7	2.7	0.74	-0.3	2.1	7.8	3.2	0.89	0.8	1.7
Ivry-sur-Seine	133	7.1	2.6	5.5	2.7	0.19	-1.7	3.8	8.3	3.0	0.42	1.2	3.2
Suresnes	139	7.3	5.7	4.6	2.4	0.09	-2.7	6.5	8.1	2.5	0.00	0.8	6.2
Argenteuil	140	8.4	3.8	5.0	2.6	0.19	-3.4	5.4	9.1	2.6	0.31	0.7	4.0
Chatou (RD)	140	7.7	3.8	3.7	2.0	0.10	-4.0	5.7	9.2	2.0	0.12	1.5	4.3
Bougival (RG)	141	8.8	4.7	3.7	2.1	0.32	-5.1	6.8	7.9	2.1	0.37	-0.9	4.5
Sartrouville	151	7.6	3.6	4.1	2.3	0.09	-3.5	5.4	8.6	2.2	0.21	0.9	4.0
Conflans-Sainte-Honorine	149	7.9	4.1	5.0	2.0	0.06	-2.9	5.3	9.1	2.0	0.14	1.2	4.5
Poissy	150	10.8	3.6	6.4	2.3	0.45	-4.4	5.5	9.7	2.3	0.51	-1.1	3.3
Triel-sur-Seine	149	11.4	3.6	6.4	2.3	0.39	-5.0	6.0	9.1	2.3	0.42	-2.3	4.0
total	1582	8.5	4.0	5.2	2.7		-3.3	5.5	8.6	2.9		0.2	4.2

Hautes eaux		observations		simulation sans navigation (S_{no_navig})					simulation avec érosion calée ($S_{erosion}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Alfortville (Marne)	138	39.5	46.6	43.6	46.3	0.93	4.1	18.2	43.7	45.7	0.92	4.2	18.4
Choisy-le-Roi	136	22.8	23.0	23.5	23.2	1.00	0.7	2.0	23.1	22.9	1.00	0.4	1.1
Ivry-sur-Seine	137	21.7	23.1	23.5	23.0	0.96	1.8	6.6	22.7	22.5	0.97	1.0	5.6
Suresnes	140	26.0	27.8	29.9	29.3	0.92	3.8	11.9	28.9	28.2	0.93	2.9	10.7
Argenteuil	146	27.1	28.6	31.9	29.3	0.89	4.8	14.6	30.9	27.4	0.90	3.8	12.8
Chatou (RD)	144	27.7	29.4	31.3	31.2	0.90	3.6	13.8	30.4	27.1	0.92	2.7	11.7
Bougival (RG)	144	28.6	32.0	31.2	31.5	0.85	2.6	17.4	30.1	27.3	0.86	1.4	16.2
Sartrouville	153	28.0	28.1	30.7	29.7	0.95	2.7	9.9	30.4	28.0	0.95	2.4	9.5
Conflans-Sainte-Honorine	155	27.0	28.0	29.5	27.3	0.92	2.5	11.2	29.7	25.7	0.92	2.7	11.1
Poissy	156	32.3	26.7	32.2	27.6	0.95	-0.1	8.6	32.8	26.4	0.95	0.5	8.6
Triel-sur-Seine	155	34.7	30.5	32.1	27.3	0.93	-2.6	11.4	32.6	26.2	0.93	-2.0	11.3
total	1604	28.7	30.0	30.9	30.0		2.1	12.2	30.5	28.3		1.8	11.5

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{MES}$: concentration moyenne en MES totales ;
σ : écart-type des concentrations en MES totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.3 Concentrations en MES totales aux stations de mesure RCS

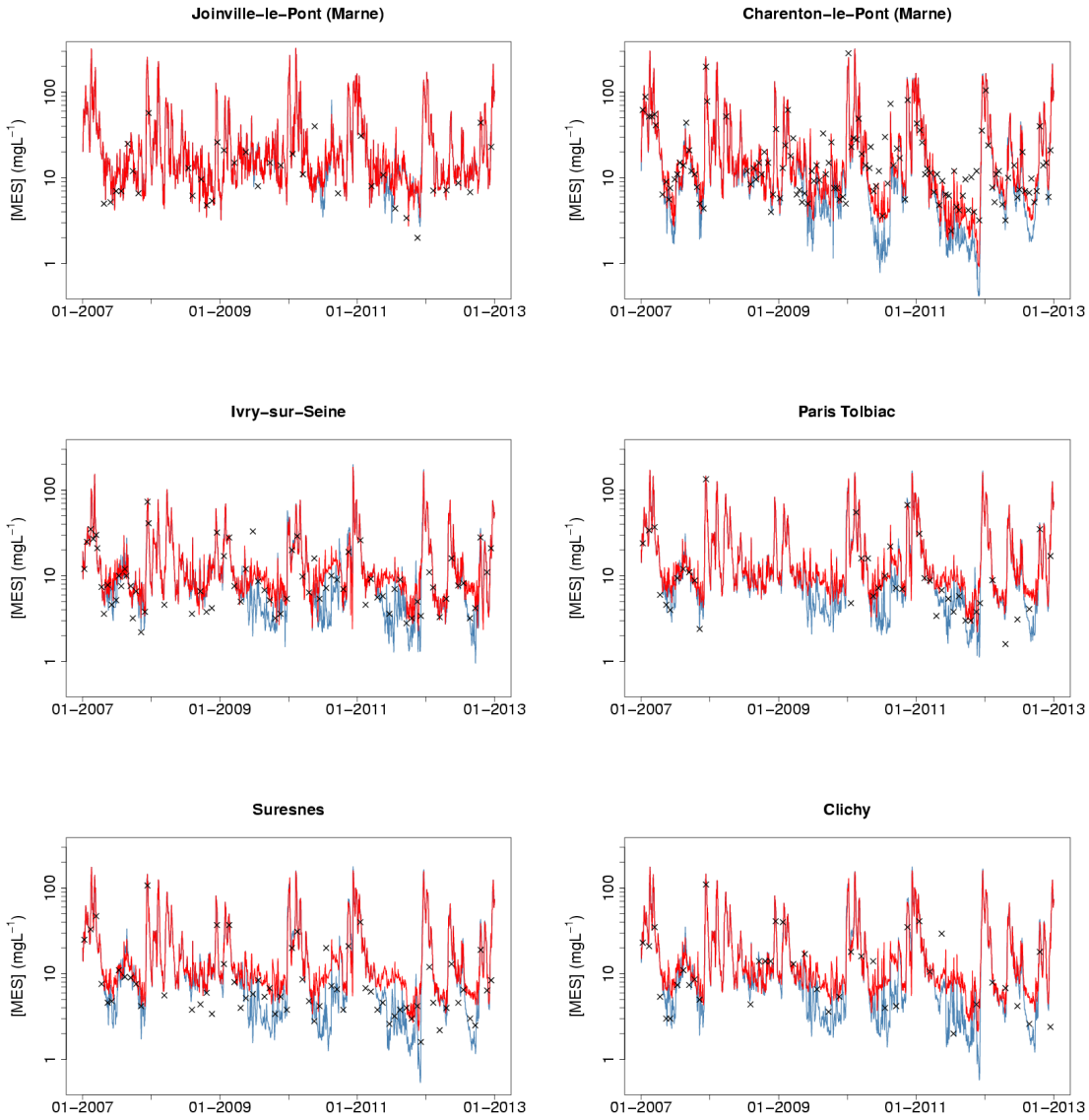


FIGURE D.3 – Chroniques de concentrations en MES totales observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

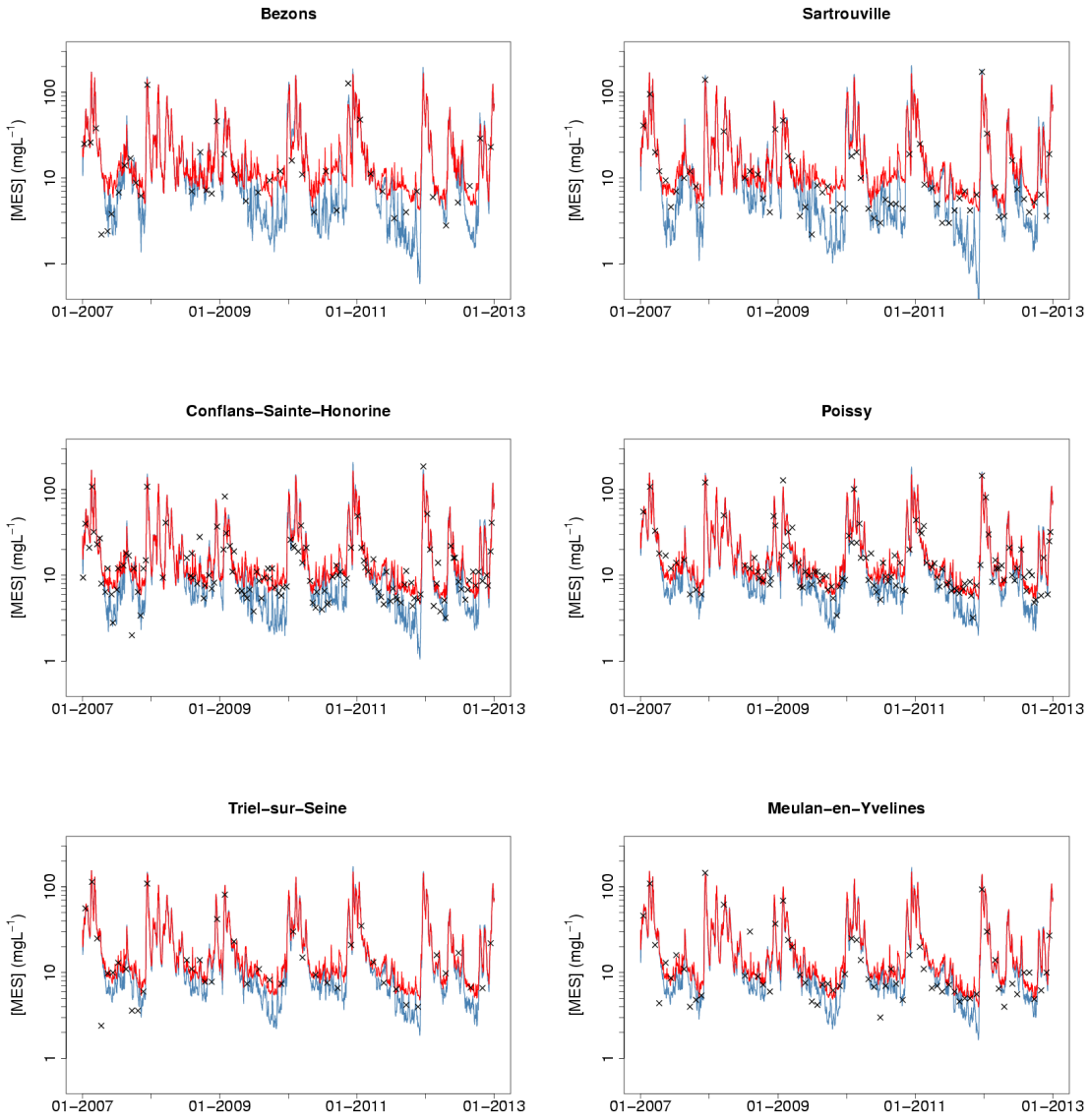


FIGURE D.4 – Chroniques de concentrations en MES totales observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

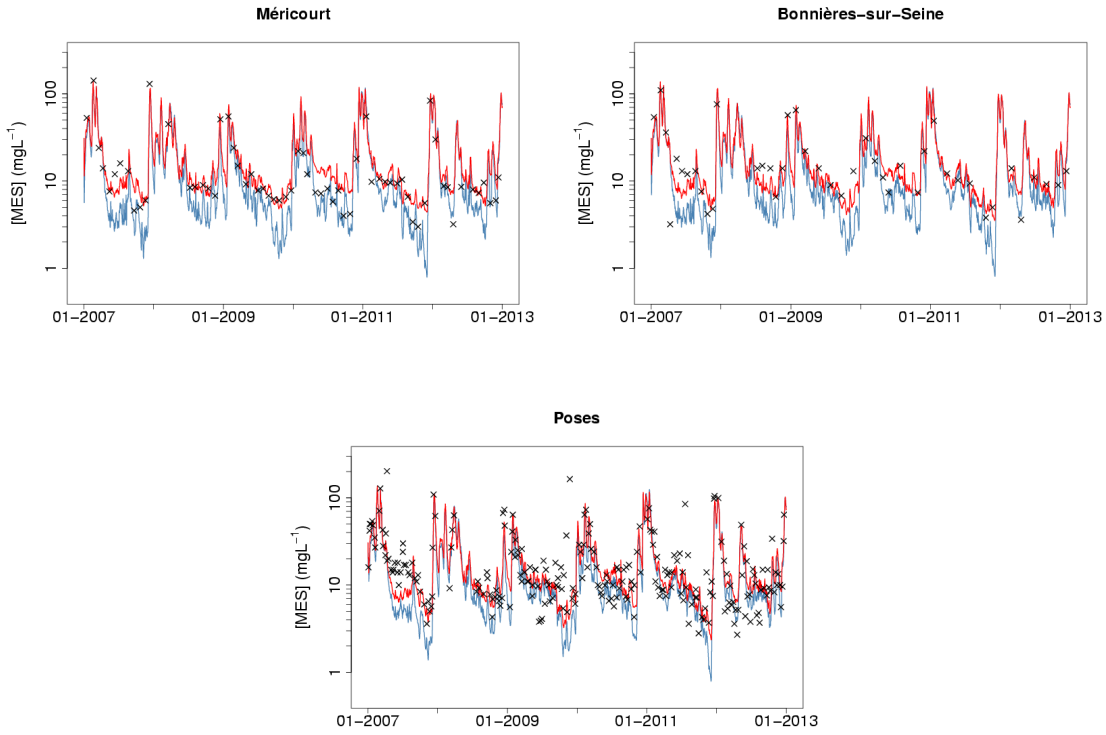


FIGURE D.5 – Chroniques de concentrations en MES totales observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.3 – Critères statistiques des concentrations en MES totales aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		simulation sans navigation (S_{no_navig})					simulation avec érosion calée ($S_{erosion}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	37	14.3	12.2	18.2	14.3	0.62	3.9	12.4	18.1	14.4	0.62	3.8	12.3
Charenton-le-Pont (Marne)	128	21.8	34.0	21.5	35.3	0.91	-0.3	14.5	22.8	34.7	0.91	1.0	14.3
Ivry-sur-Seine	76	11.9	11.6	12.2	11.3	0.89	0.2	5.3	13.1	9.9	0.92	1.2	4.8
Paris Tolbiac	42	16.2	23.5	17.7	23.3	0.95	1.5	7.9	18.6	21.6	0.95	2.4	7.6
Suresnes	66	11.3	15.7	15.8	21.2	0.92	4.5	10.3	17.1	19.7	0.93	5.8	9.5
Clichy	41	15.8	18.9	19.8	25.3	0.91	4.0	12.1	20.1	23.8	0.90	4.3	11.4
Bezons	42	18.3	26.5	20.5	26.1	0.90	2.2	11.9	21.7	23.9	0.90	3.4	12.2
Sartrouville	67	16.2	28.7	16.5	29.2	0.99	0.3	5.0	18.2	25.0	0.99	2.0	5.8
Conflans-Sainte-Honorine	133	15.8	22.0	15.2	21.7	0.94	-0.6	7.6	17.1	18.9	0.94	1.3	7.9
Poissy	119	19.5	24.6	18.2	25.9	0.97	-1.3	6.3	20.0	23.4	0.97	0.5	5.5
Triel-sur-Seine	43	19.9	25.3	19.9	27.8	0.98	0.0	6.4	21.7	26.3	0.98	1.8	5.8
Meulan-en-Yvelines	67	17.7	25.2	19.2	27.1	0.94	1.5	9.1	20.7	26.0	0.94	3.1	9.1
Méricourt	66	18.0	25.9	14.8	20.7	0.93	-3.2	10.3	19.1	20.8	0.96	1.1	8.6
Bonnières-sur-Seine	44	20.1	21.9	15.3	21.5	0.94	-4.7	8.7	19.5	22.0	0.96	-0.5	5.9
Poses	241	21.0	25.4	14.1	17.2	0.68	-6.8	20.0	17.2	16.7	0.69	-3.7	18.7
total	1212	17.9	24.5	16.8	24.9		-1.2	12.3	18.7	23.6		0.8	11.7

Basses eaux		observations		simulation sans navigation (S_{no_navig})					simulation avec érosion calée ($S_{erosion}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	20	9.2	7.9	11.8	4.8	0.01	2.6	9.5	11.6	5.2	0.07	2.4	9.4
Charenton-le-Pont (Marne)	70	9.4	6.0	5.4	3.6	0.24	-4.1	7.4	7.5	4.1	0.32	-1.9	6.4
Ivry-sur-Seine	37	6.2	5.1	5.2	2.6	-0.01	-1.1	5.9	8.0	2.6	0.23	1.8	5.5
Paris Tolbiac	19	4.9	2.0	4.6	1.8	0.29	-0.4	2.3	7.4	2.3	0.65	2.5	3.1
Suresnes	31	4.8	3.1	4.0	2.3	0.04	-0.7	3.9	7.6	2.2	0.21	2.9	4.5
Clichy	17	7.4	6.7	4.7	2.4	0.55	-2.7	6.4	7.8	2.6	0.28	0.4	6.5
Bezons	18	6.3	2.8	4.6	2.7	-0.04	-1.8	4.3	9.2	2.5	0.02	2.9	4.7
Sartrouville	39	5.4	2.2	3.9	2.1	-0.08	-1.5	3.5	8.2	2.2	0.19	2.8	4.0
Conflans-Sainte-Honorine	73	7.3	2.9	5.2	2.1	0.06	-2.2	4.1	8.9	2.1	0.22	1.6	3.6
Poissy	67	9.0	3.2	6.0	2.3	0.45	-3.0	4.2	9.3	2.3	0.47	0.3	2.9
Triel-sur-Seine	22	7.7	2.5	6.1	2.6	0.45	-1.5	3.1	9.2	2.6	0.44	1.5	3.1
Meulan-en-Yvelines	39	7.7	4.5	6.4	2.4	0.13	-1.3	4.9	8.8	2.4	0.19	1.1	4.8
Méricourt	37	7.4	2.6	4.4	2.1	0.43	-3.0	4.0	8.5	2.6	0.36	1.0	3.1
Bonnières-sur-Seine	23	9.4	3.9	4.8	2.6	0.39	-4.6	5.9	8.4	3.1	0.38	-1.0	4.1
Poses	130	11.9	15.9	6.0	2.6	-0.02	-5.9	17.2	8.6	2.9	-0.03	-3.3	16.5
total	642	8.4	8.1	5.5	3.0		-2.9	9.0	8.6	3.2		0.1	8.6

Hautes eaux		observations		simulation sans navigation (S_{no_navig})					simulation avec érosion calée ($S_{erosion}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}	$\overline{MES}$ mg·L^{-1}	σ mg·L^{-1}	ρ	bias mg·L^{-1}	RMSE mg·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	17	20.7	13.6	26.3	17.7	0.62	5.5	15.2	26.3	17.7	0.62	5.5	15.2
Charenton-le-Pont (Marne)	58	37.1	45.9	41.4	45.2	0.91	4.2	20.1	41.6	44.9	0.91	4.5	20.1
Ivry-sur-Seine	39	17.5	13.3	19.0	12.3	0.94	1.5	4.7	18.1	11.7	0.96	0.6	3.9
Paris Tolbiac	23	25.9	28.6	29.0	27.0	0.94	3.1	10.5	28.2	25.9	0.94	2.3	10.0
Suresnes	35	17.3	19.7	26.5	24.8	0.92	9.2	13.7	25.7	24.1	0.93	8.4	12.4
Clichy	24	22.0	22.3	31.0	28.5	0.92	9.0	14.9	29.2	28.0	0.91	7.2	13.9
Bezons	24	27.7	32.3	33.0	29.3	0.89	5.3	15.5	31.5	28.2	0.88	3.7	15.8
Sartrouville	28	31.9	39.8	34.8	38.9	0.99	2.9	6.6	32.7	34.1	0.99	0.7	7.6
Conflans-Sainte-Honorine	60	26.2	29.5	27.5	27.8	0.94	1.3	10.3	27.2	24.6	0.93	1.0	11.2
Poissy	52	33.3	32.5	34.1	33.1	0.97	0.9	8.3	34.1	30.2	0.97	0.8	7.7
Triel-sur-Seine	21	33.4	31.5	35.1	34.3	0.97	1.8	8.7	35.5	32.9	0.97	2.1	7.7
Meulan-en-Yvelines	28	32.1	34.3	37.6	34.8	0.94	5.5	12.9	38.0	33.7	0.94	5.9	13.0
Méricourt	29	32.0	34.7	28.6	25.6	0.92	-3.3	15.1	33.1	25.4	0.96	1.1	12.6
Bonnières-sur-Seine	21	32.3	27.1	27.4	26.8	0.93	-4.8	11.1	32.3	27.0	0.96	0.0	7.4
Poses	111	31.7	30.0	23.8	21.5	0.70	-7.9	22.8	27.4	20.2	0.73	-4.3	21.0
total	570	29.0	31.3	29.8	30.0		0.8	15.3	30.5	28.8		1.5	14.5

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{MES}$: concentration moyenne en MES totales ;
σ : écart-type des concentrations en MES totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.4 Variabilité des concentrations en MES totales

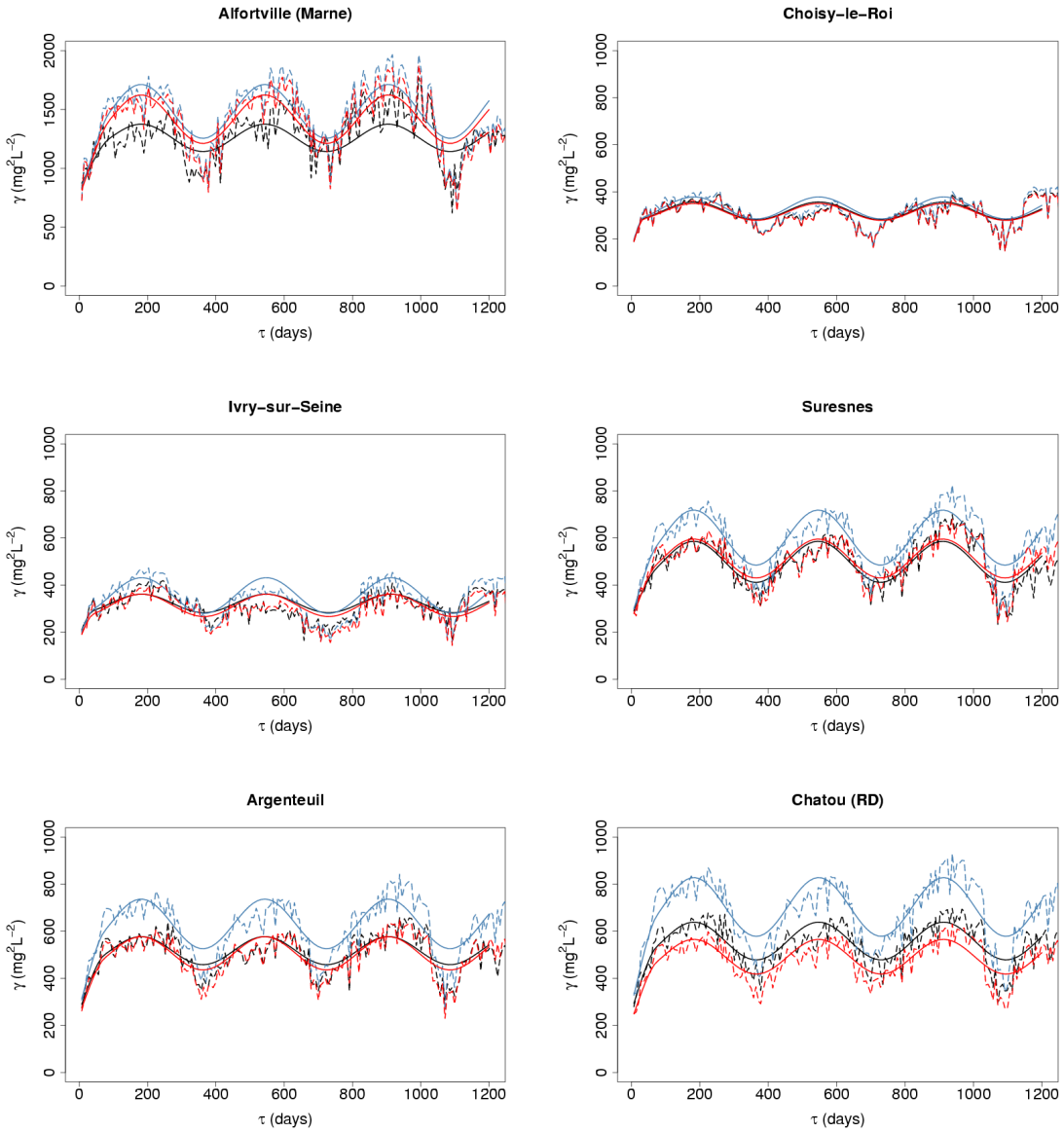


FIGURE D.6 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en MES totales (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre l'amont du domaine simulé et Chatou

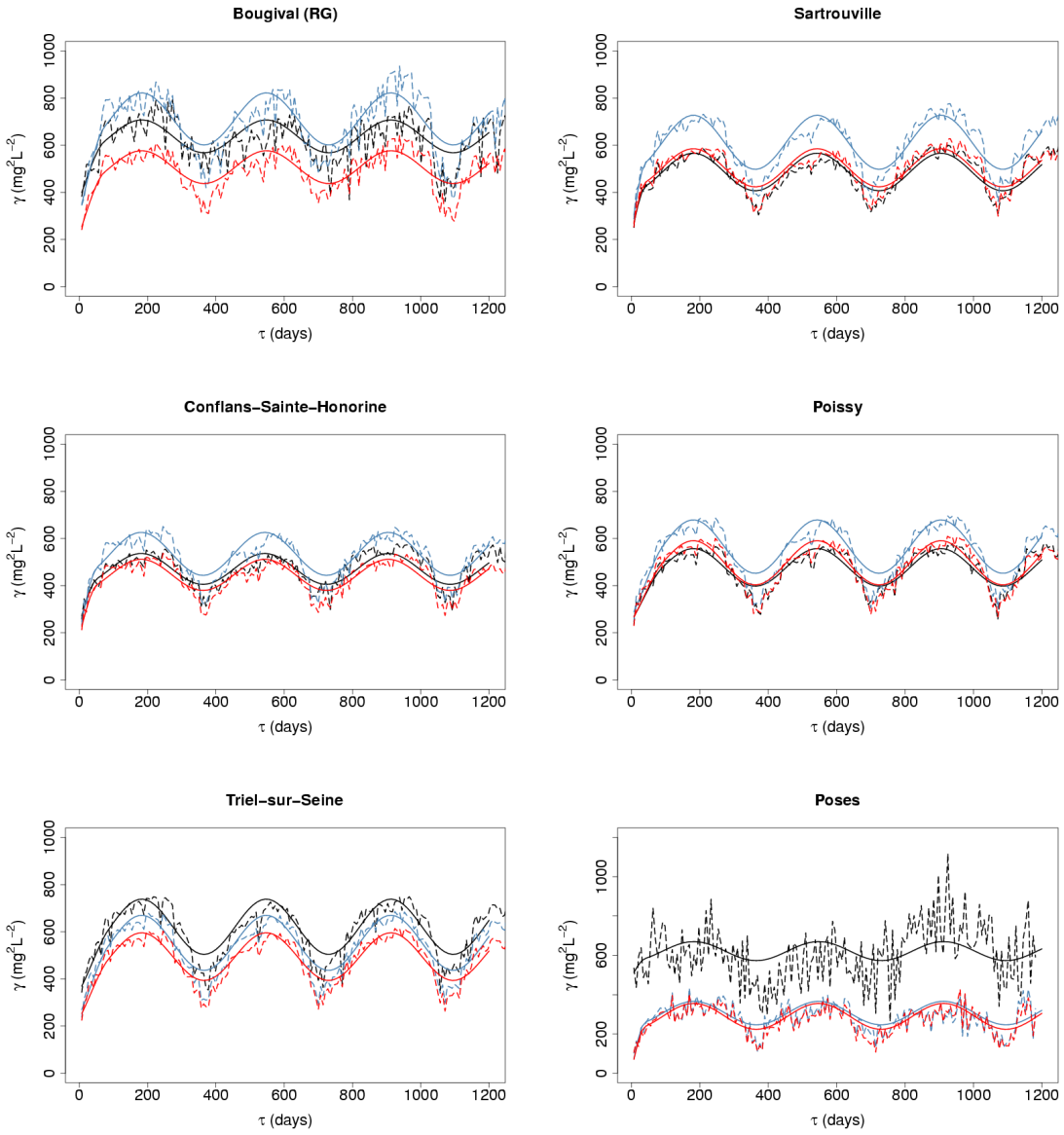


FIGURE D.7 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en MES totales (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre Bougival et Poses

TABLE D.4 – Critères d'ajustement de modèles variographiques aux variogrammes simples et croisés des concentrations mesurées et simulées en MES totales

Sans navigation (S_{no_navig})

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ $(mg{\cdot}L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	1259	0.66	0.93	0.92	89	0.24	1.55	1.00	362	0.09	1.96	1.00
Choisy-le-Roi	319	0.48	1.03	0.99	36	0.41	0.99	0.99	365	0.12	1.23	1.00
Ivry-sur-Seine	322	0.57	0.96	0.94	42	0.30	1.05	0.99	365	0.12	1.92	1.00
Suresnes	499	0.56	0.96	0.87	74	0.26	1.65	0.98	364	0.18	1.34	0.99
Argenteuil	518	0.51	1.07	0.83	75	0.38	1.26	0.95	362	0.12	1.75	1.00
Chatou (RD)	558	0.47	1.09	0.84	75	0.39	1.36	0.97	365	0.14	1.56	1.00
Bougival (RG)	637	0.58	0.83	0.77	74	0.31	1.49	1.00	365	0.11	1.58	0.98
Sartrouville	486	0.46	1.07	0.89	41	0.38	1.41	1.00	362	0.16	1.44	1.00
Conflans-Sainte-Honorine	471	0.51	0.83	0.87	52	0.35	1.47	0.98	362	0.14	1.39	1.00
Poissy	477	0.53	1.06	0.93	92	0.31	1.26	0.98	362	0.17	1.42	1.00
Triel-sur-Seine	621	0.56	0.70	0.91	86	0.25	1.24	0.99	365	0.19	1.00	1.00
Poses	622	0.78	0.02	1.00	40	0.14	2.66	1.00	365	0.07	1.30	1.00

Érosion ajustée ($S_{erosion}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ $(mg{\cdot}L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	1259	0.66	0.91	0.92	89	0.24	1.46	1.00	362	0.09	1.77	1.00
Choisy-le-Roi	319	0.48	1.00	0.99	36	0.41	0.98	1.00	365	0.12	0.95	1.00
Ivry-sur-Seine	322	0.57	0.90	0.95	42	0.30	1.03	1.00	365	0.12	1.21	1.00
Suresnes	499	0.56	0.91	0.88	74	0.26	1.34	1.00	364	0.18	0.95	0.99
Argenteuil	518	0.51	0.94	0.85	75	0.38	0.96	0.98	362	0.12	1.18	1.00
Chatou (RD)	558	0.47	0.84	0.86	75	0.39	0.92	0.99	365	0.14	0.92	1.00
Bougival (RG)	637	0.58	0.60	0.79	74	0.31	1.09	1.00	365	0.11	1.00	1.00
Sartrouville	486	0.46	0.97	0.89	41	0.38	1.12	1.00	362	0.16	1.02	1.00
Conflans-Sainte-Honorine	471	0.51	0.79	0.86	52	0.35	1.14	0.99	362	0.14	1.01	1.00
Poissy	477	0.53	0.99	0.92	92	0.31	1.06	0.98	362	0.17	1.18	1.00
Triel-sur-Seine	621	0.56	0.66	0.91	86	0.25	1.04	0.99	365	0.19	0.86	1.00
Poses	622	0.78	0.03	0.93	40	0.14	2.51	1.00	365	0.07	1.36	1.00

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

D.5 Concentrations en PRD aux stations de mesure SIAAP

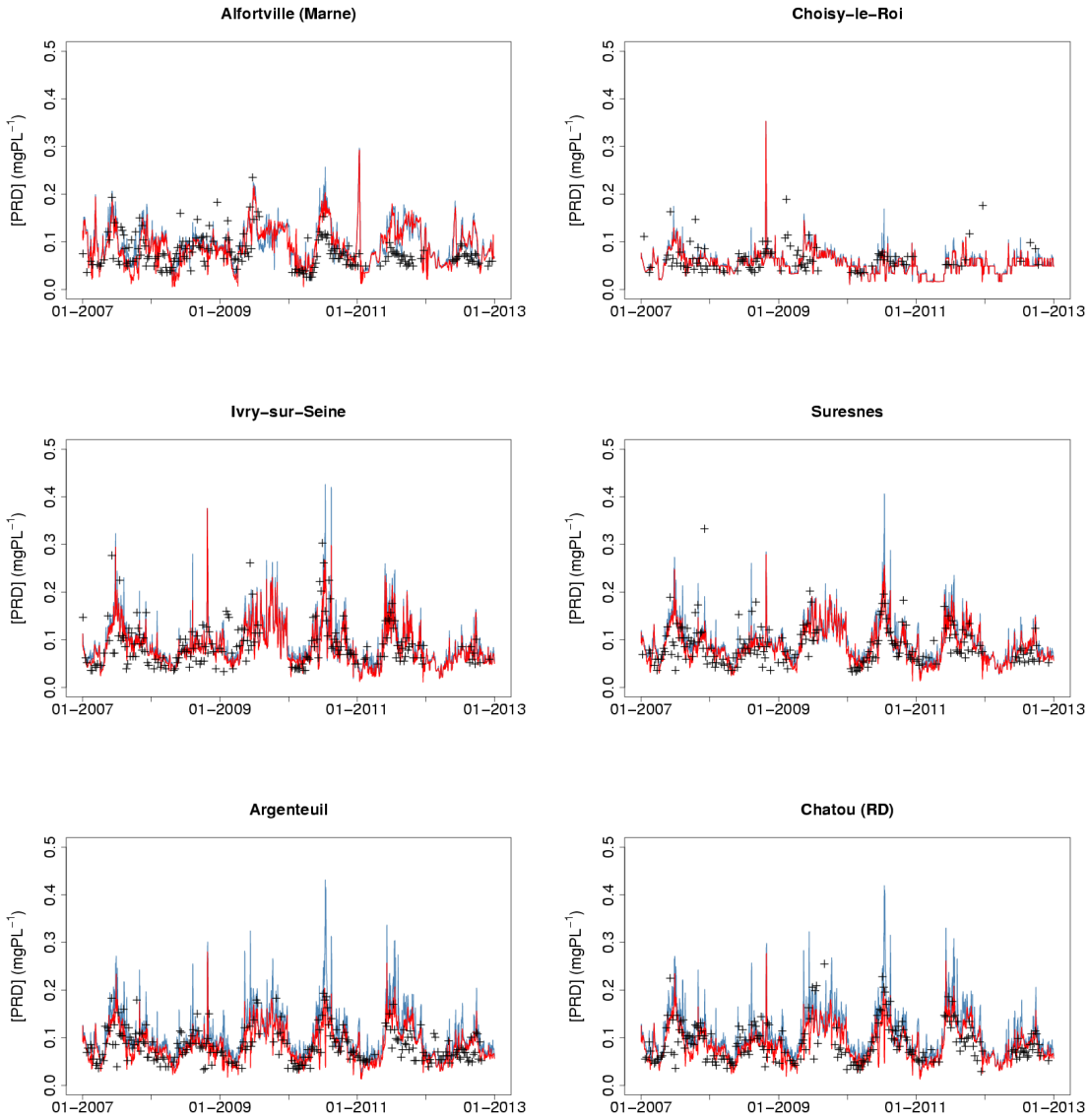


FIGURE D.8 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

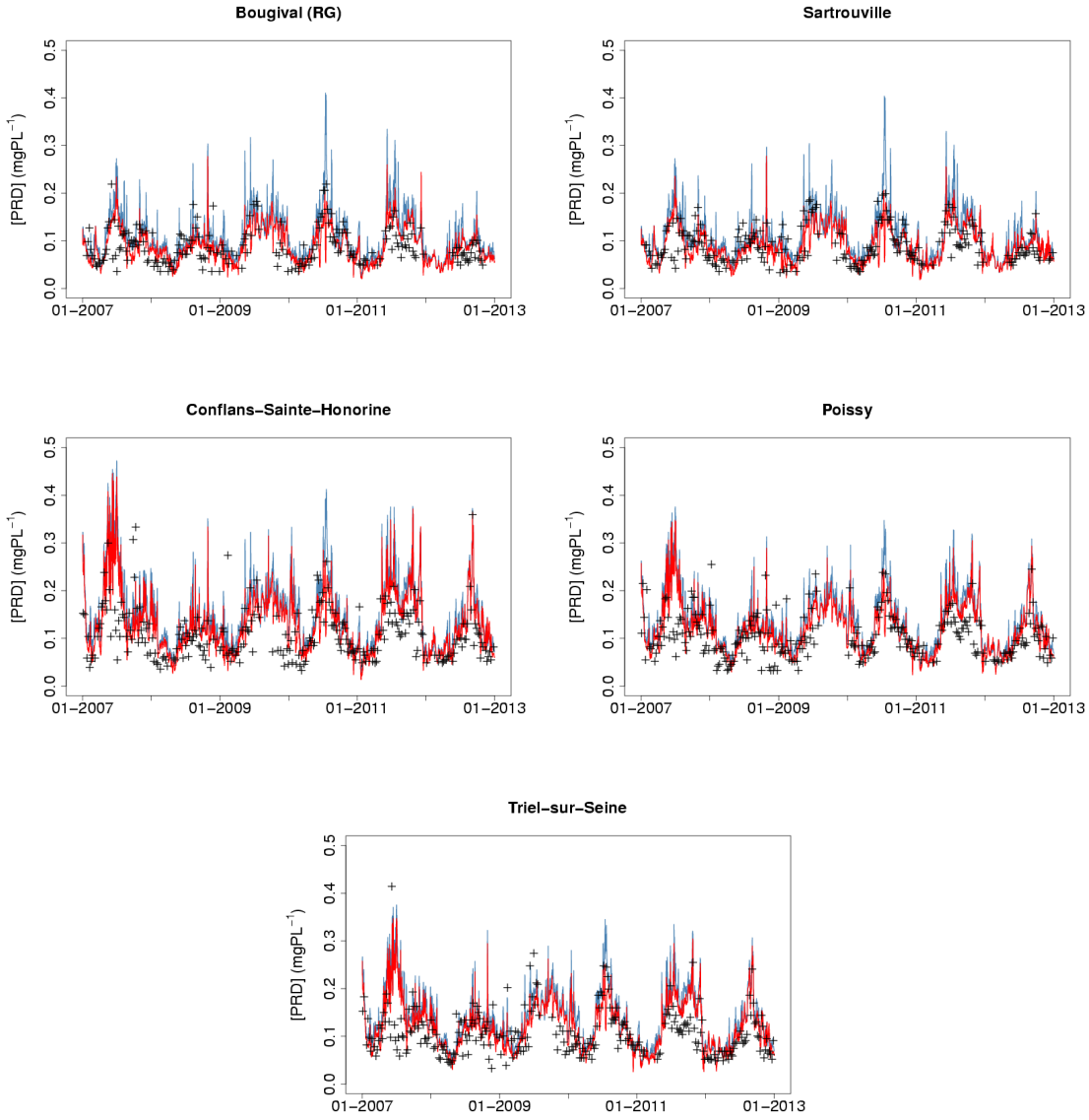


FIGURE D.9 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.5 – Critères statistiques des concentrations en PRD simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		simulation sans adsorption (S_{no_ads})					simulation avec adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Alfortville (Marne)	198	0.077	0.033	0.098	0.043	0.42	0.021	0.047	0.092	0.043	0.35	0.015	0.046
Choisy-le-Roi	107	0.065	0.029	0.065	0.022	0.04	0.000	0.035	0.062	0.020	0.06	-0.003	0.034
Ivry-sur-Seine	186	0.091	0.048	0.098	0.039	0.58	0.007	0.041	0.089	0.035	0.58	-0.002	0.040
Suresnes	194	0.088	0.041	0.104	0.040	0.62	0.015	0.039	0.095	0.037	0.59	0.006	0.036
Argenteuil	229	0.084	0.035	0.109	0.047	0.64	0.025	0.044	0.089	0.036	0.60	0.005	0.032
Chatou (RD)	213	0.091	0.042	0.115	0.048	0.64	0.024	0.046	0.093	0.037	0.58	0.002	0.036
Bougival (RG)	209	0.089	0.038	0.119	0.050	0.64	0.029	0.048	0.096	0.036	0.52	0.007	0.037
Sartrouville	221	0.092	0.037	0.116	0.046	0.68	0.023	0.042	0.096	0.036	0.59	0.003	0.034
Conflans-Sainte-Honorine	252	0.112	0.061	0.155	0.065	0.65	0.044	0.069	0.134	0.058	0.62	0.022	0.057
Poissy	256	0.104	0.045	0.137	0.053	0.66	0.033	0.053	0.120	0.048	0.62	0.016	0.043
Triel-sur-Seine	262	0.108	0.049	0.141	0.056	0.67	0.034	0.055	0.124	0.050	0.62	0.017	0.046
total	2327	0.093	0.044	0.119	0.050		0.025	0.049	0.102	0.043		0.009	0.042

Basses eaux		observations		simulation sans adsorption (S_{no_ads})					simulation avec adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Alfortville (Marne)	109	0.084	0.035	0.114	0.040	0.50	0.030	0.048	0.110	0.036	0.41	0.026	0.047
Choisy-le-Roi	61	0.067	0.025	0.069	0.021	0.00	0.002	0.032	0.065	0.019	0.06	-0.001	0.030
Ivry-sur-Seine	105	0.109	0.052	0.113	0.039	0.55	0.004	0.045	0.104	0.035	0.56	-0.005	0.044
Suresnes	104	0.103	0.038	0.121	0.039	0.55	0.019	0.041	0.113	0.035	0.54	0.010	0.036
Argenteuil	121	0.097	0.036	0.129	0.046	0.61	0.032	0.049	0.106	0.034	0.55	0.009	0.034
Chatou (RD)	116	0.108	0.044	0.135	0.045	0.57	0.027	0.049	0.111	0.031	0.51	0.004	0.039
Bougival (RG)	112	0.104	0.040	0.139	0.048	0.60	0.035	0.053	0.115	0.031	0.43	0.011	0.040
Sartrouville	122	0.107	0.037	0.135	0.045	0.59	0.029	0.048	0.114	0.033	0.43	0.007	0.038
Conflans-Sainte-Honorine	132	0.133	0.065	0.183	0.064	0.65	0.051	0.074	0.163	0.055	0.62	0.030	0.061
Poissy	122	0.121	0.045	0.165	0.053	0.62	0.044	0.062	0.146	0.045	0.53	0.026	0.051
Triel-sur-Seine	130	0.127	0.055	0.171	0.055	0.62	0.044	0.065	0.152	0.047	0.54	0.026	0.056
total	1234	0.108	0.045	0.139	0.049		0.031	0.054	0.122	0.041		0.014	0.045

Hautes eaux		observations		simulation sans adsorption (S_{no_ads})					simulation avec adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Alfortville (Marne)	89	0.068	0.029	0.079	0.037	0.14	0.011	0.045	0.068	0.038	0.07	0.001	0.046
Choisy-le-Roi	46	0.063	0.033	0.061	0.022	0.06	-0.003	0.039	0.058	0.022	0.05	-0.005	0.039
Ivry-sur-Seine	81	0.068	0.031	0.079	0.029	0.33	0.011	0.037	0.071	0.027	0.27	0.003	0.035
Suresnes	90	0.072	0.038	0.084	0.031	0.54	0.012	0.036	0.074	0.027	0.44	0.002	0.036
Argenteuil	108	0.069	0.026	0.087	0.038	0.47	0.018	0.039	0.070	0.028	0.41	0.001	0.030
Chatou (RD)	97	0.072	0.029	0.092	0.041	0.54	0.020	0.041	0.072	0.031	0.38	0.000	0.033
Bougival (RG)	97	0.072	0.026	0.095	0.040	0.50	0.022	0.042	0.075	0.030	0.33	0.003	0.032
Sartrouville	99	0.075	0.029	0.091	0.034	0.62	0.016	0.032	0.073	0.026	0.55	-0.001	0.026
Conflans-Sainte-Honorine	120	0.088	0.046	0.124	0.050	0.44	0.036	0.062	0.103	0.045	0.39	0.014	0.052
Poissy	134	0.089	0.041	0.112	0.040	0.58	0.022	0.043	0.095	0.035	0.57	0.006	0.036
Triel-sur-Seine	132	0.088	0.032	0.112	0.041	0.55	0.024	0.043	0.097	0.035	0.51	0.008	0.035
total	1093	0.077	0.034	0.096	0.034		0.019	0.043	0.081	0.030		0.004	0.037

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{PRD}$: concentration moyenne en PRD totales ;
σ : écart-type des concentrations en PRD totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.6 Concentrations en PRD aux stations de mesure RCS

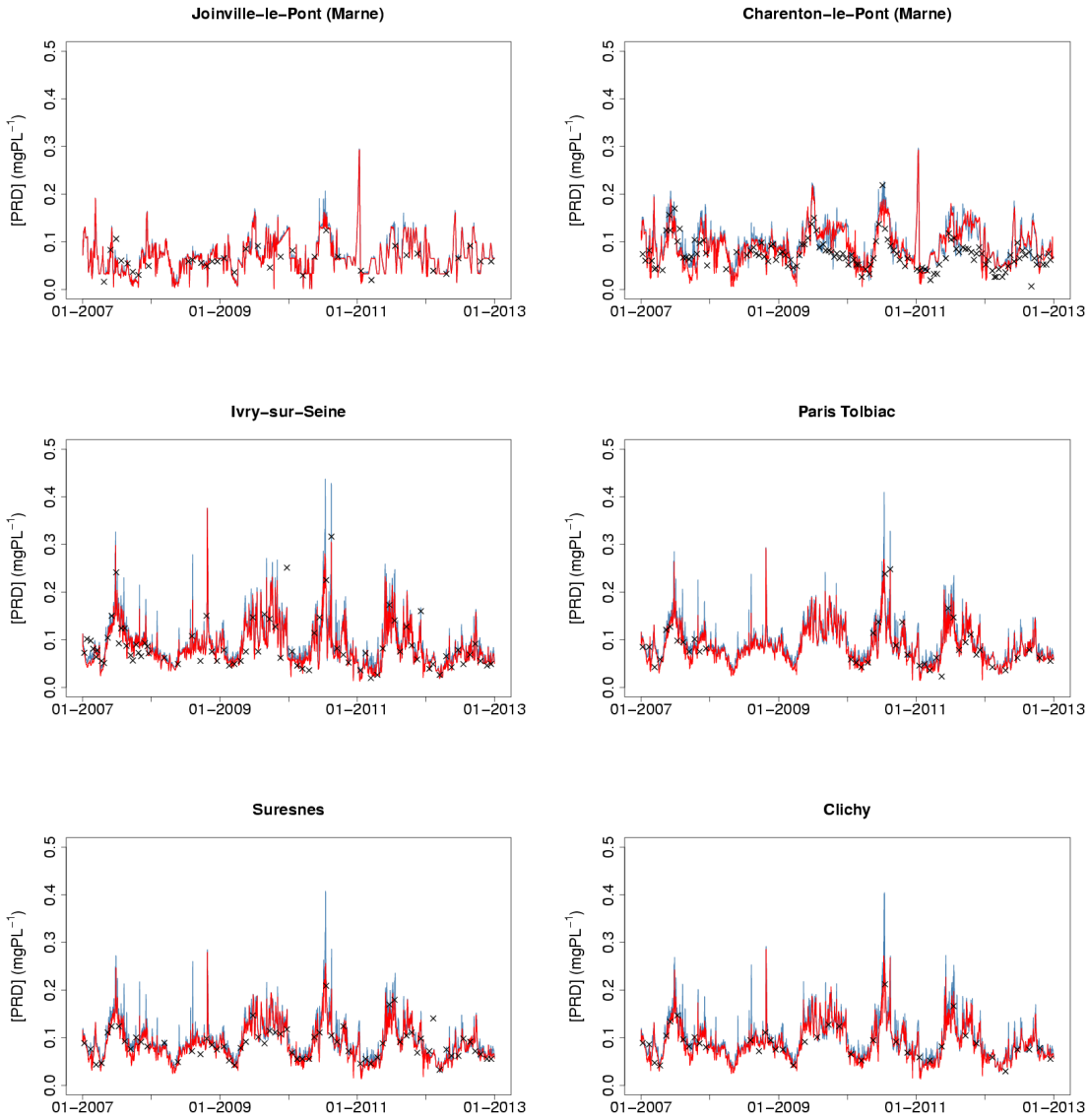


FIGURE D.10 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

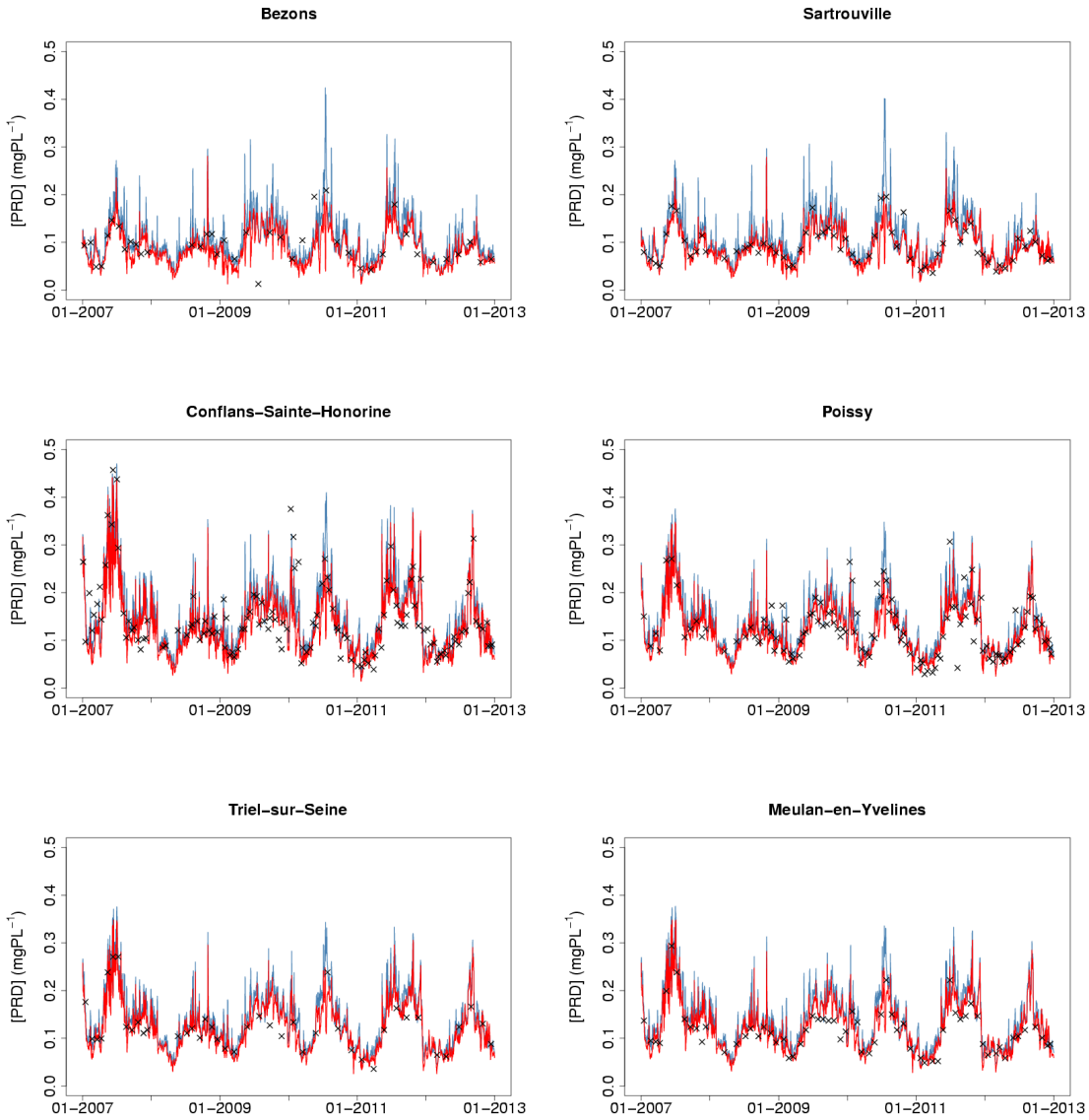


FIGURE D.11 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

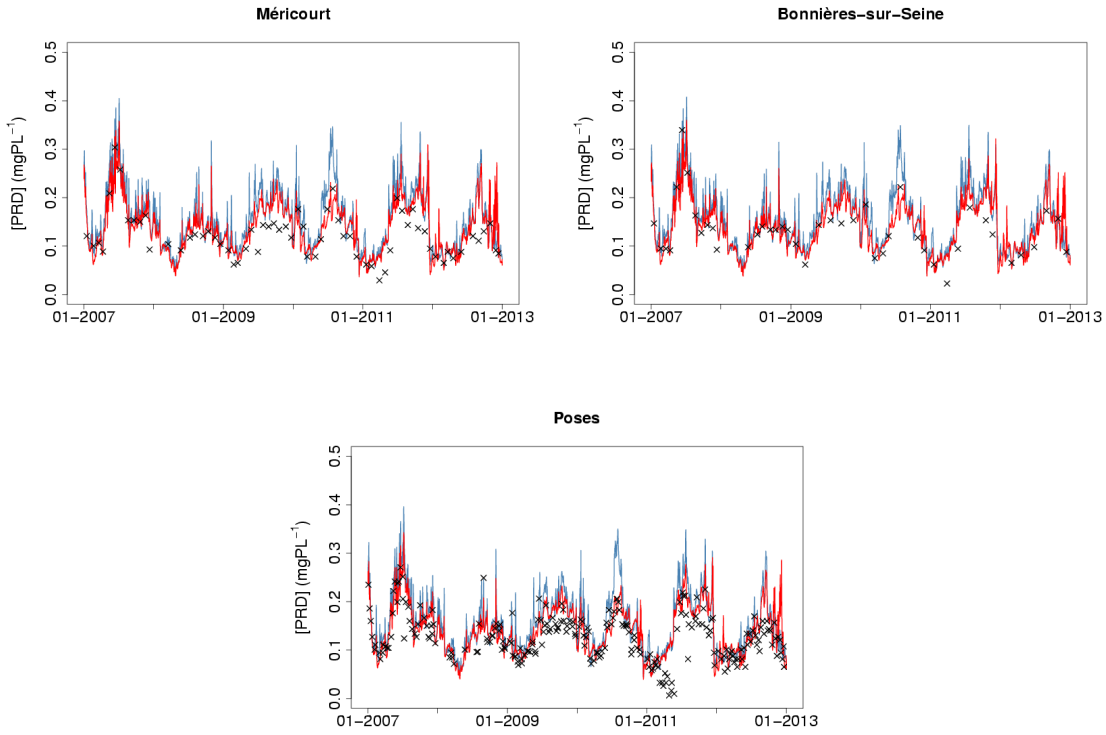


FIGURE D.12 – Chroniques de concentrations en PRD observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.6 – Critères statistiques des concentrations en PRD simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		simulation sans adsorption (S_{no_ads})					simulation sans adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	37	0.061	0.024	0.070	0.032	0.69	0.010	0.025	0.064	0.028	0.66	0.003	0.022
Charenton-le-Pont (Marne)	129	0.074	0.031	0.114	0.045	0.69	0.040	0.051	0.097	0.041	0.65	0.023	0.039
Ivry-sur-Seine	78	0.089	0.053	0.107	0.050	0.82	0.018	0.036	0.095	0.046	0.82	0.006	0.031
Paris Tolbiac	42	0.087	0.048	0.114	0.050	0.90	0.027	0.035	0.100	0.044	0.88	0.012	0.026
Suresnes	67	0.087	0.033	0.119	0.046	0.87	0.031	0.039	0.099	0.039	0.88	0.012	0.022
Clichy	42	0.088	0.034	0.119	0.046	0.91	0.031	0.037	0.099	0.036	0.92	0.011	0.018
Bezons	42	0.094	0.039	0.138	0.065	0.69	0.044	0.065	0.109	0.047	0.71	0.014	0.037
Sartrouville	67	0.094	0.038	0.137	0.052	0.89	0.042	0.049	0.103	0.041	0.91	0.009	0.019
Conflans-Sainte-Honorine	134	0.146	0.077	0.216	0.089	0.72	0.070	0.094	0.159	0.070	0.79	0.013	0.050
Poissy	120	0.123	0.057	0.187	0.075	0.80	0.063	0.078	0.138	0.058	0.83	0.015	0.037
Triel	44	0.125	0.051	0.185	0.071	0.81	0.060	0.074	0.136	0.054	0.87	0.011	0.029
Meulan-en-Yvelines	67	0.116	0.046	0.193	0.073	0.81	0.076	0.089	0.135	0.054	0.87	0.019	0.032
Méricourt	67	0.122	0.048	0.219	0.083	0.80	0.097	0.110	0.154	0.062	0.90	0.032	0.043
Bonnières-sur-Seine	45	0.131	0.055	0.221	0.088	0.77	0.090	0.107	0.159	0.068	0.89	0.028	0.042
Poses	239	0.128	0.047	0.232	0.096	0.73	0.104	0.126	0.163	0.063	0.84	0.035	0.049
total	1220	0.110	0.050	0.173	0.072		0.063	0.085	0.129	0.054		0.019	0.039

Basses eaux		observations		simulation sans adsorption (S_{no_ads})					simulation sans adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	20	0.066	0.026	0.077	0.038	0.73	0.010	0.028	0.068	0.033	0.70	0.002	0.024
Charenton-le-Pont (Marne)	69	0.086	0.034	0.134	0.044	0.72	0.048	0.057	0.114	0.040	0.68	0.028	0.041
Ivry-sur-Seine	38	0.110	0.053	0.127	0.040	0.77	0.017	0.038	0.112	0.036	0.75	0.002	0.035
Paris Tolbiac	19	0.104	0.048	0.135	0.041	0.86	0.031	0.040	0.116	0.036	0.82	0.011	0.030
Suresnes	31	0.106	0.032	0.145	0.045	0.93	0.039	0.044	0.121	0.037	0.93	0.015	0.020
Clichy	18	0.107	0.037	0.142	0.054	0.92	0.036	0.043	0.117	0.039	0.93	0.010	0.017
Bezons	18	0.113	0.046	0.170	0.081	0.62	0.057	0.085	0.131	0.056	0.64	0.018	0.048
Sartrouville	39	0.113	0.037	0.161	0.050	0.87	0.048	0.054	0.121	0.040	0.91	0.007	0.018
Conflans-Sainte-Honorine	73	0.169	0.079	0.267	0.081	0.75	0.099	0.114	0.193	0.066	0.80	0.024	0.053
Poissy	67	0.144	0.055	0.228	0.068	0.77	0.084	0.095	0.165	0.054	0.81	0.021	0.040
Triel	22	0.150	0.054	0.232	0.063	0.72	0.082	0.093	0.168	0.049	0.83	0.018	0.035
Meulan-en-Yvelines	38	0.134	0.049	0.233	0.067	0.75	0.099	0.108	0.161	0.051	0.84	0.027	0.039
Méricourt	37	0.141	0.049	0.268	0.075	0.76	0.126	0.136	0.186	0.059	0.90	0.045	0.052
Bonnières-sur-Seine	23	0.154	0.057	0.274	0.086	0.73	0.120	0.134	0.195	0.068	0.90	0.041	0.051
Poses	130	0.145	0.048	0.283	0.096	0.63	0.138	0.157	0.193	0.061	0.78	0.047	0.061
total	642	0.129	0.051	0.212	0.070		0.083	0.106	0.156	0.052		0.026	0.045

Hautes eaux		observations		simulation sans adsorption (S_{no_ads})					simulation sans adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}	$\overline{PRD}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	17	0.054	0.017	0.062	0.019	0.46	0.009	0.021	0.058	0.019	0.47	0.005	0.019
Charenton-le-Pont (Marne)	60	0.059	0.019	0.090	0.031	0.32	0.031	0.044	0.077	0.031	0.28	0.018	0.037
Ivry-sur-Seine	40	0.069	0.046	0.087	0.052	0.84	0.018	0.033	0.079	0.049	0.86	0.010	0.027
Paris Tolbiac	23	0.073	0.043	0.097	0.049	0.93	0.024	0.030	0.086	0.046	0.93	0.014	0.022
Suresnes	36	0.071	0.024	0.095	0.031	0.63	0.025	0.035	0.080	0.029	0.67	0.009	0.024
Clichy	24	0.073	0.023	0.100	0.028	0.81	0.027	0.032	0.085	0.025	0.83	0.011	0.018
Bezons	24	0.080	0.024	0.114	0.034	0.62	0.034	0.043	0.092	0.028	0.69	0.012	0.024
Sartrouville	28	0.067	0.017	0.102	0.029	0.67	0.035	0.041	0.078	0.025	0.73	0.011	0.020
Conflans-Sainte-Honorine	61	0.119	0.066	0.153	0.050	0.64	0.034	0.062	0.118	0.050	0.73	-0.001	0.045
Poissy	53	0.097	0.046	0.133	0.043	0.74	0.036	0.048	0.104	0.043	0.75	0.007	0.033
Triel	22	0.098	0.030	0.135	0.038	0.76	0.037	0.044	0.103	0.037	0.83	0.005	0.021
Meulan-en-Yvelines	29	0.092	0.027	0.138	0.036	0.81	0.046	0.050	0.101	0.035	0.85	0.009	0.020
Méricourt	30	0.097	0.031	0.156	0.039	0.71	0.059	0.065	0.113	0.037	0.78	0.016	0.028
Bonnières-sur-Seine	22	0.106	0.039	0.163	0.042	0.70	0.057	0.065	0.120	0.040	0.78	0.014	0.029
Poses	109	0.106	0.036	0.170	0.048	0.81	0.064	0.070	0.126	0.043	0.87	0.020	0.029
total	578	0.088	0.038	0.128	0.042		0.039	0.052	0.100	0.038		0.011	0.030

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{PRD}$: concentration moyenne en PRD totales ;
σ : écart-type des concentrations en PRD totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.7 Variabilité des concentrations en PRD

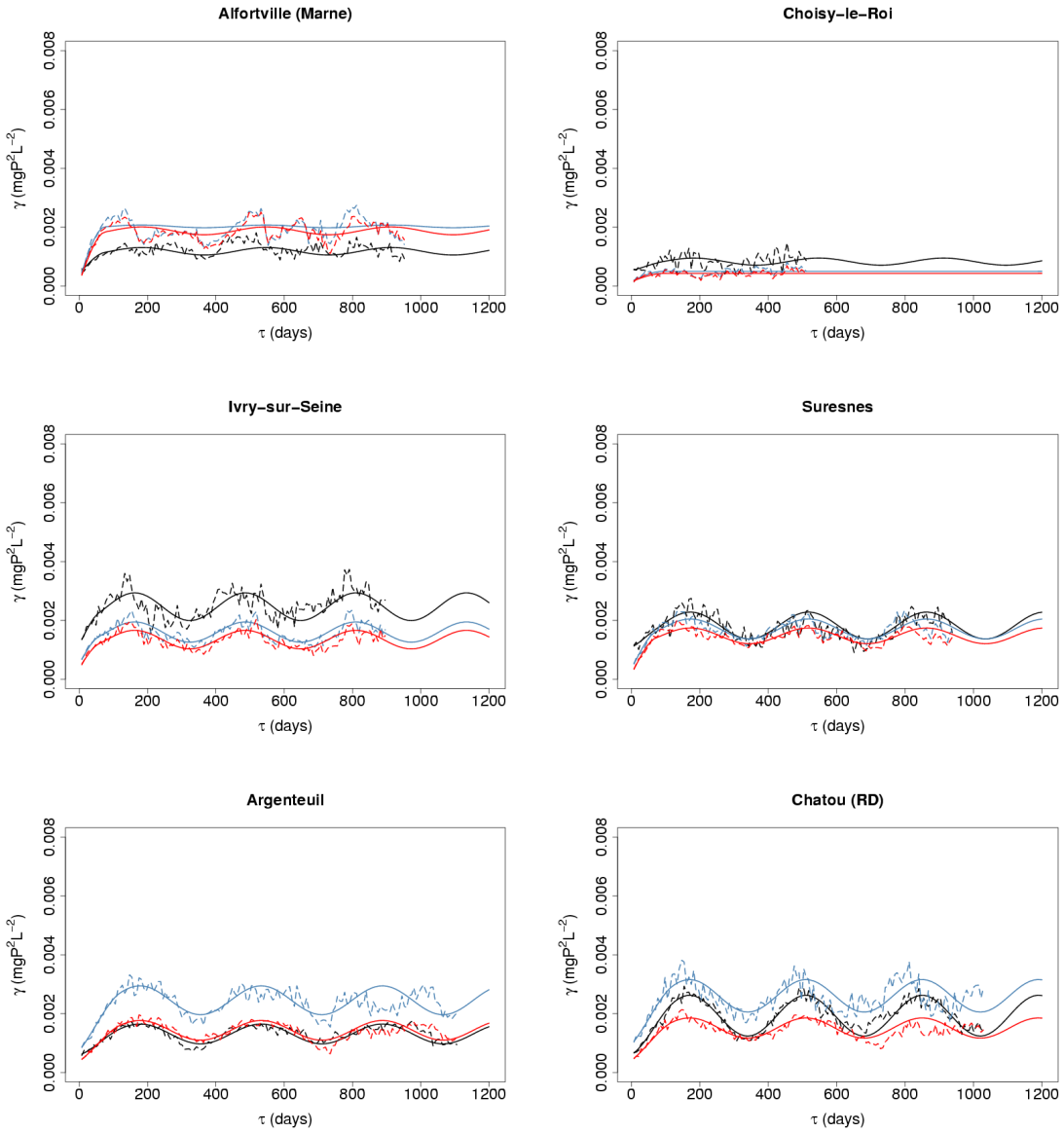


FIGURE D.13 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en PRD (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre l'amont du domaine simulé et Chatou

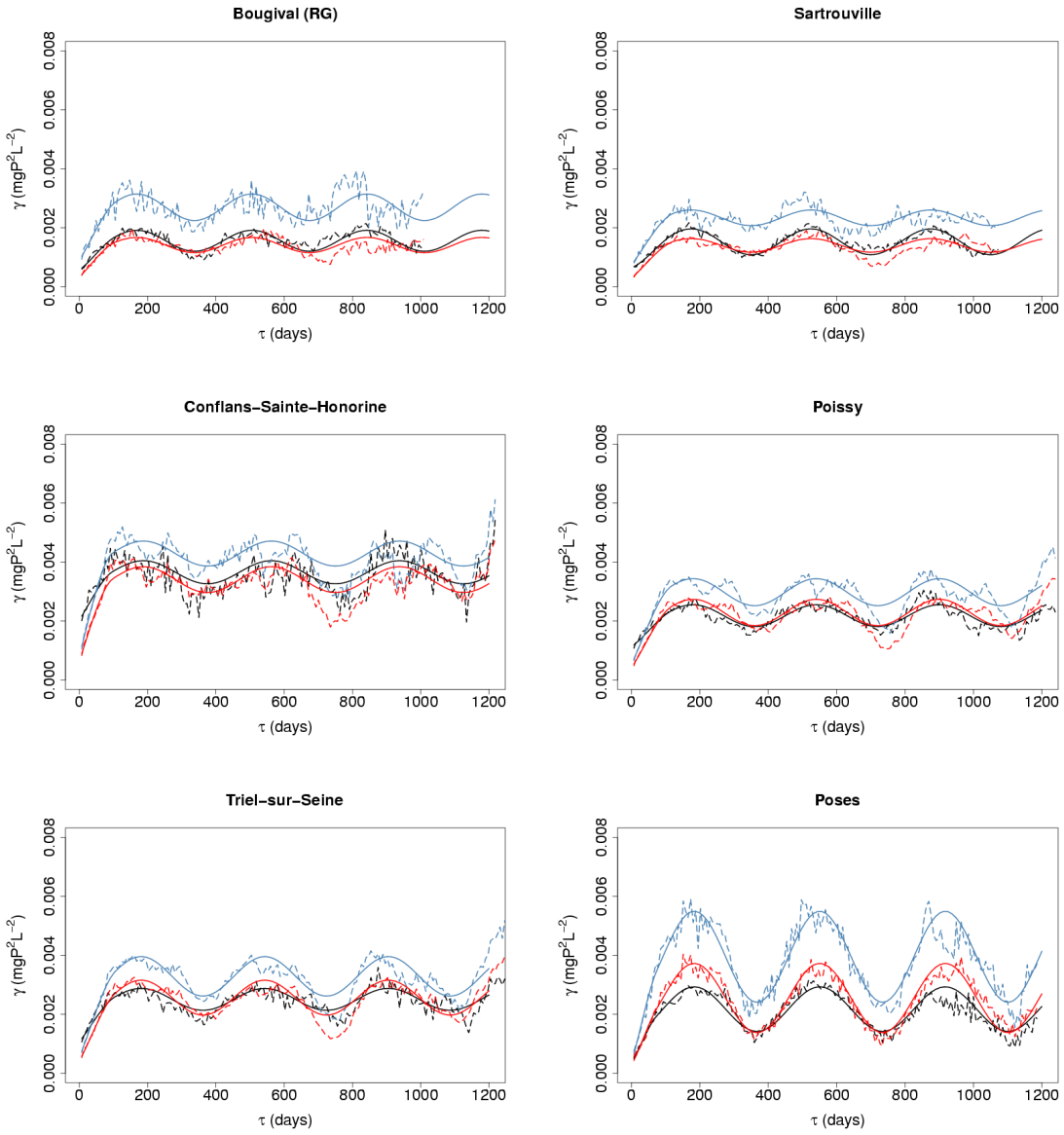


FIGURE D.14 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en PRD (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre Bougival et Poses

TABLE D.7 – Critères d'ajustement de modèles variographiques aux variogrammes simples et croisés des concentrations mesurées et simulées en PRD totales

Sans adsorption (S_{no_ads})

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgP·L^{-1})^2	Effet de pépite $\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante sphérique portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante périodique période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	1.18	0.37	0.50	0.11	75	0.52	2.85	0.69	365	0.11	0.36	0.61
Choisy-le-Roi	0.83	0.64	0.30	0.13	94	0.22	1.90	-0.07	365	0.15	0.00	0.61
Ivry-sur-Seine	2.47	0.49	0.45	0.06	56	0.32	0.90	0.96	324	0.19	0.73	1.00
Suresnes	1.83	0.59	0.34	0.31	70	0.16	3.45	1.00	345	0.25	0.74	0.97
Argenteuil	1.31	0.45	1.27	0.24	121	0.30	3.14	0.93	355	0.26	1.46	0.97
Chatou (RD)	1.93	0.31	1.60	0.27	122	0.33	1.72	0.74	340	0.36	0.80	1.00
Bougival (RG)	1.56	0.36	1.58	0.33	106	0.41	2.12	0.79	337	0.23	1.27	0.97
Sartrouville	1.52	0.42	1.16	0.46	126	0.29	3.07	0.82	350	0.30	0.59	1.00
Conflans-Sainte-Honorine	3.65	0.56	0.39	0.45	99	0.33	2.55	0.79	375	0.11	1.03	1.00
Poissy	2.18	0.52	0.47	0.40	118	0.32	2.89	0.84	360	0.17	1.25	0.98
Triel-sur-Seine	2.51	0.42	0.50	0.43	106	0.43	1.94	0.74	362	0.15	1.81	1.00
Poses	2.17	0.15	1.05	0.28	75	0.51	1.86	0.85	367	0.34	2.08	1.00

Avec adsorption (S_{ads})

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgP·L^{-1})^2	Effet de pépite $\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante sphérique portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante périodique période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	1.18	0.37	0.36	0.02	75	0.52	2.56	0.66	365	0.11	1.05	0.33
Choisy-le-Roi	0.83	0.64	0.29	0.07	94	0.22	1.52	0.03	365	0.15	0.00	0.33
Ivry-sur-Seine	2.47	0.49	0.33	0.04	56	0.32	0.80	0.95	324	0.19	0.67	0.96
Suresnes	1.83	0.59	0.17	0.25	70	0.16	3.56	1.00	345	0.25	0.59	0.93
Argenteuil	1.31	0.45	0.65	0.15	121	0.30	1.85	0.89	355	0.26	0.99	0.92
Chatou (RD)	1.93	0.31	0.68	0.11	122	0.33	1.19	0.70	340	0.36	0.49	0.94
Bougival (RG)	1.56	0.36	0.58	0.10	106	0.41	1.29	0.65	337	0.23	0.73	0.90
Sartrouville	1.52	0.42	0.46	0.27	126	0.29	1.96	0.69	350	0.30	0.53	0.96
Conflans-Sainte-Honorine	3.65	0.56	0.32	0.45	99	0.33	1.88	0.70	375	0.11	1.12	1.00
Poissy	2.18	0.52	0.36	0.38	118	0.32	2.11	0.72	360	0.17	1.20	1.00
Triel-sur-Seine	2.51	0.42	0.39	0.41	106	0.43	1.45	0.65	362	0.15	1.59	1.00
Poses	2.17	0.15	0.82	0.18	75	0.51	1.01	0.76	367	0.34	1.56	1.00

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

D.8 Concentrations en PT aux stations de mesure SIAAP

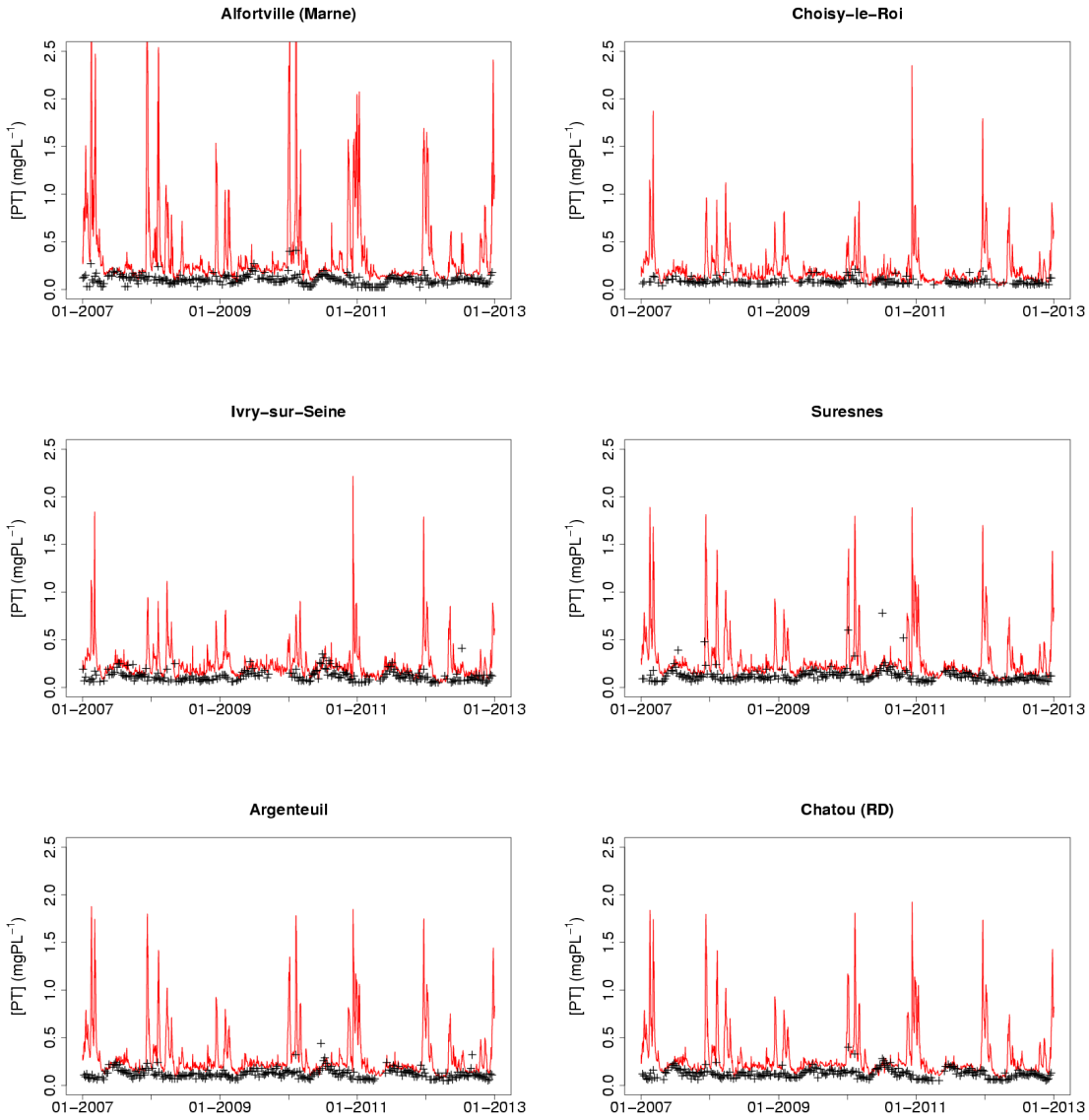


FIGURE D.15 – Chroniques de concentrations en PT observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

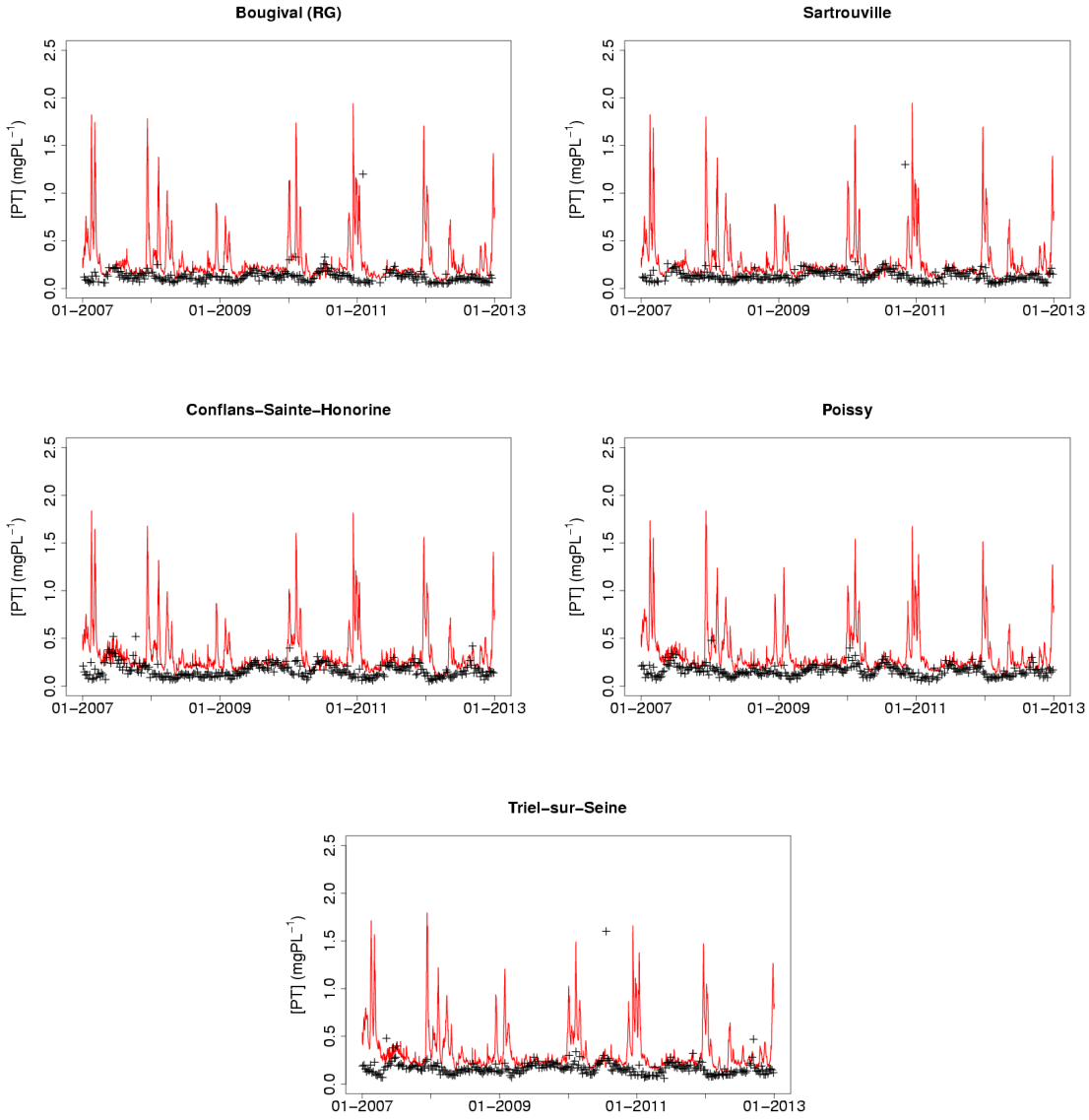


FIGURE D.16 – Chroniques de concentrations en PT observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.8 – Critères statistiques des concentrations en PT simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		simulation avec adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Alfortville (Marne)	281	0.104	0.051	0.352	0.402	0.47	0.248	0.454
Choisy-le-Roi	192	0.084	0.031	0.224	0.217	0.53	0.141	0.246
Ivry-sur-Seine	235	0.119	0.056	0.245	0.191	0.16	0.126	0.229
Suresnes	262	0.124	0.076	0.282	0.244	0.24	0.158	0.285
Argenteuil	266	0.121	0.050	0.289	0.238	0.17	0.167	0.289
Chatou (RD)	263	0.124	0.048	0.292	0.238	0.25	0.169	0.285
Bougival (RG)	266	0.125	0.082	0.285	0.235	0.12	0.160	0.288
Sartrouville	284	0.135	0.084	0.290	0.242	0.08	0.155	0.294
Conflans-Sainte-Honorine	299	0.162	0.073	0.323	0.213	0.08	0.161	0.272
Poissy	295	0.162	0.059	0.339	0.230	0.15	0.177	0.289
Triel-sur-Seine	295	0.169	0.102	0.337	0.227	0.06	0.168	0.297
total	2938	0.132	0.069	0.300	0.248		0.168	0.301

Basses eaux		observations		simulation avec adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Alfortville (Marne)	145	0.107	0.043	0.186	0.050	0.39	0.079	0.094
Choisy-le-Roi	112	0.080	0.027	0.134	0.042	0.40	0.055	0.068
Ivry-sur-Seine	124	0.136	0.062	0.180	0.055	0.59	0.044	0.069
Suresnes	132	0.138	0.080	0.187	0.044	0.56	0.049	0.083
Argenteuil	132	0.139	0.053	0.191	0.041	0.44	0.052	0.073
Chatou (RD)	131	0.137	0.044	0.192	0.041	0.65	0.055	0.065
Bougival (RG)	134	0.133	0.047	0.182	0.037	0.60	0.049	0.063
Sartrouville	141	0.156	0.106	0.187	0.037	0.29	0.031	0.107
Conflans-Sainte-Honorine	146	0.197	0.069	0.240	0.053	0.75	0.044	0.063
Poissy	144	0.180	0.051	0.236	0.047	0.69	0.056	0.069
Triel-sur-Seine	146	0.194	0.132	0.234	0.046	0.25	0.040	0.135
total	1487	0.147	0.072	0.197	0.047		0.050	0.084

Hautes eaux		observations		simulation avec adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Alfortville (Marne)	136	0.101	0.058	0.531	0.521	0.67	0.429	0.647
Choisy-le-Roi	80	0.089	0.036	0.352	0.288	0.66	0.263	0.374
Ivry-sur-Seine	111	0.098	0.041	0.317	0.254	0.39	0.219	0.325
Suresnes	130	0.109	0.068	0.378	0.316	0.45	0.269	0.397
Argenteuil	134	0.104	0.040	0.385	0.305	0.52	0.282	0.401
Chatou (RD)	132	0.110	0.049	0.393	0.301	0.49	0.283	0.398
Bougival (RG)	132	0.116	0.105	0.390	0.297	0.17	0.274	0.404
Sartrouville	143	0.113	0.045	0.391	0.308	0.48	0.278	0.401
Conflans-Sainte-Honorine	153	0.129	0.061	0.402	0.271	0.32	0.273	0.376
Poissy	151	0.145	0.061	0.438	0.285	0.34	0.293	0.399
Triel-sur-Seine	149	0.144	0.048	0.439	0.283	0.46	0.295	0.396
total	1451	0.116	0.059	0.406	0.315		0.289	0.420

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{PT}$: concentration moyenne en PT totales ;
σ : écart-type des concentrations en PT totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.9 Concentrations en PT aux stations de mesure RCS

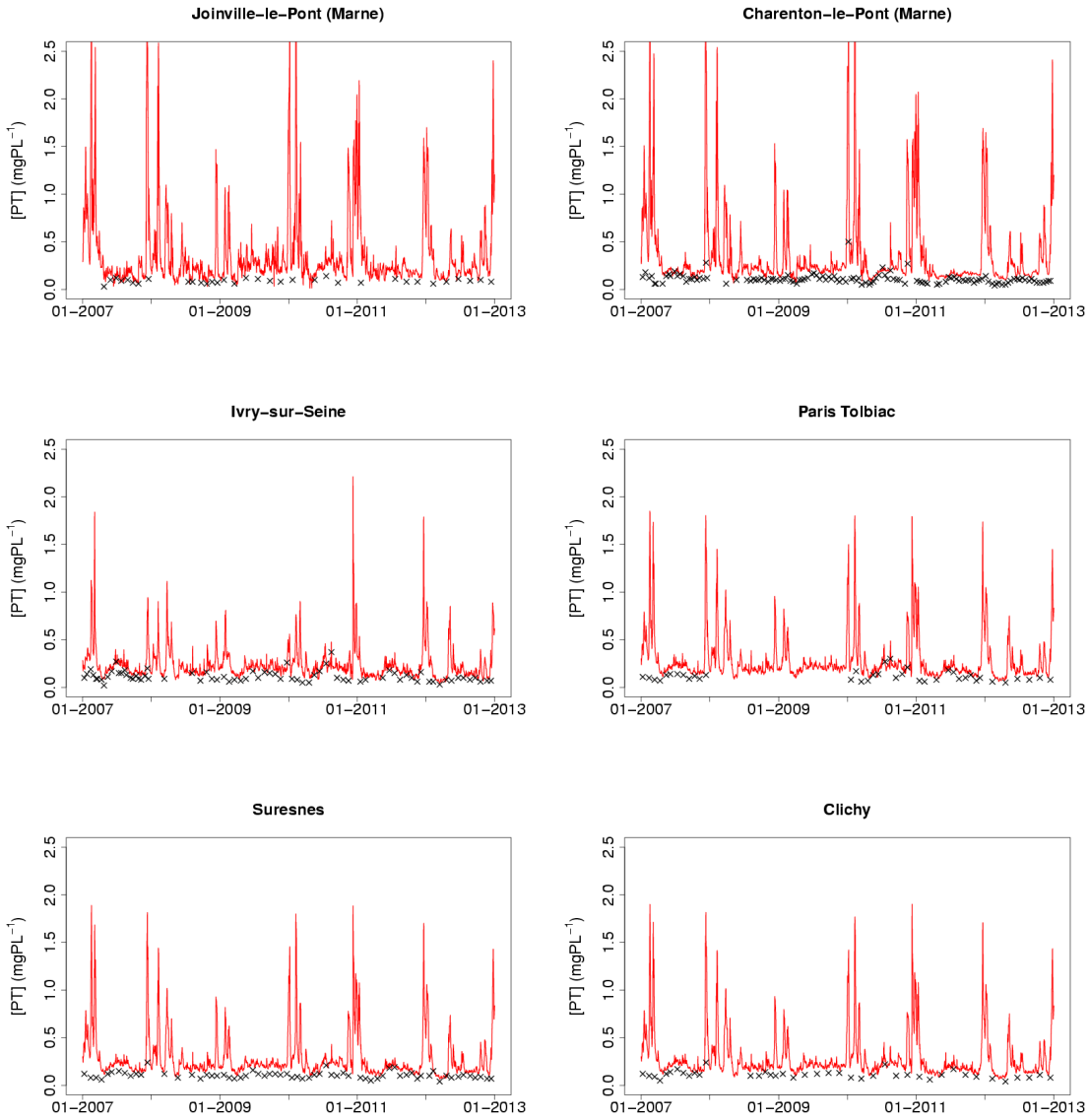


FIGURE D.17 – Chroniques de concentrations en PT observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

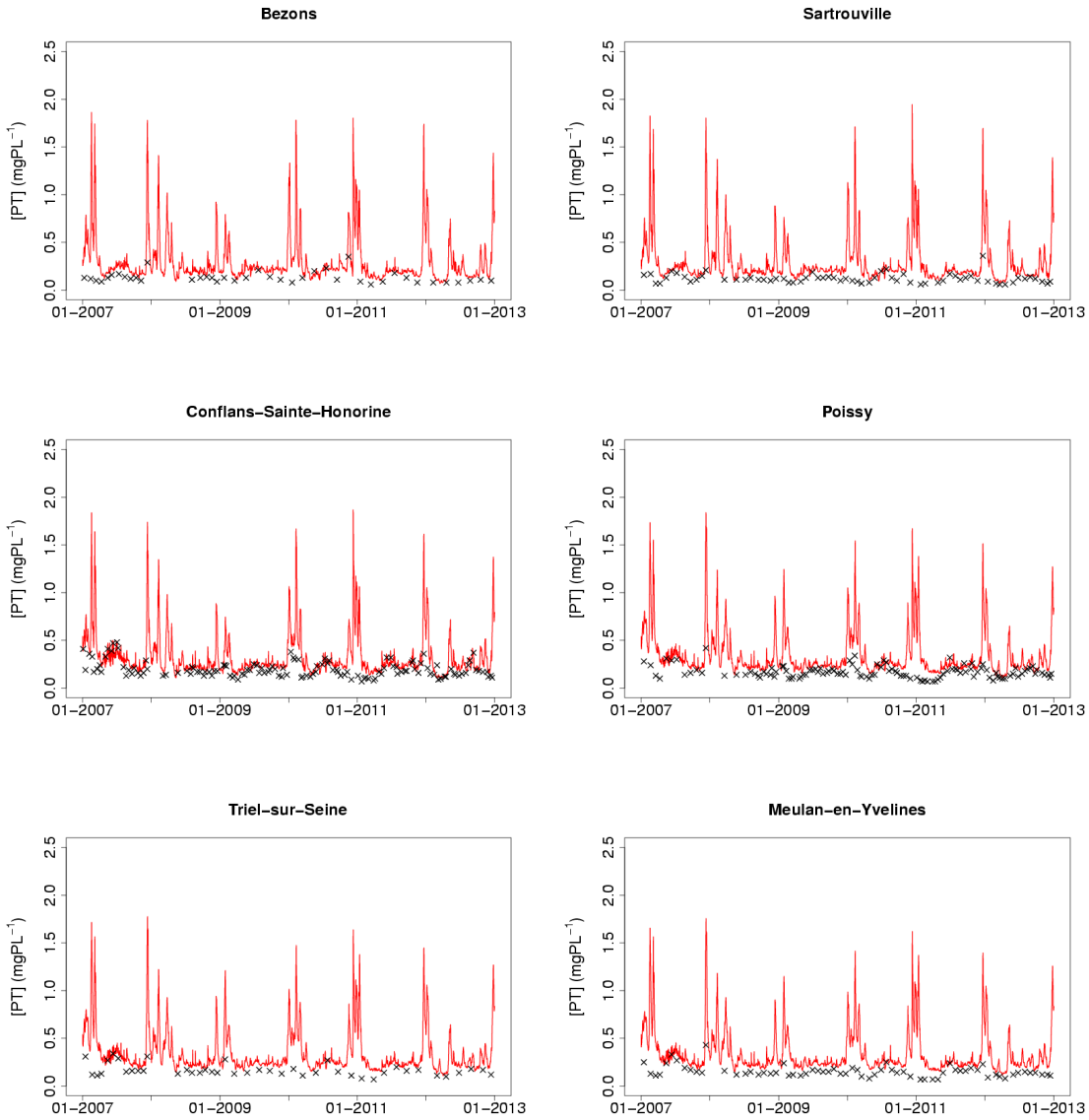


FIGURE D.18 – Chroniques de concentrations en PT observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

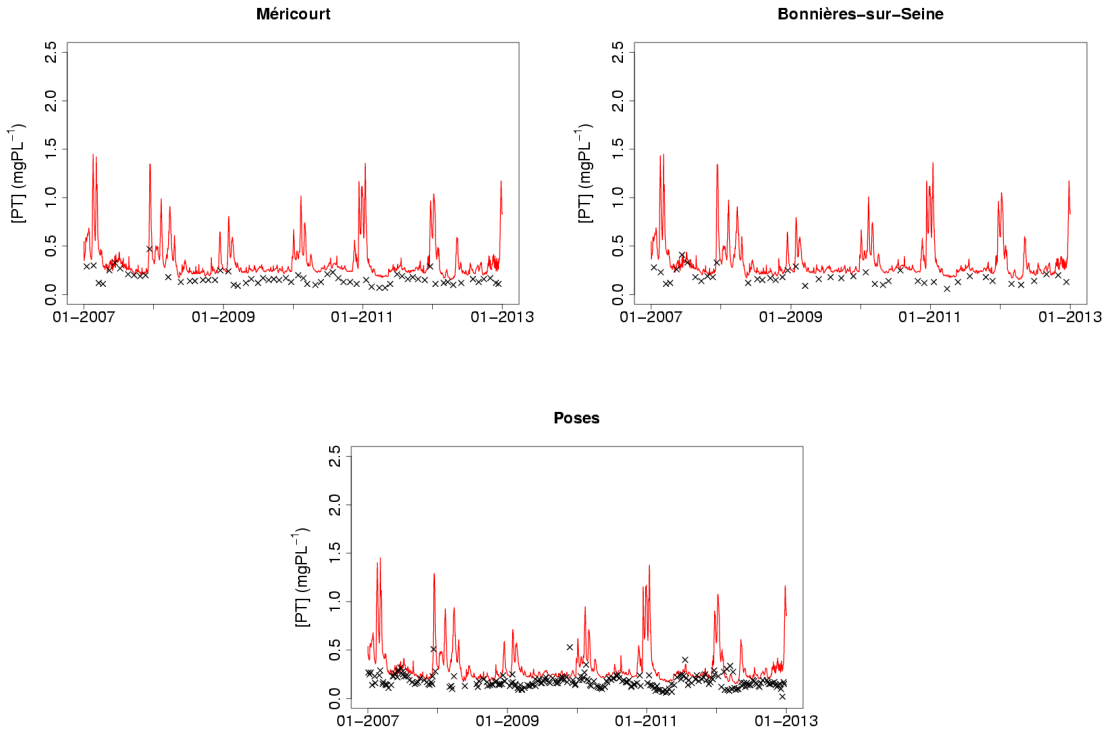


FIGURE D.19 – Chroniques de concentrations en PT observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.9 – Critères statistiques des concentrations en PT simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		simulation sans adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	35	0.087	0.022	0.333	0.377	0.65	0.225	0.412
Charenton-le-Pont (Marne)	127	0.109	0.053	0.220	0.107	0.38	0.106	0.146
Ivry-sur-Seine	75	0.114	0.058	0.289	0.243	0.22	0.173	0.294
Paris Tolbiac	40	0.115	0.053	0.267	0.218	0.34	0.161	0.264
Suresnes	67	0.105	0.035	0.300	0.268	0.46	0.190	0.315
Clichy	42	0.110	0.038	0.315	0.276	0.52	0.184	0.311
Bezons	42	0.131	0.056	0.276	0.271	0.61	0.155	0.290
Sartrouville	67	0.121	0.048	0.307	0.199	0.35	0.110	0.217
Conflans-Sainte-Honorine	134	0.198	0.083	0.326	0.244	0.49	0.158	0.271
Poissy	120	0.168	0.063	0.346	0.284	0.43	0.179	0.318
Triel	44	0.167	0.063	0.334	0.264	0.52	0.181	0.299
Meulan-en-Yvelines	68	0.152	0.061	0.335	0.192	0.64	0.170	0.232
Méricourt	67	0.166	0.068	0.341	0.211	0.46	0.163	0.250
Bonnières-sur-Seine	45	0.178	0.071	0.314	0.158	0.08	0.126	0.276
Poses	239	0.188	0.201	0.307	0.247		0.156	0.283

Basses eaux		observations		simulation sans adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	20	0.086	0.023	0.169	0.061	0.51	0.083	0.098
Charenton-le-Pont (Marne)	69	0.107	0.033	0.182	0.044	0.39	0.075	0.087
Ivry-sur-Seine	37	0.127	0.054	0.182	0.049	0.69	0.055	0.069
Paris Tolbiac	18	0.121	0.049	0.179	0.043	0.81	0.058	0.064
Suresnes	31	0.117	0.031	0.186	0.039	0.73	0.069	0.074
Clichy	18	0.118	0.036	0.184	0.043	0.77	0.066	0.072
Bezons	18	0.135	0.043	0.191	0.042	0.72	0.056	0.065
Sartrouville	39	0.127	0.038	0.181	0.039	0.78	0.054	0.059
Conflans-Sainte-Honorine	73	0.211	0.084	0.249	0.062	0.80	0.038	0.063
Poissy	67	0.178	0.054	0.231	0.048	0.82	0.054	0.062
Triel	22	0.180	0.058	0.237	0.053	0.80	0.058	0.068
Meulan-en-Yvelines	39	0.157	0.051	0.228	0.043	0.81	0.071	0.077
Méricourt	37	0.164	0.050	0.254	0.043	0.76	0.090	0.096
Bonnières-sur-Seine	23	0.184	0.070	0.252	0.045	0.90	0.068	0.076
Poses	130	0.203	0.264	0.246	0.040	0.13	0.043	0.265
total	641	0.161	0.128	0.219	0.049		0.058	0.136

Hautes eaux		observations		simulation sans adsorption (S_{ads})				
Station	N_{obs}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	$\overline{PT}$ mgP·L^{-1}	σ mgP·L^{-1}	ρ	bias mgP·L^{-1}	RMSE mgP·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	15	0.088	0.019	0.348	0.171	-0.18	0.260	0.314
Charenton-le-Pont (Marne)	58	0.111	0.069	0.517	0.500	0.78	0.406	0.605
Ivry-sur-Seine	38	0.101	0.059	0.259	0.132	0.49	0.157	0.195
Paris Tolbiac	22	0.110	0.057	0.383	0.299	0.29	0.272	0.396
Suresnes	36	0.095	0.035	0.338	0.278	0.58	0.243	0.355
Clichy	24	0.104	0.039	0.390	0.328	0.69	0.286	0.416
Bezons	24	0.128	0.065	0.412	0.336	0.65	0.284	0.411
Sartrouville	28	0.113	0.060	0.415	0.381	0.87	0.302	0.447
Conflans-Sainte-Honorine	61	0.181	0.080	0.378	0.272	0.46	0.197	0.315
Poissy	53	0.155	0.070	0.447	0.327	0.74	0.292	0.404
Triel	22	0.153	0.066	0.460	0.369	0.67	0.307	0.450
Meulan-en-Yvelines	29	0.145	0.072	0.481	0.356	0.75	0.336	0.454
Méricourt	30	0.168	0.085	0.439	0.250	0.77	0.271	0.333
Bonnières-sur-Seine	22	0.171	0.071	0.439	0.270	0.64	0.267	0.353
Poses	109	0.169	0.069	0.396	0.202	0.49	0.227	0.289
total	571	0.141	0.066	0.408	0.313		0.268	0.389

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{PT}$: concentration moyenne en PT totales ;
σ : écart-type des concentrations en PT totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.10 Concentrations en NH_4^+ aux stations de mesure SIAAP

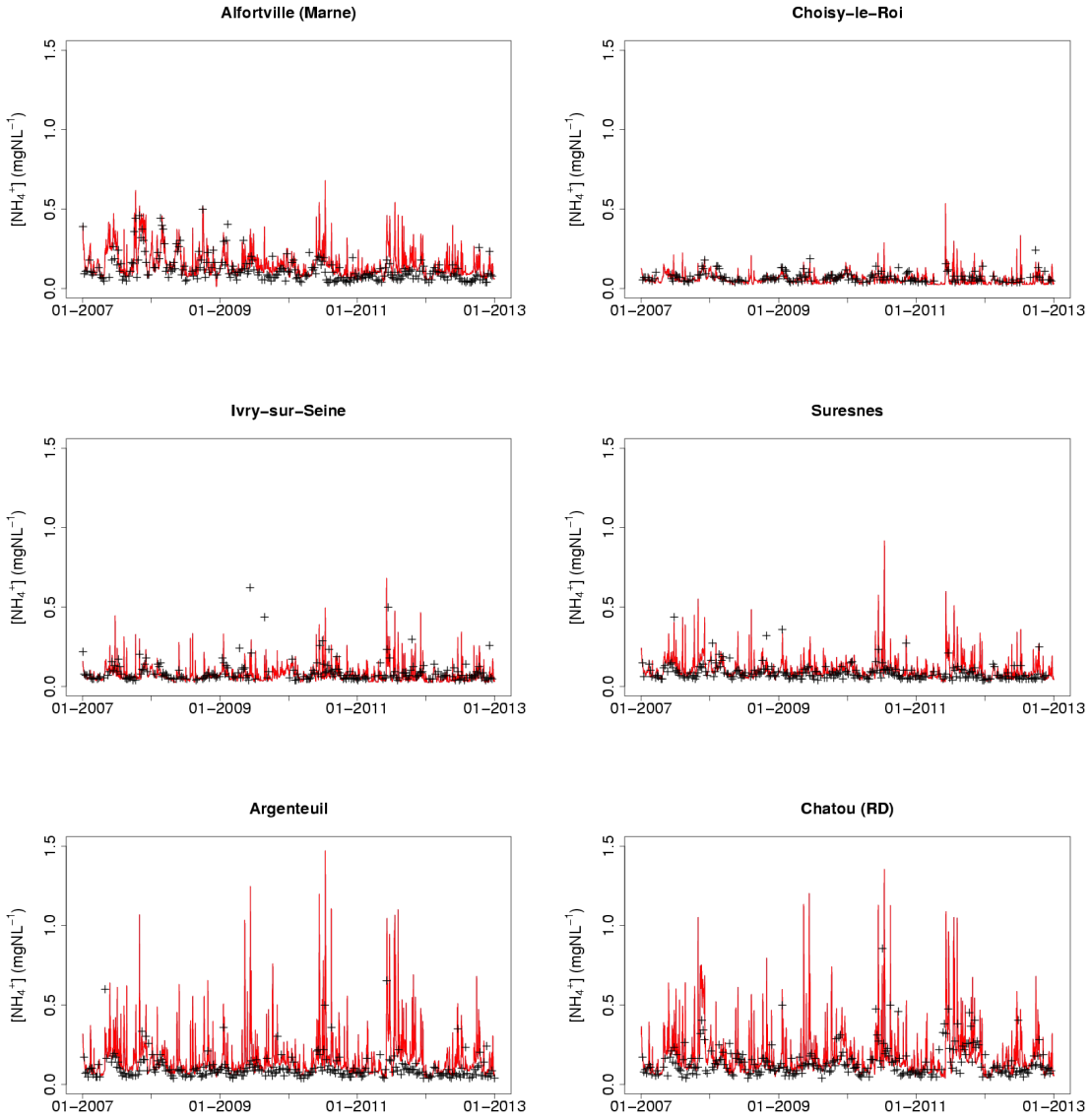


FIGURE D.20 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

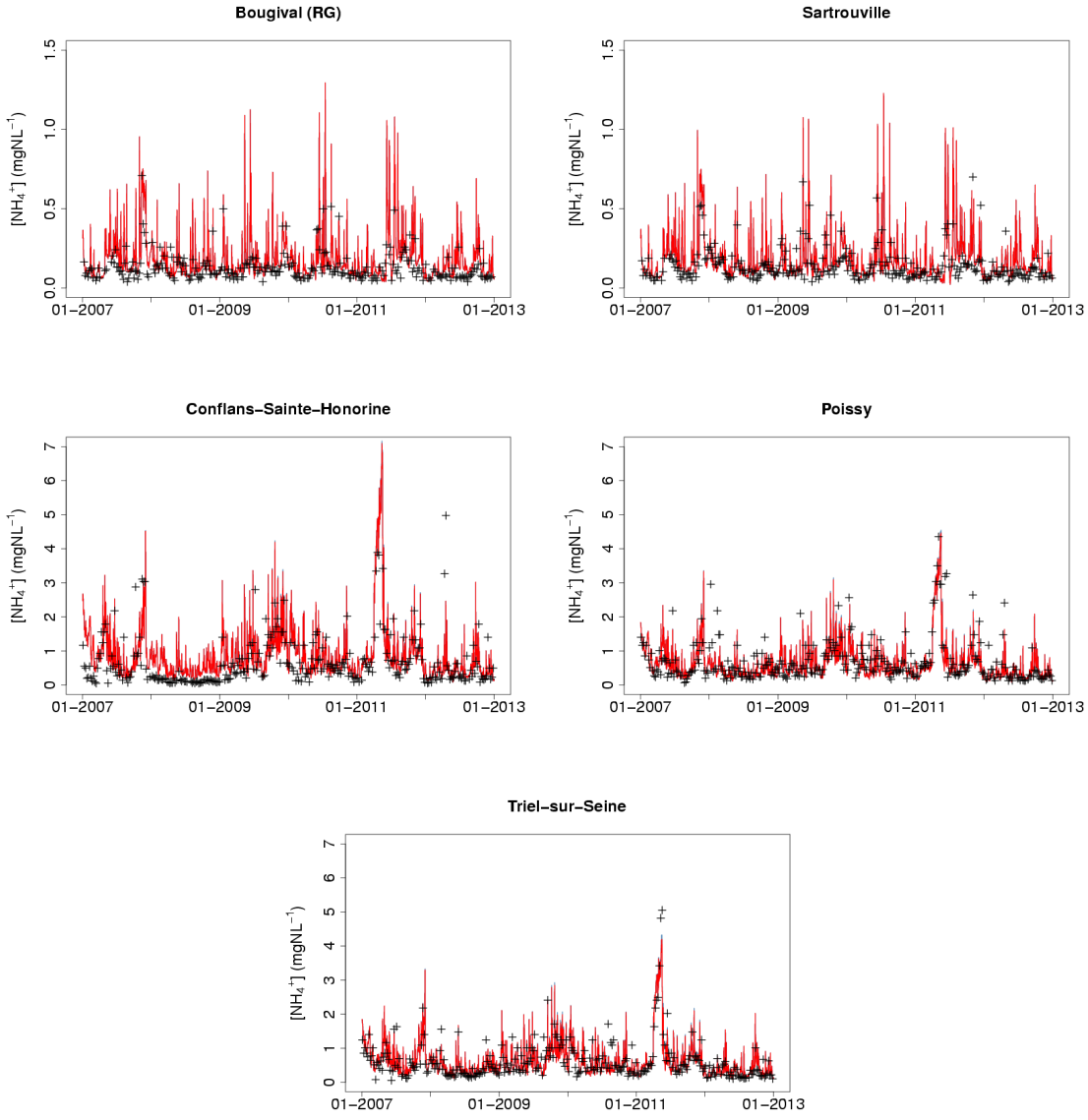


FIGURE D.21 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.10 – Critères statistiques des concentrations en NH_4^+ simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	269	0.121	0.083	0.160	0.090	0.76	0.039	0.072	0.160	0.090	0.76	0.039	0.072
Choisy-le-Roi	173	0.072	0.032	0.071	0.036	0.48	-0.001	0.034	0.071	0.036	0.48	-0.001	0.034
Ivry-sur-Seine	217	0.090	0.070	0.084	0.054	0.44	-0.007	0.067	0.084	0.054	0.44	-0.007	0.067
Suresnes	247	0.096	0.142	0.109	0.060	0.52	0.013	0.123	0.109	0.060	0.52	0.013	0.123
Argenteuil	260	0.103	0.077	0.167	0.123	0.62	0.064	0.116	0.167	0.123	0.62	0.064	0.116
Chatou (RD)	273	0.142	0.100	0.181	0.135	0.65	0.039	0.111	0.181	0.135	0.65	0.039	0.111
Bougival (RG)	273	0.130	0.092	0.183	0.134	0.76	0.052	0.103	0.183	0.134	0.76	0.052	0.103
Sartrouville	289	0.142	0.104	0.180	0.135	0.76	0.038	0.096	0.180	0.135	0.76	0.038	0.096
Conflans-Sainte-Honorine	298	0.689	0.844	0.917	0.767	0.76	0.228	0.606	0.910	0.761	0.76	0.221	0.605
Poissy	304	0.697	0.641	0.670	0.514	0.78	-0.027	0.402	0.660	0.507	0.78	-0.037	0.404
Triel-sur-Seine	301	0.615	0.582	0.676	0.530	0.86	0.061	0.300	0.664	0.520	0.86	0.049	0.303
total	2904	0.287	0.397	0.336	0.360		0.049	0.265	0.333	0.356		0.046	0.266

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	139	0.117	0.080	0.178	0.094	0.73	0.062	0.089	0.178	0.094	0.73	0.062	0.089
Choisy-le-Roi	84	0.077	0.034	0.075	0.044	0.49	-0.001	0.040	0.075	0.044	0.49	-0.001	0.040
Ivry-sur-Seine	112	0.107	0.089	0.089	0.061	0.45	-0.018	0.084	0.089	0.061	0.45	-0.018	0.084
Suresnes	123	0.087	0.046	0.119	0.062	0.59	0.031	0.060	0.119	0.062	0.59	0.031	0.060
Argenteuil	128	0.117	0.092	0.198	0.120	0.59	0.081	0.128	0.198	0.120	0.59	0.081	0.128
Chatou (RD)	136	0.169	0.112	0.214	0.139	0.57	0.046	0.127	0.214	0.139	0.57	0.046	0.127
Bougival (RG)	136	0.147	0.101	0.216	0.151	0.73	0.069	0.124	0.216	0.151	0.73	0.069	0.124
Sartrouville	144	0.160	0.114	0.211	0.148	0.72	0.052	0.115	0.211	0.148	0.72	0.052	0.115
Conflans-Sainte-Honorine	145	1.013	1.040	1.108	0.932	0.81	0.096	0.623	1.094	0.925	0.81	0.082	0.622
Poissy	149	0.802	0.742	0.798	0.621	0.84	-0.004	0.401	0.781	0.612	0.84	-0.021	0.404
Triel-sur-Seine	146	0.778	0.735	0.808	0.645	0.88	0.030	0.350	0.787	0.632	0.88	0.008	0.355
total	1442	0.351	0.475	0.394	0.437		0.043	0.275	0.388	0.432		0.037	0.276

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	130	0.126	0.087	0.140	0.083	0.86	0.014	0.048	0.140	0.083	0.86	0.014	0.048
Choisy-le-Roi	89	0.068	0.029	0.067	0.025	0.47	-0.001	0.028	0.067	0.025	0.47	-0.001	0.028
Ivry-sur-Seine	105	0.072	0.032	0.077	0.044	0.42	0.006	0.043	0.077	0.044	0.42	0.006	0.043
Suresnes	124	0.105	0.195	0.099	0.056	0.66	-0.005	0.164	0.099	0.056	0.66	-0.005	0.164
Argenteuil	132	0.090	0.056	0.138	0.118	0.67	0.048	0.103	0.138	0.118	0.67	0.048	0.103
Chatou (RD)	137	0.116	0.079	0.148	0.122	0.72	0.032	0.091	0.148	0.122	0.72	0.032	0.091
Bougival (RG)	137	0.114	0.077	0.150	0.106	0.78	0.036	0.076	0.150	0.106	0.78	0.036	0.076
Sartrouville	145	0.124	0.089	0.148	0.112	0.79	0.024	0.072	0.148	0.112	0.79	0.024	0.072
Conflans-Sainte-Honorine	153	0.380	0.406	0.735	0.502	0.48	0.355	0.589	0.733	0.502	0.48	0.354	0.588
Poissy	155	0.595	0.504	0.545	0.340	0.61	-0.050	0.403	0.543	0.339	0.61	-0.052	0.404
Triel-sur-Seine	155	0.461	0.314	0.551	0.347	0.77	0.091	0.244	0.548	0.345	0.77	0.088	0.243
total	1462	0.223	0.247	0.279	0.226		0.056	0.255	0.278	0.225		0.055	0.255

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NH_4^+}$: concentration moyenne en NH_4^+ totales ;
σ : écart-type des concentrations en NH_4^+ totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.11 Concentrations en NH_4^+ aux stations de mesure RCS

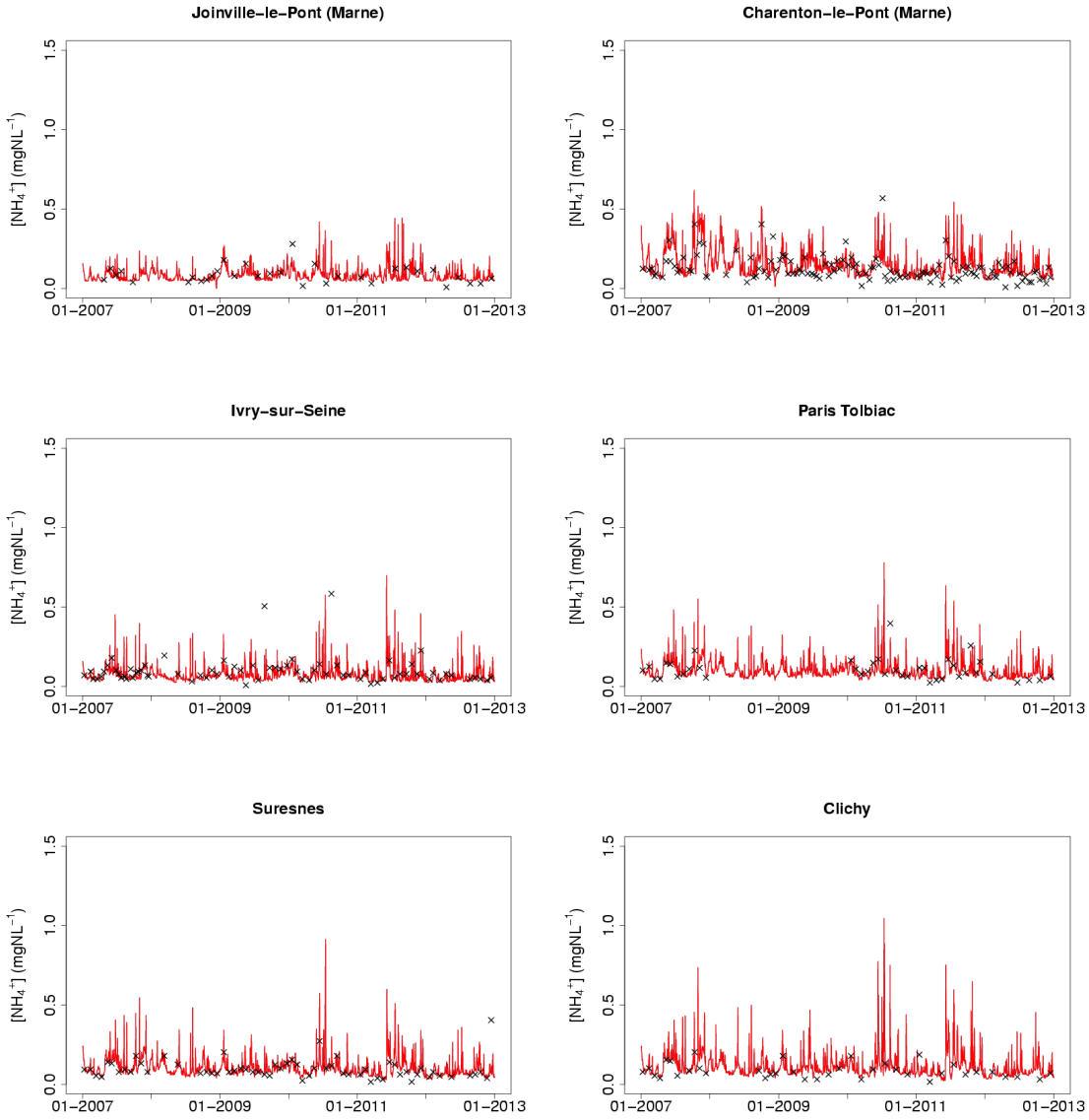


FIGURE D.22 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

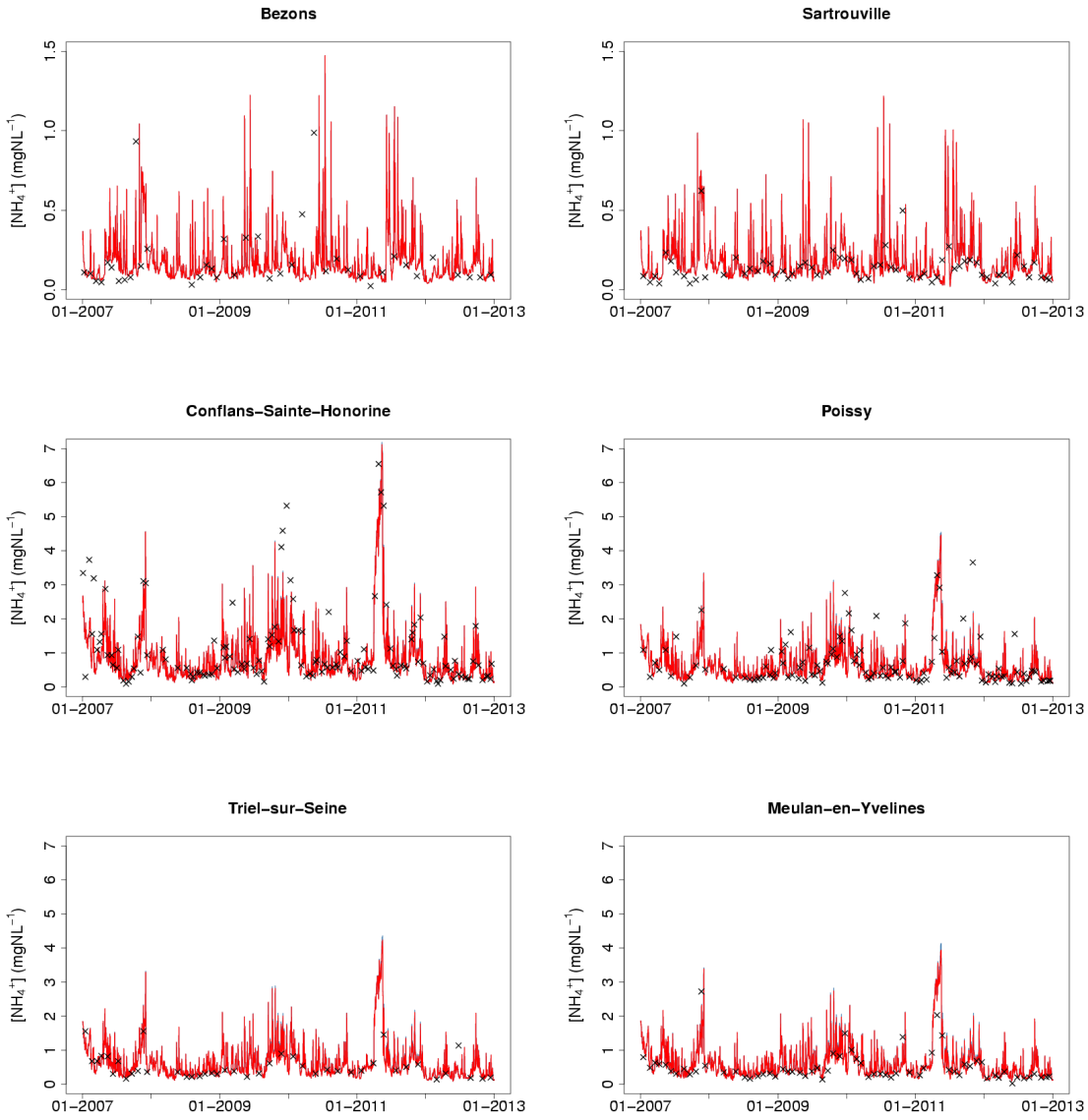


FIGURE D.23 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

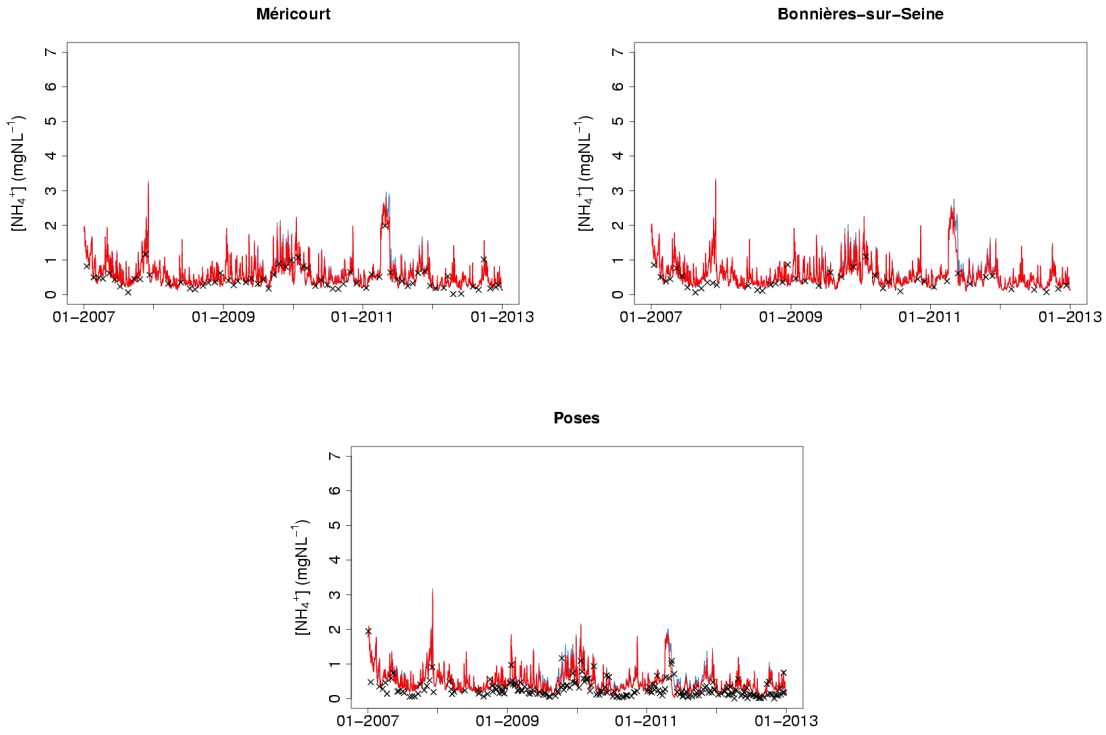


FIGURE D.24 – Chroniques de concentrations en NH_4^+ observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.11 – Critères statistiques des concentrations en NH_4^+ simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	34	0.086	0.054	0.081	0.033	0.59	-0.005	0.044	0.081	0.033	0.59	-0.005	0.044
Charenton-le-Pont (Marne)	127	0.126	0.082	0.154	0.087	0.70	0.028	0.071	0.154	0.087	0.70	0.028	0.071
Ivry-sur-Seine	74	0.097	0.087	0.078	0.044	0.68	-0.020	0.068	0.078	0.044	0.68	-0.020	0.068
Paris Tolbiac	41	0.106	0.070	0.112	0.062	0.81	0.005	0.041	0.112	0.062	0.81	0.005	0.041
Suresnes	63	0.096	0.061	0.110	0.065	0.55	0.015	0.062	0.110	0.065	0.55	0.015	0.062
Clichy	39	0.085	0.047	0.105	0.043	0.60	0.020	0.045	0.105	0.043	0.60	0.020	0.045
Bezons	41	0.179	0.202	0.167	0.105	0.20	-0.012	0.208	0.167	0.105	0.20	-0.012	0.208
Sartrouville	67	0.137	0.095	0.148	0.089	0.82	0.012	0.057	0.148	0.089	0.82	0.012	0.057
Conflans-Sainte-Honorine	134	1.126	1.193	0.988	0.862	0.84	-0.138	0.683	0.982	0.856	0.83	-0.145	0.688
Poissy	120	0.694	0.669	0.667	0.547	0.81	-0.027	0.390	0.655	0.537	0.81	-0.039	0.390
Triel	44	0.513	0.355	0.562	0.417	0.82	0.049	0.246	0.551	0.404	0.82	0.038	0.236
Meulan-en-Yvelines	68	0.500	0.446	0.550	0.427	0.88	0.050	0.219	0.536	0.417	0.88	0.036	0.215
Méricourt	67	0.454	0.318	0.552	0.330	0.89	0.098	0.180	0.524	0.312	0.89	0.069	0.161
Bonnières-sur-Seine	44	0.391	0.233	0.546	0.272	0.65	0.155	0.265	0.513	0.252	0.63	0.122	0.242
Poses	202	0.282	0.251	0.552	0.330	0.75	0.270	0.348	0.506	0.310	0.70	0.224	0.318
total	1165	0.388	0.499	0.436	0.408		0.048	0.321	0.422	0.400		0.034	0.315

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	19	0.080	0.039	0.073	0.019	0.46	-0.007	0.036	0.073	0.019	0.46	-0.007	0.036
Charenton-le-Pont (Marne)	70	0.134	0.091	0.177	0.099	0.70	0.043	0.085	0.177	0.099	0.70	0.043	0.085
Ivry-sur-Seine	37	0.107	0.079	0.088	0.050	0.56	-0.019	0.068	0.088	0.050	0.56	-0.019	0.068
Paris Tolbiac	18	0.114	0.055	0.129	0.065	0.85	0.015	0.038	0.129	0.065	0.85	0.015	0.038
Suresnes	29	0.096	0.050	0.129	0.081	0.80	0.034	0.061	0.129	0.081	0.80	0.034	0.061
Clichy	16	0.088	0.037	0.117	0.046	0.68	0.029	0.045	0.117	0.046	0.68	0.029	0.045
Bezons	17	0.189	0.210	0.191	0.117	0.03	0.002	0.237	0.191	0.117	0.03	0.002	0.237
Sartrouville	38	0.170	0.108	0.175	0.102	0.81	0.005	0.066	0.175	0.102	0.81	0.005	0.066
Conflans-Sainte-Honorine	73	1.221	1.380	1.133	0.979	0.87	-0.088	0.727	1.122	0.971	0.86	-0.099	0.735
Poissy	67	0.796	0.756	0.797	0.641	0.81	0.001	0.445	0.778	0.629	0.81	-0.018	0.445
Triel	22	0.524	0.361	0.651	0.504	0.93	0.128	0.248	0.632	0.487	0.93	0.108	0.229
Meulan-en-Yvelines	39	0.547	0.544	0.625	0.506	0.88	0.077	0.268	0.602	0.494	0.88	0.055	0.263
Méricourt	37	0.492	0.364	0.622	0.374	0.89	0.130	0.219	0.576	0.353	0.88	0.084	0.193
Bonnières-sur-Seine	22	0.376	0.211	0.603	0.300	0.59	0.227	0.333	0.545	0.275	0.51	0.169	0.299
Poses	109	0.252	0.225	0.536	0.330	0.69	0.284	0.372	0.461	0.290	0.54	0.209	0.328
total	613	0.424	0.579	0.497	0.498		0.072	0.355	0.473	0.486		0.049	0.347

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NH_4^+}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	15	0.094	0.068	0.091	0.043	0.63	-0.003	0.053	0.091	0.043	0.63	-0.003	0.053
Charenton-le-Pont (Marne)	57	0.117	0.068	0.125	0.056	0.72	0.009	0.049	0.125	0.056	0.72	0.009	0.049
Ivry-sur-Seine	37	0.087	0.092	0.067	0.035	0.87	-0.020	0.067	0.067	0.035	0.87	-0.020	0.067
Paris Tolbiac	23	0.100	0.079	0.098	0.055	0.85	-0.003	0.044	0.098	0.055	0.85	-0.003	0.044
Suresnes	34	0.095	0.069	0.094	0.041	0.44	-0.002	0.063	0.094	0.041	0.44	-0.002	0.063
Clichy	23	0.083	0.053	0.097	0.039	0.59	0.014	0.046	0.097	0.039	0.59	0.014	0.046
Bezons	24	0.170	0.195	0.149	0.091	0.37	-0.021	0.183	0.149	0.091	0.37	-0.021	0.183
Sartrouville	29	0.092	0.044	0.112	0.048	0.69	0.020	0.042	0.112	0.048	0.69	0.020	0.042
Conflans-Sainte-Honorine	61	1.012	0.903	0.812	0.650	0.75	-0.200	0.626	0.811	0.650	0.75	-0.201	0.626
Poissy	53	0.562	0.508	0.499	0.327	0.83	-0.063	0.304	0.497	0.325	0.83	-0.066	0.306
Triel	22	0.501	0.348	0.468	0.269	0.72	-0.033	0.244	0.466	0.267	0.72	-0.035	0.244
Meulan-en-Yvelines	29	0.434	0.236	0.447	0.247	0.87	0.012	0.123	0.444	0.245	0.87	0.010	0.123
Méricourt	30	0.406	0.239	0.464	0.236	0.92	0.057	0.111	0.456	0.232	0.92	0.050	0.109
Bonnières-sur-Seine	22	0.406	0.253	0.486	0.225	0.82	0.080	0.166	0.478	0.222	0.82	0.073	0.162
Poses	93	0.317	0.274	0.571	0.330	0.82	0.253	0.317	0.559	0.324	0.82	0.242	0.306
total	552	0.346	0.380	0.367	0.275		0.020	0.277	0.363	0.273		0.017	0.275

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NH_4^+}$: concentration moyenne en NH_4^+ totales ;
σ : écart-type des concentrations en NH_4^+ totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.12 Variabilité des concentrations en NH_4^+

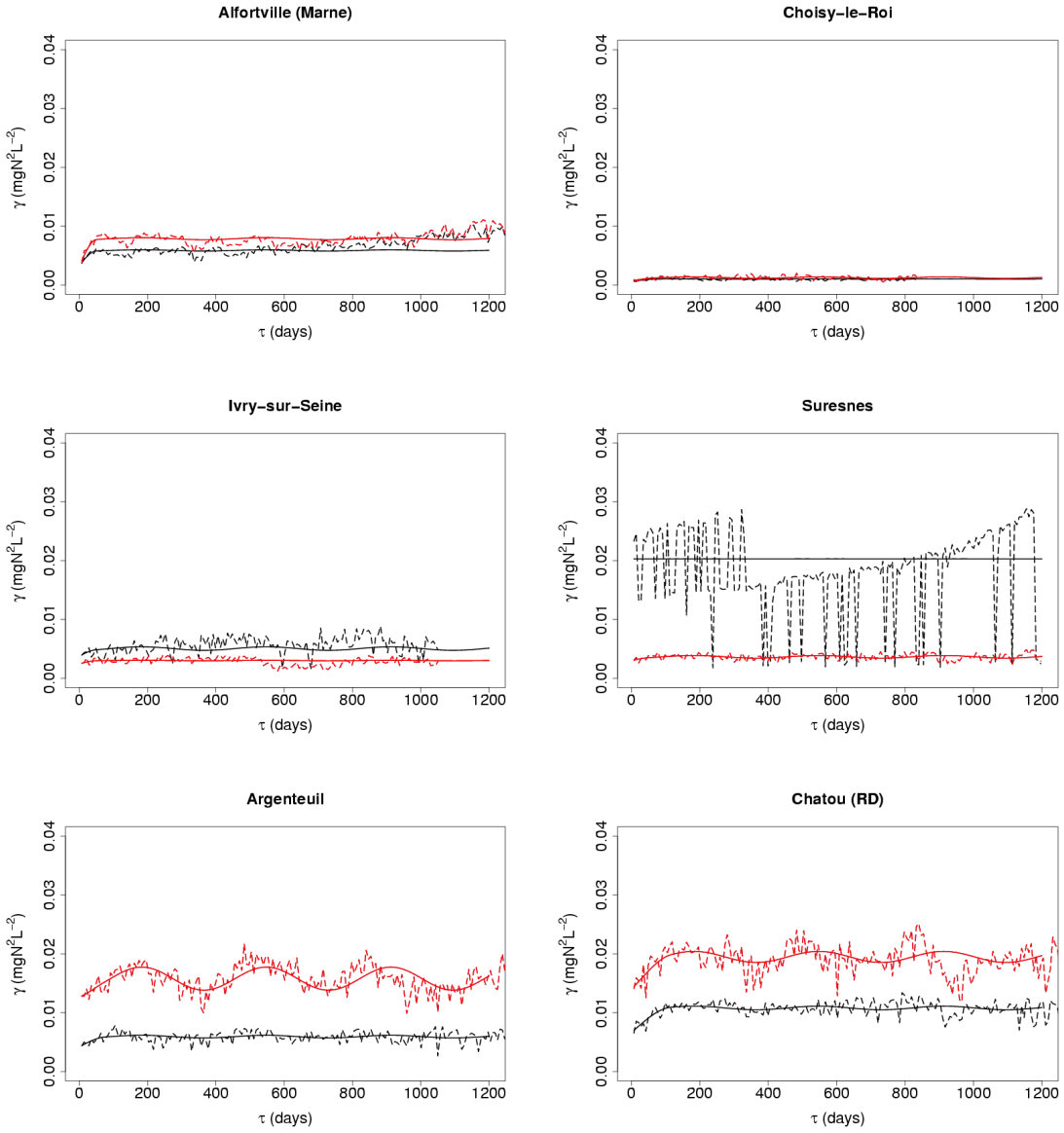


FIGURE D.25 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NH_4^+ (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre l'amont du domaine simulé et Chatou

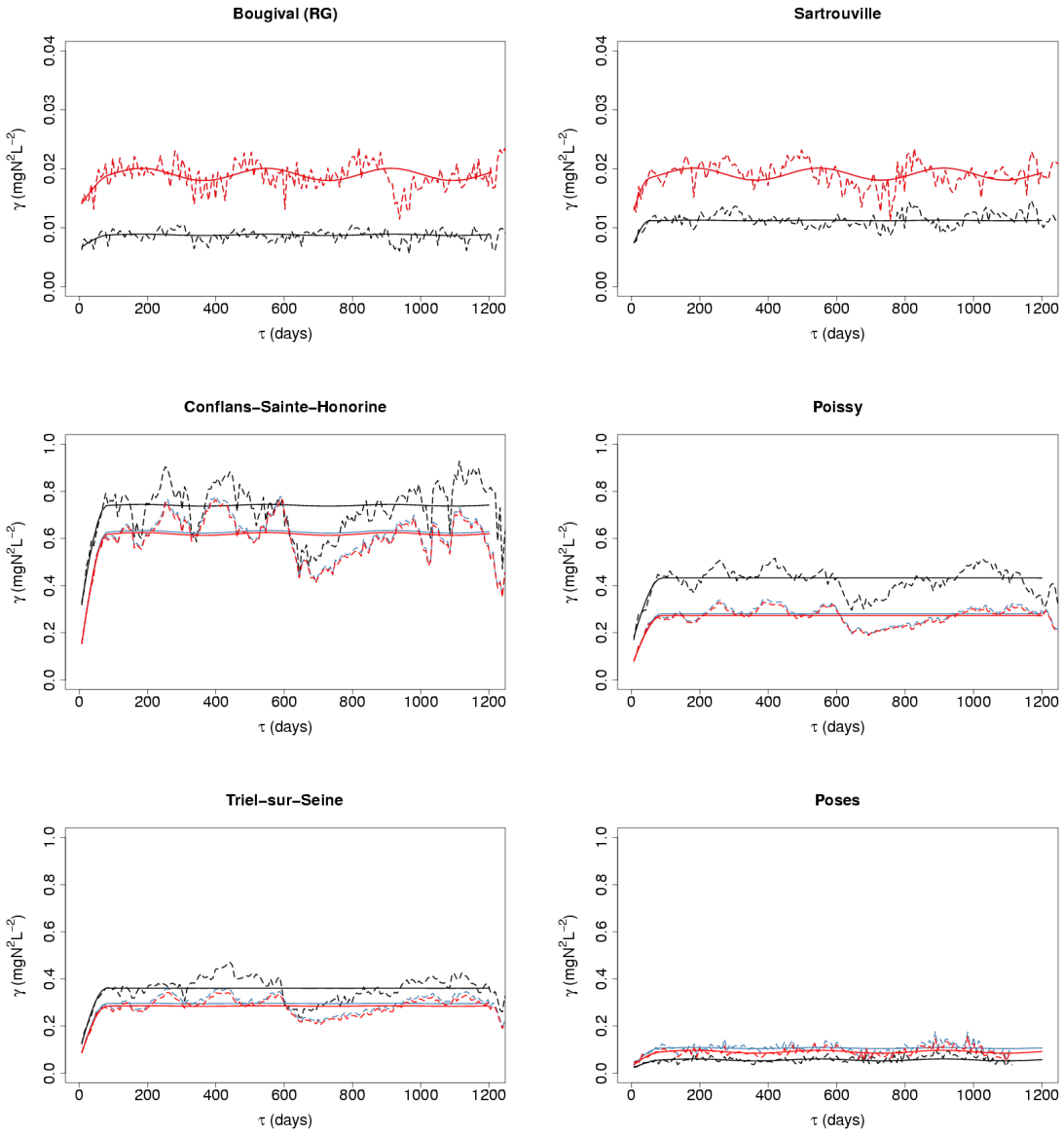


FIGURE D.26 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NH_4^+ (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre Bougival et Poses

TABLE D.12 – Critères d'ajustement de modèles variographiques aux variogrammes simples et croisés des concentrations mesurées et simulées en NH_4^+

OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite $\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante sphérique portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante périodique période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	5.87	0.56	0.96	0.71	50	0.42	1.84	0.85	365	0.02	1.68	-1.00
Choisy-le-Roi	1.00	0.58	1.23	0.43	67	0.41	0.97	0.70	365	0.01	9.07	1.00
Ivry-sur-Seine	5.04	0.75	0.64	0.30	50	0.19	0.56	1.00	365	0.06	0.10	1.00
Suresnes	20.30	1.00	0.15	0.54	50	$1{\cdot}10^{-4}$	216.00	1.02	365	$2{\cdot}10^{-4}$	56.25	1.03
Argenteuil	5.93	0.71	3.02	0.60	75	0.26	0.77	0.79	365	0.04	8.75	1.00
Chatou (RD)	10.80	0.61	2.11	0.58	115	0.36	1.18	0.81	365	0.03	3.03	1.00
Bougival (RG)	8.80	0.74	2.10	0.70	87	0.25	2.00	0.95	365	0.01	8.97	1.00
Sartrouville	11.25	0.57	1.83	0.65	52	0.42	1.32	0.98	365	$5{\cdot}10^{-3}$	18.38	0.72
Conflans-Sainte-Honorine	740.52	0.36	0.32	0.45	81	0.63	1.14	0.93	365	$5{\cdot}10^{-3}$	1.65	-1.00
Poissy	432.28	0.34	0.38	0.42	88	0.66	0.79	0.93	365	0		
Triel-sur-Seine	360.47	0.25	0.60	0.58	79	0.75	0.89	0.95	365	$6{\cdot}10^{-4}$	3.17	-1.00
Poses	56.69	0.36	1.36	0.59	82	0.57	2.39	0.79	365	0.07	0.58	1.00

distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite $\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante sphérique portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante périodique période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	5.87	0.56	0.96	0.71	50	0.42	1.84	0.85	365	0.02	1.68	-1.00
Choisy-le-Roi	1.00	0.58	1.23	0.43	67	0.41	0.97	0.70	365	0.01	9.07	1.00
Ivry-sur-Seine	5.04	0.75	0.64	0.30	50	0.19	0.56	1.00	365	0.06	0.10	1.00
Suresnes	20.30	1.00	0.15	0.54	50	$1{\cdot}10^{-4}$	216.00	1.02	365	$2{\cdot}10^{-4}$	56.25	1.03
Argenteuil	5.93	0.71	3.02	0.60	75	0.26	0.77	0.79	365	0.04	8.75	1.00
Chatou (RD)	10.80	0.61	2.11	0.58	115	0.36	1.18	0.81	365	0.03	3.03	1.00
Bougival (RG)	8.80	0.74	2.10	0.70	87	0.25	2.00	0.95	365	0.01	8.97	1.00
Sartrouville	11.25	0.57	1.83	0.65	52	0.42	1.32	0.98	365	$5{\cdot}10^{-3}$	18.38	0.72
Conflans-Sainte-Honorine	740.53	0.36	0.32	0.45	81	0.63	1.12	0.93	365	$5{\cdot}10^{-3}$	1.76	-1.00
Poissy	432.28	0.34	0.39	0.43	88	0.66	0.76	0.92	365	0		
Triel-sur-Seine	360.47	0.25	0.62	0.59	79	0.75	0.84	0.95	365	$6{\cdot}10^{-4}$	4.23	-1.00
Poses	56.64	0.37	1.41	0.58	82	0.54	1.80	0.63	365	0.09	1.23	1.00

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

D.13 Concentrations en NO_2^- aux stations de mesure SIAAP

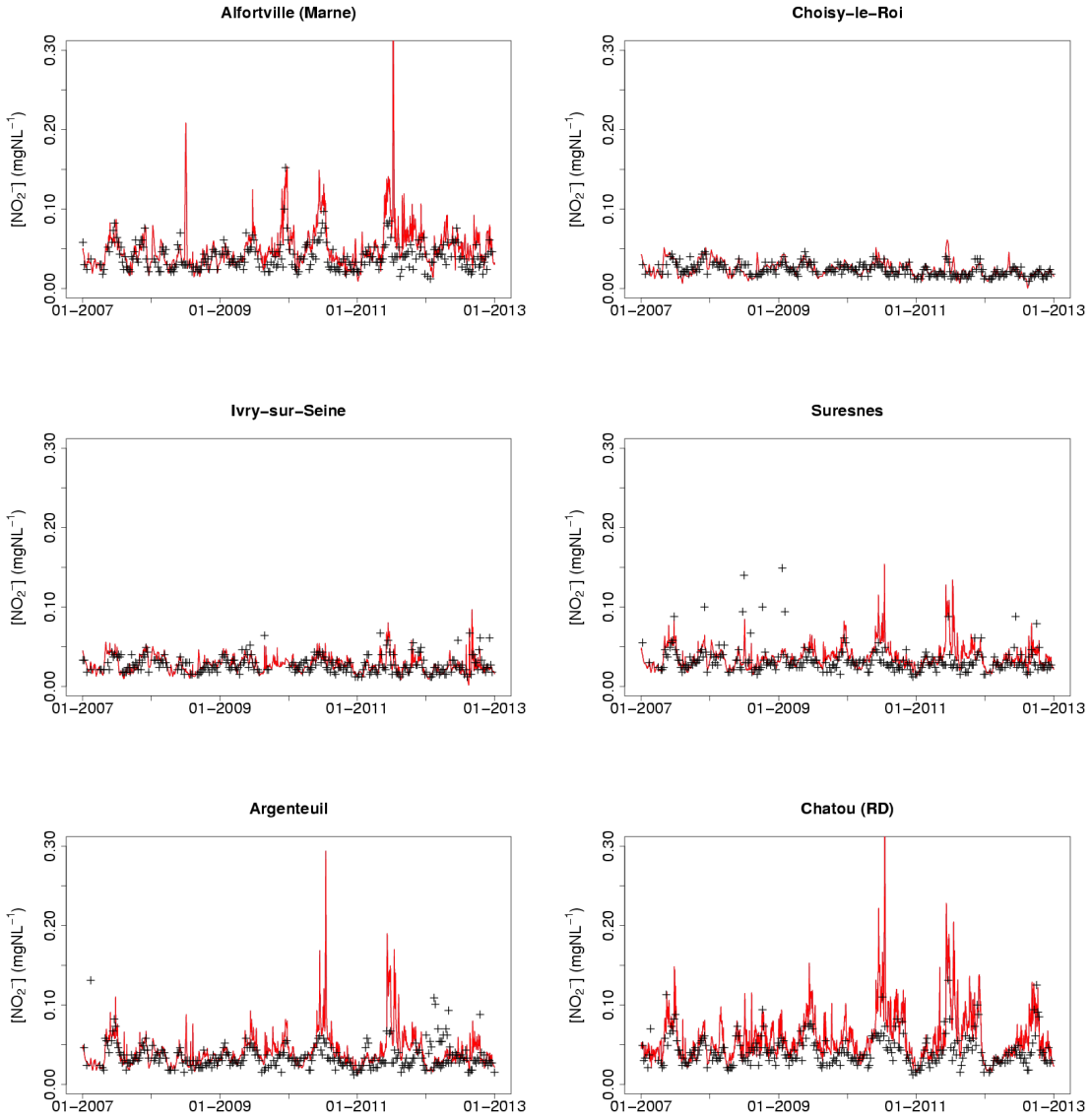


FIGURE D.27 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

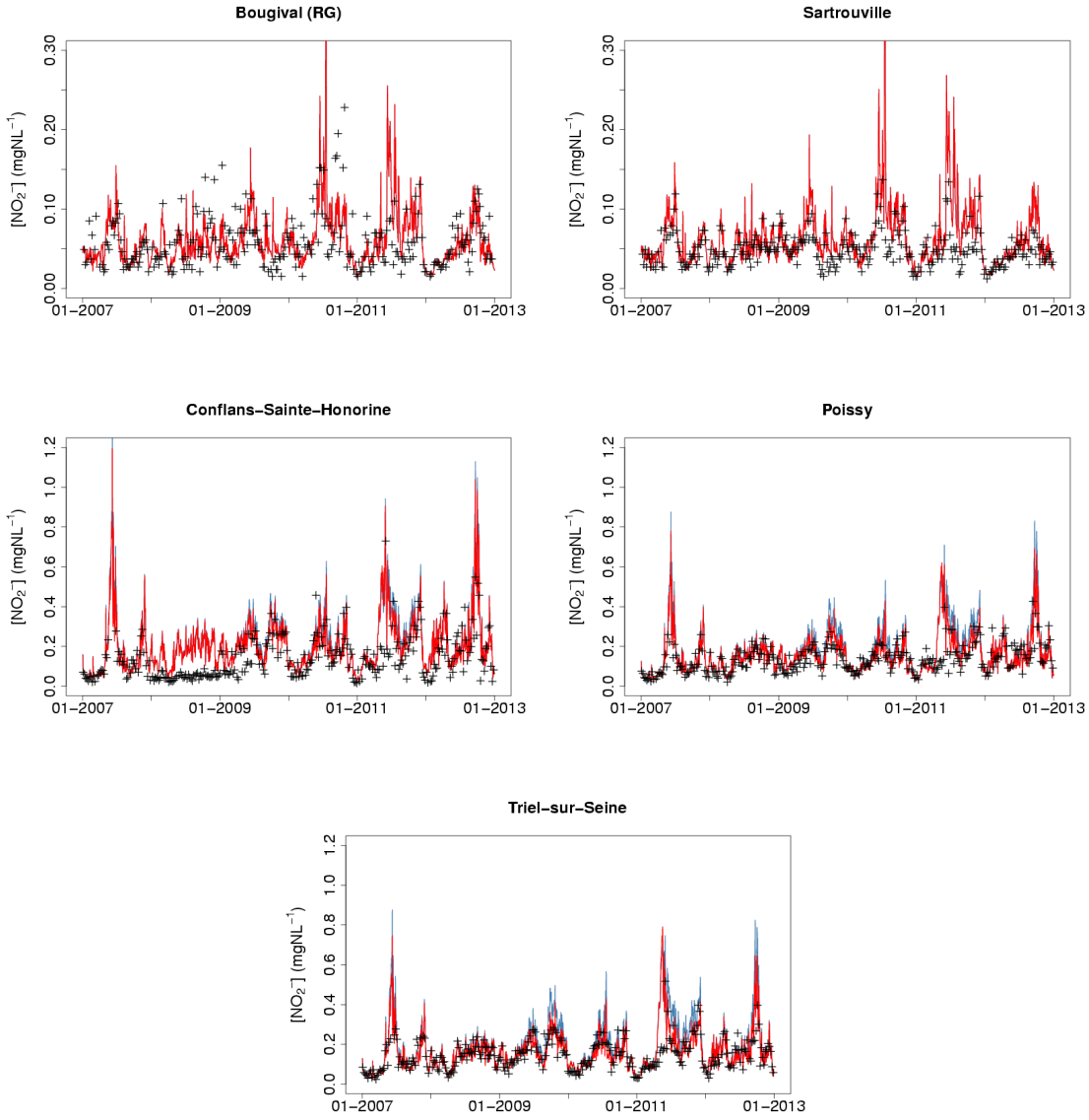


FIGURE D.28 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.13 – Critères statistiques des concentrations en NO_2^- simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	273	0.040	0.017	0.052	0.029	0.56	0.012	0.027	0.052	0.029	0.56	0.012	0.027
Choisy-le-Roi	257	0.024	0.008	0.025	0.009	0.67	0.002	0.007	0.025	0.009	0.67	0.002	0.007
Ivry-sur-Seine	246	0.028	0.011	0.028	0.010	0.62	0.000	0.009	0.028	0.010	0.62	0.000	0.009
Suresnes	266	0.033	0.017	0.038	0.013	0.43	0.005	0.017	0.038	0.013	0.43	0.005	0.017
Argenteuil	287	0.035	0.016	0.041	0.019	0.39	0.006	0.020	0.041	0.019	0.39	0.006	0.020
Chatou (RD)	277	0.043	0.019	0.060	0.031	0.70	0.018	0.028	0.060	0.031	0.70	0.018	0.028
Bougival (RG)	281	0.058	0.034	0.062	0.035	0.58	0.004	0.032	0.062	0.035	0.58	0.004	0.032
Sartrouville	303	0.049	0.021	0.062	0.032	0.73	0.013	0.025	0.062	0.032	0.73	0.013	0.025
Conflans-Sainte-Honorine	296	0.139	0.107	0.208	0.125	0.77	0.070	0.107	0.196	0.113	0.74	0.057	0.098
Poissy	302	0.136	0.068	0.174	0.103	0.71	0.038	0.081	0.155	0.086	0.67	0.019	0.067
Triel-sur-Seine	301	0.146	0.074	0.187	0.117	0.79	0.041	0.085	0.161	0.096	0.70	0.015	0.070
total	3089	0.069	0.049	0.088	0.071		0.020	0.053	0.083	0.062		0.014	0.047

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	145	0.043	0.019	0.062	0.034	0.54	0.019	0.034	0.062	0.034	0.54	0.019	0.034
Choisy-le-Roi	142	0.023	0.008	0.025	0.010	0.65	0.002	0.008	0.025	0.010	0.65	0.002	0.008
Ivry-sur-Seine	130	0.029	0.012	0.029	0.011	0.64	0.000	0.010	0.029	0.011	0.64	0.000	0.010
Suresnes	139	0.034	0.017	0.043	0.015	0.45	0.009	0.019	0.043	0.015	0.45	0.009	0.019
Argenteuil	146	0.036	0.014	0.049	0.023	0.52	0.013	0.023	0.049	0.023	0.52	0.013	0.023
Chatou (RD)	141	0.050	0.022	0.075	0.035	0.66	0.025	0.036	0.075	0.035	0.66	0.025	0.036
Bougival (RG)	142	0.067	0.039	0.078	0.042	0.55	0.011	0.040	0.078	0.042	0.55	0.011	0.040
Sartrouville	151	0.056	0.024	0.079	0.034	0.69	0.023	0.034	0.079	0.034	0.69	0.023	0.034
Conflans-Sainte-Honorine	143	0.199	0.114	0.285	0.128	0.70	0.086	0.129	0.261	0.119	0.66	0.063	0.115
Poissy	147	0.170	0.067	0.240	0.104	0.57	0.070	0.111	0.205	0.091	0.50	0.035	0.089
Triel-sur-Seine	146	0.196	0.068	0.263	0.121	0.60	0.067	0.118	0.215	0.105	0.47	0.020	0.097
total	1572	0.083	0.049	0.113	0.072		0.030	0.067	0.103	0.065		0.020	0.058

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	128	0.037	0.013	0.040	0.014	0.56	0.003	0.013	0.040	0.014	0.56	0.003	0.013
Choisy-le-Roi	115	0.024	0.007	0.025	0.008	0.72	0.001	0.006	0.025	0.008	0.72	0.001	0.006
Ivry-sur-Seine	116	0.026	0.009	0.027	0.009	0.58	0.000	0.008	0.027	0.009	0.58	0.000	0.008
Suresnes	127	0.033	0.018	0.032	0.009	0.51	0.000	0.015	0.032	0.009	0.51	0.000	0.015
Argenteuil	141	0.034	0.017	0.033	0.009	0.33	-0.001	0.017	0.033	0.009	0.33	-0.001	0.017
Chatou (RD)	136	0.035	0.012	0.045	0.016	0.59	0.010	0.017	0.045	0.016	0.59	0.010	0.017
Bougival (RG)	139	0.050	0.024	0.046	0.016	0.53	-0.003	0.021	0.046	0.016	0.53	-0.003	0.021
Sartrouville	152	0.042	0.015	0.045	0.016	0.75	0.003	0.012	0.045	0.016	0.75	0.003	0.012
Conflans-Sainte-Honorine	153	0.082	0.056	0.136	0.063	0.49	0.054	0.081	0.134	0.061	0.47	0.052	0.080
Poissy	155	0.104	0.051	0.111	0.045	0.74	0.007	0.036	0.108	0.043	0.74	0.004	0.035
Triel-sur-Seine	155	0.100	0.044	0.115	0.048	0.86	0.015	0.029	0.110	0.043	0.85	0.010	0.026
total	1517	0.054	0.031	0.063	0.032		0.009	0.032	0.062	0.031		0.008	0.031

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NO_2^-}$: concentration moyenne en NO_2^- totales ;
σ : écart-type des concentrations en NO_2^- totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.14 Concentrations en NO_2^- aux stations de mesure RCS

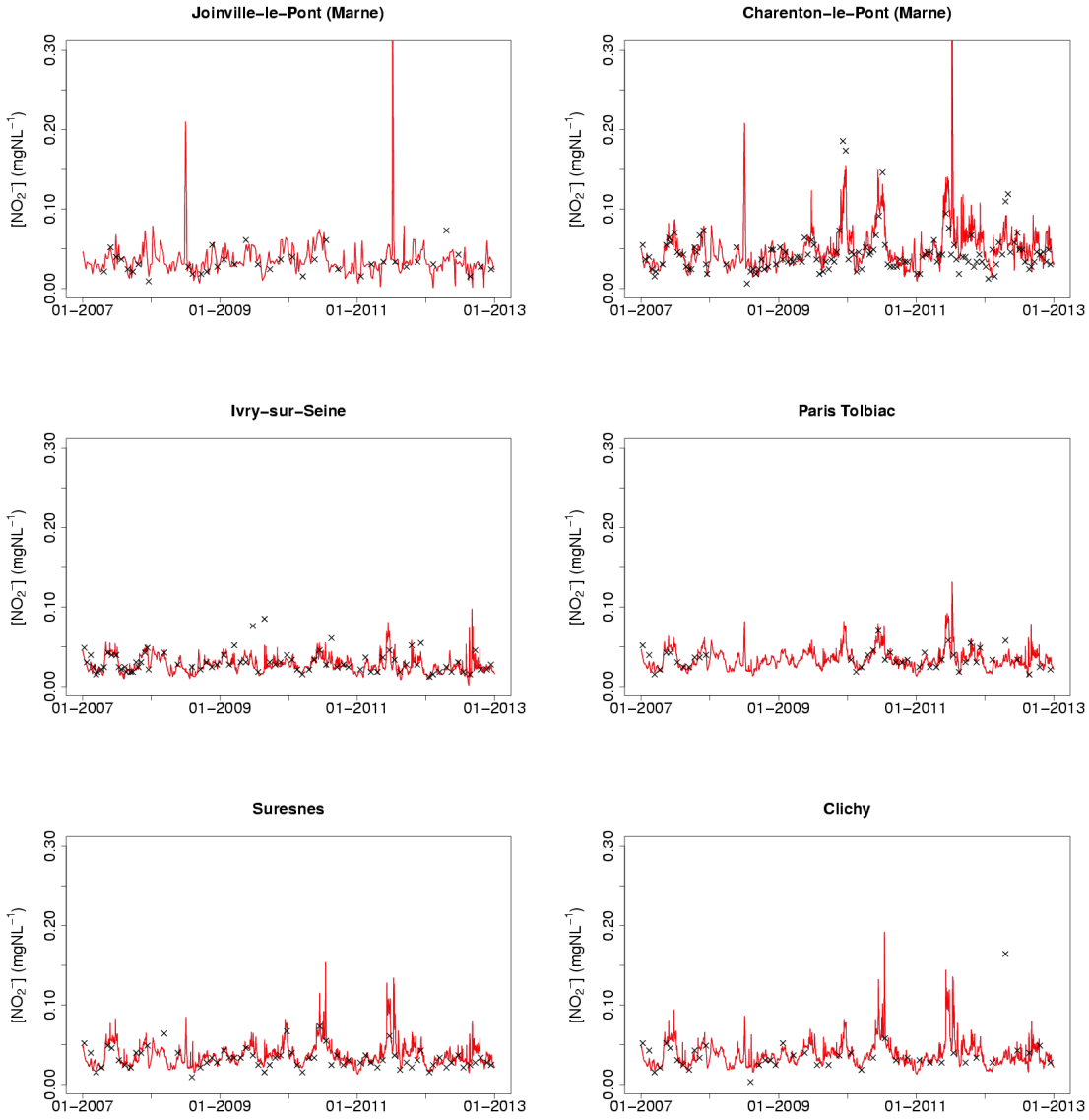


FIGURE D.29 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

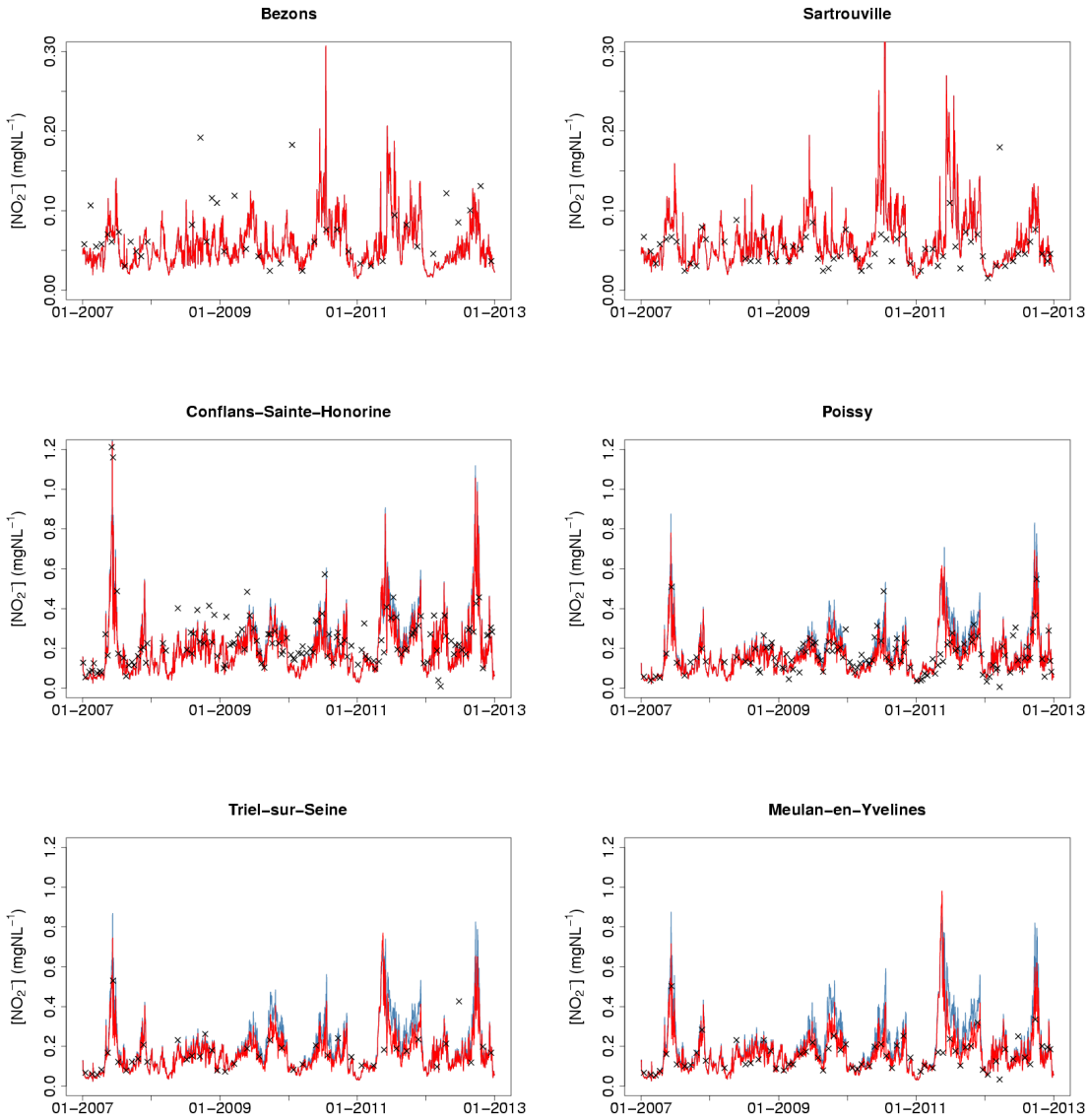


FIGURE D.30 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

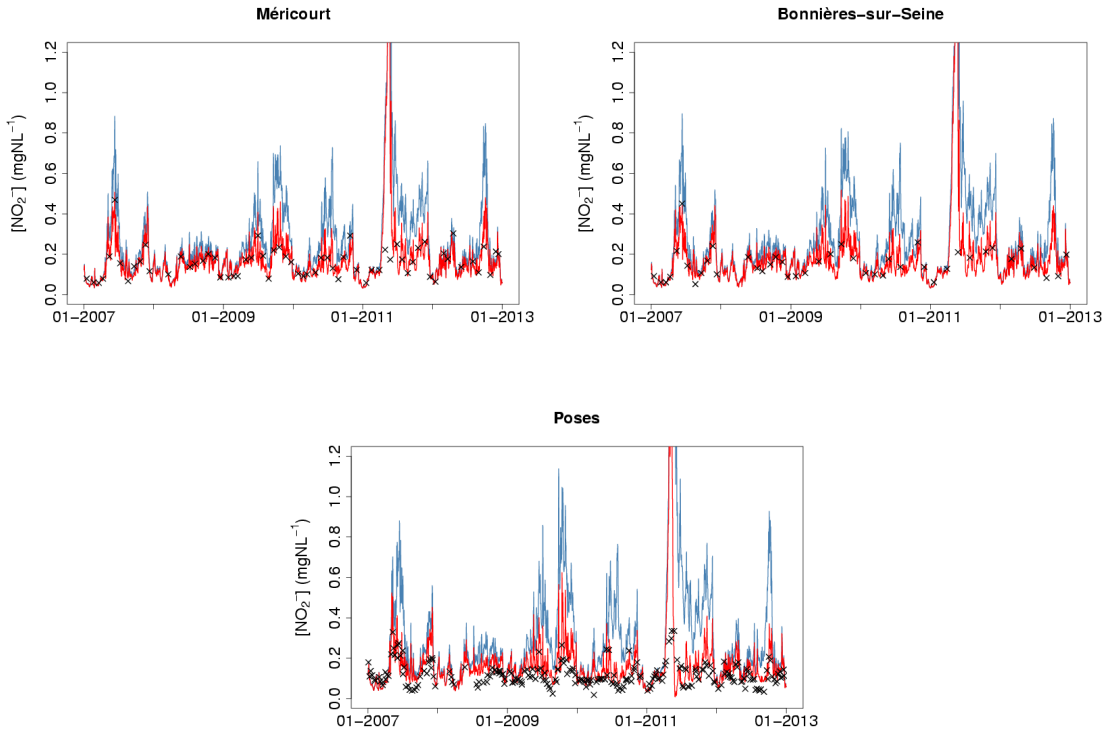


FIGURE D.31 – Chroniques de concentrations en NO_2^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.14 – Critères statistiques des concentrations en NO_2^- simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	38	0.032	0.014	0.034	0.012	0.49	0.002	0.013	0.034	0.012	0.49	0.002	0.013
Charenton-le-Pont (Marne)	130	0.044	0.026	0.050	0.024	0.74	0.005	0.019	0.050	0.024	0.74	0.005	0.019
Ivry-sur-Seine	78	0.030	0.013	0.028	0.011	0.73	-0.002	0.009	0.028	0.011	0.73	-0.002	0.009
Paris Tolbiac	42	0.035	0.012	0.036	0.014	0.81	0.001	0.008	0.036	0.014	0.81	0.001	0.008
Suresnes	67	0.033	0.013	0.038	0.016	0.75	0.006	0.012	0.038	0.016	0.75	0.006	0.012
Clichy	42	0.037	0.023	0.037	0.015	0.30	0.001	0.023	0.037	0.015	0.30	0.001	0.023
Bezons	42	0.071	0.038	0.057	0.033	0.23	-0.015	0.047	0.057	0.033	0.23	-0.015	0.047
Sartrouville	68	0.052	0.024	0.062	0.029	0.53	0.011	0.028	0.062	0.029	0.53	0.011	0.028
Conflans-Sainte-Honorine	134	0.241	0.155	0.219	0.131	0.71	-0.022	0.114	0.207	0.122	0.70	-0.033	0.117
Poissy	120	0.165	0.092	0.191	0.113	0.72	0.025	0.084	0.168	0.096	0.65	0.003	0.078
Triel	44	0.164	0.088	0.175	0.098	0.56	0.011	0.089	0.153	0.081	0.53	-0.011	0.083
Meulan-en-Yvelines	68	0.155	0.078	0.196	0.115	0.74	0.041	0.087	0.161	0.084	0.71	0.006	0.062
Méricourt	67	0.159	0.073	0.262	0.203	0.71	0.103	0.190	0.173	0.121	0.65	0.015	0.094
Bonnières-sur-Seine	45	0.153	0.072	0.270	0.259	0.60	0.117	0.252	0.182	0.171	0.50	0.029	0.151
Poses	235	0.119	0.057	0.318	0.344	0.65	0.200	0.368	0.172	0.159	0.64	0.053	0.141
total	1220	0.112	0.073	0.164	0.180		0.052	0.183	0.121	0.105		0.010	0.089

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	21	0.035	0.014	0.038	0.010	0.37	0.004	0.014	0.038	0.010	0.37	0.004	0.014
Charenton-le-Pont (Marne)	70	0.049	0.032	0.059	0.027	0.80	0.010	0.022	0.059	0.027	0.80	0.010	0.022
Ivry-sur-Seine	38	0.034	0.015	0.031	0.012	0.62	-0.003	0.012	0.031	0.012	0.62	-0.003	0.012
Paris Tolbiac	19	0.039	0.014	0.044	0.015	0.83	0.005	0.010	0.044	0.015	0.83	0.005	0.010
Suresnes	31	0.034	0.014	0.046	0.019	0.86	0.012	0.015	0.046	0.019	0.86	0.012	0.015
Clichy	18	0.041	0.032	0.045	0.017	0.14	0.005	0.034	0.045	0.017	0.14	0.005	0.034
Bezons	18	0.069	0.027	0.073	0.041	0.30	0.004	0.042	0.073	0.041	0.30	0.004	0.042
Sartrouville	39	0.057	0.028	0.075	0.032	0.44	0.018	0.036	0.075	0.032	0.44	0.018	0.036
Conflans-Sainte-Honorine	73	0.286	0.181	0.289	0.133	0.67	0.003	0.135	0.270	0.127	0.65	-0.017	0.139
Poissy	67	0.207	0.092	0.253	0.113	0.62	0.045	0.103	0.215	0.101	0.53	0.008	0.094
Triel	22	0.198	0.082	0.237	0.096	0.37	0.039	0.108	0.198	0.084	0.32	0.000	0.097
Meulan-en-Yvelines	39	0.186	0.081	0.259	0.111	0.64	0.073	0.113	0.202	0.084	0.57	0.016	0.078
Méricourt	37	0.195	0.071	0.369	0.213	0.54	0.174	0.253	0.223	0.138	0.48	0.028	0.124
Bonnières-sur-Seine	23	0.190	0.074	0.396	0.302	0.43	0.206	0.347	0.244	0.214	0.35	0.054	0.208
Poses	126	0.132	0.068	0.455	0.414	0.65	0.323	0.494	0.207	0.202	0.63	0.075	0.184
total	641	0.134	0.083	0.229	0.221		0.095	0.246	0.156	0.131		0.021	0.115

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_2^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	17	0.028	0.012	0.028	0.013	0.54	0.000	0.012	0.028	0.013	0.54	0.000	0.012
Charenton-le-Pont (Marne)	60	0.039	0.017	0.039	0.013	0.46	0.000	0.016	0.039	0.013	0.46	0.000	0.016
Ivry-sur-Seine	40	0.027	0.011	0.025	0.009	0.86	-0.002	0.006	0.025	0.009	0.86	-0.002	0.006
Paris Tolbiac	23	0.031	0.009	0.030	0.008	0.69	-0.001	0.007	0.030	0.008	0.69	-0.001	0.007
Suresnes	36	0.031	0.011	0.031	0.009	0.70	0.000	0.008	0.031	0.009	0.70	0.000	0.008
Clichy	24	0.033	0.011	0.031	0.009	0.77	-0.002	0.007	0.031	0.009	0.77	-0.002	0.007
Bezons	24	0.073	0.045	0.044	0.014	0.47	-0.030	0.050	0.044	0.014	0.47	-0.030	0.050
Sartrouville	29	0.044	0.015	0.045	0.012	0.73	0.001	0.010	0.045	0.012	0.73	0.001	0.010
Conflans-Sainte-Honorine	61	0.186	0.087	0.133	0.056	0.69	-0.052	0.082	0.132	0.056	0.69	-0.054	0.082
Poissy	53	0.111	0.056	0.111	0.041	0.51	0.000	0.050	0.108	0.038	0.48	-0.003	0.051
Triel	22	0.128	0.080	0.110	0.042	0.69	-0.018	0.062	0.106	0.040	0.68	-0.021	0.064
Meulan-en-Yvelines	29	0.113	0.049	0.109	0.040	0.87	-0.004	0.025	0.104	0.037	0.86	-0.009	0.027
Méricourt	30	0.113	0.043	0.125	0.053	0.92	0.013	0.025	0.110	0.043	0.95	-0.002	0.014
Bonnières-sur-Seine	22	0.113	0.042	0.132	0.061	0.83	0.020	0.040	0.116	0.050	0.89	0.003	0.023
Poses	109	0.103	0.035	0.159	0.094	0.62	0.056	0.095	0.131	0.065	0.64	0.027	0.057
total	579	0.086	0.045	0.090	0.053		0.004	0.055	0.083	0.041		-0.004	0.044

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NO_2^-}$: concentration moyenne en NO_2^- totales ;
σ : écart-type des concentrations en NO_2^- totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.15 Variabilité des concentrations en NO_2^-

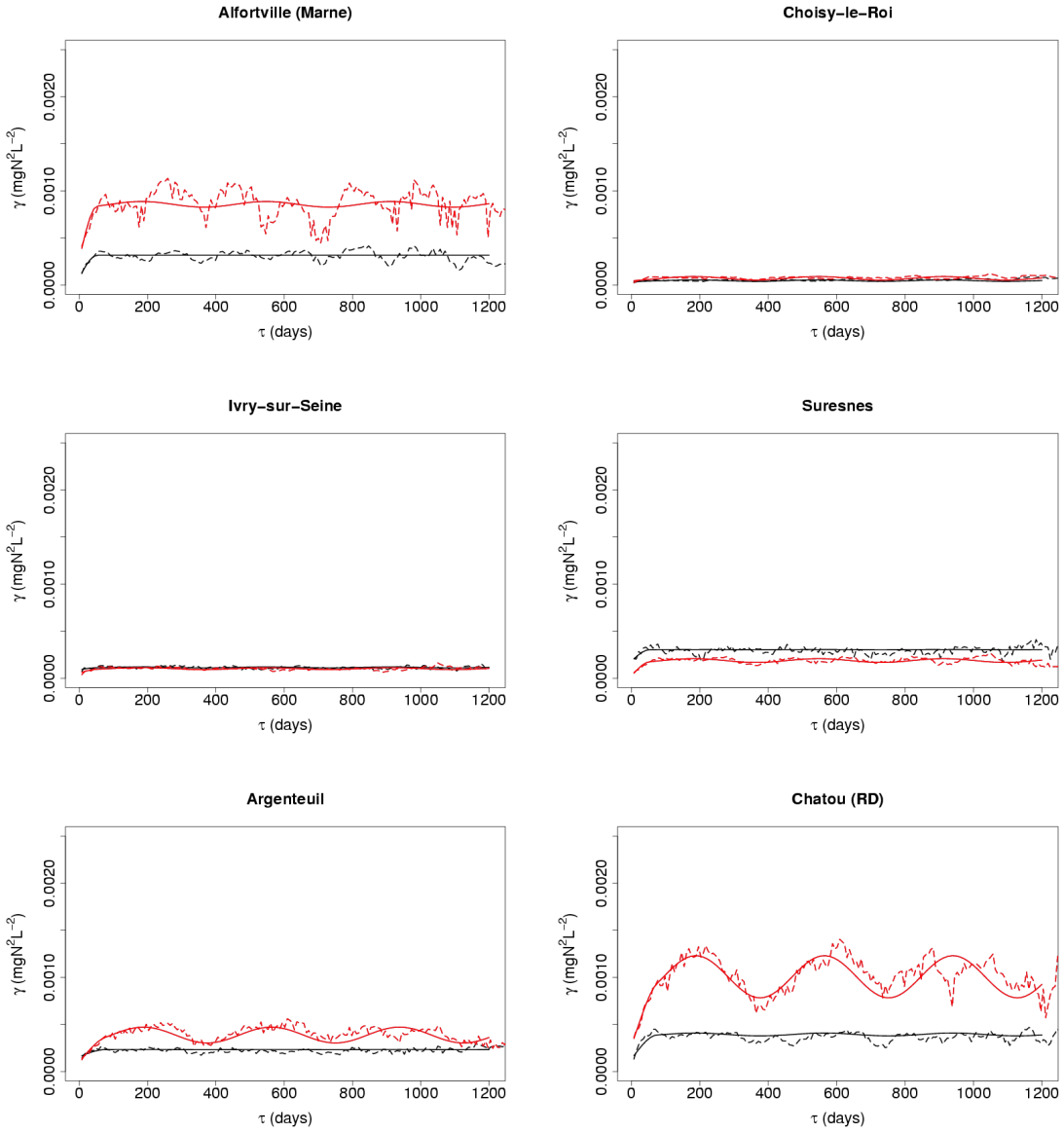


FIGURE D.32 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NO_2^- (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre l'amont du domaine simulé et Chatou

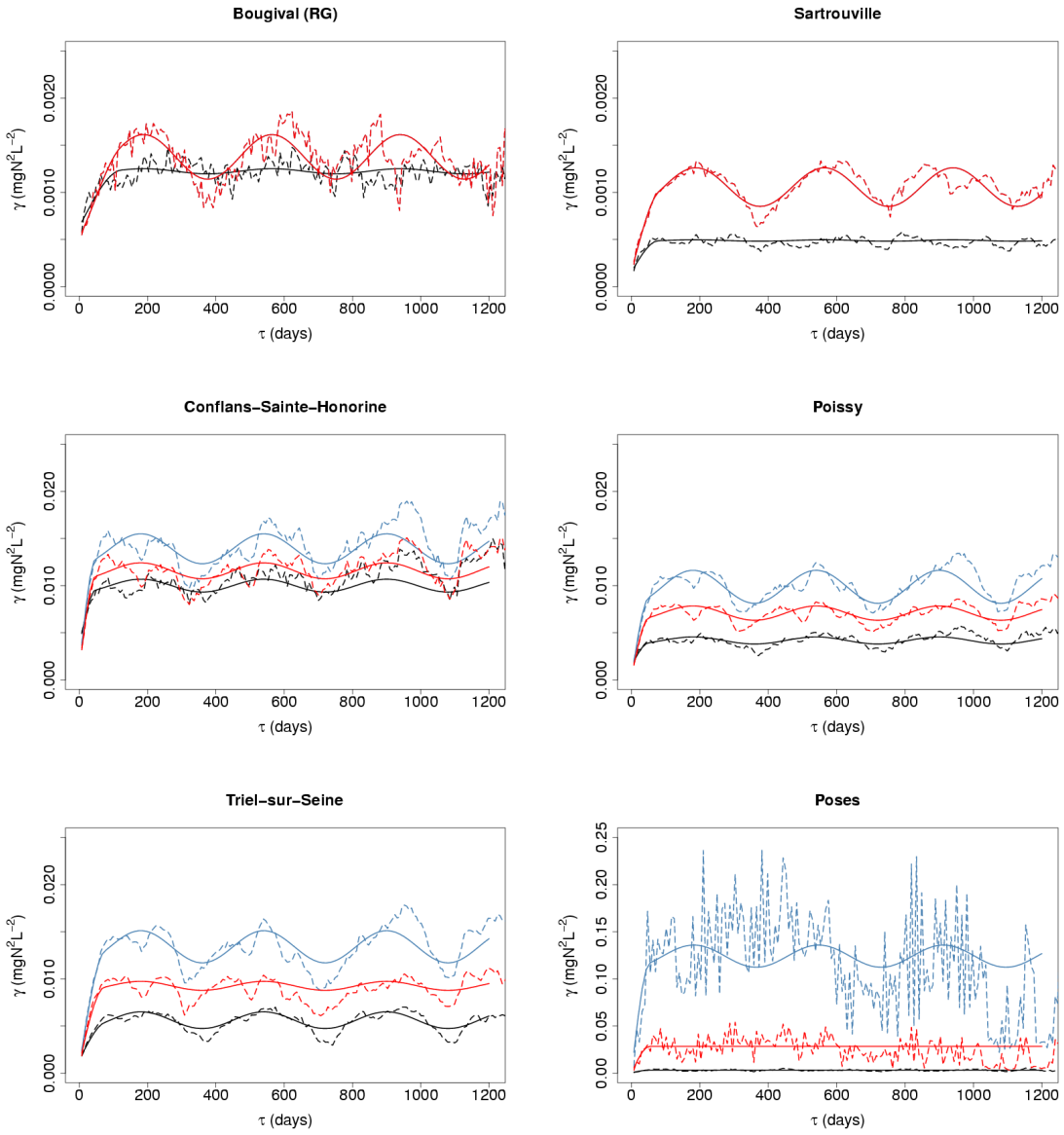


FIGURE D.33 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NO_2^- (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre Bougival et Poses

TABLE D.15 – Critères d'ajustement de modèles variographiques aux variogrammes simples et croisés des concentrations mesurées et simulées en NO_2^-

OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite $\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante sphérique portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante périodique période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	0.32	0.25	3.46	-0.18	52	0.75	2.33	0.92	365	0.00		
Choisy-le-Roi	0.05	0.74	1.29	0.59	50	0.09	2.00	0.88	365	0.17	2.38	0.65
Ivry-sur-Seine	0.12	0.78	0.61	0.58	50	0.17	1.85	0.92	365	0.04	2.00	0.85
Suresnes	0.30	0.60	0.14	0.35	54	0.39	1.18	0.70	365	0.00	20.00	-0.89
Argenteuil	0.23	0.67	0.70	0.26	75	0.32	2.59	0.86	375	0.00	84.00	-0.98
Chatou (RD)	0.39	0.34	2.11	0.35	75	0.63	2.05	0.93	376	0.04	14.93	1.00
Bougival (RG)	1.22	0.52	0.82	0.42	122	0.46	1.11	0.73	376	0.02	8.78	1.00
Sartrouville	0.49	0.32	1.09	0.44	79	0.66	2.09	0.91	376	0.01	29.29	0.98
Conflans-Sainte-Honorine	10.00	0.36	0.33	0.72	47	0.57	1.96	0.82	360	0.07	2.34	0.85
Poissy	4.19	0.36	0.14	0.30	50	0.55	3.45	0.83	360	0.09	4.69	0.94
Triel-sur-Seine	5.62	0.26	0.60	0.55	73	0.58	3.32	0.83	360	0.16	1.93	1.00
Poses	3.36	0.16	0.01	-1.00	53	0.84	39.96	0.76	365	0.00		

distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} (mgN·L^{-1})^2	Effet de pépite $\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante sphérique portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	Composante périodique période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	0.32	0.25	3.46	-0.18	52	0.75	2.33	0.92	365	0.00		
Choisy-le-Roi	0.05	0.74	1.29	0.59	50	0.09	2.00	0.88	365	0.17	2.38	0.65
Ivry-sur-Seine	0.12	0.78	0.61	0.58	50	0.17	1.85	0.92	365	0.04	2.00	0.85
Suresnes	0.30	0.60	0.14	0.35	54	0.39	1.18	0.70	365	0.00	20.00	-0.89
Argenteuil	0.23	0.67	0.70	0.26	75	0.32	2.59	0.86	375	0.00	84.00	-0.98
Chatou (RD)	0.39	0.34	2.11	0.35	75	0.63	2.05	0.93	376	0.04	14.93	1.00
Bougival (RG)	1.22	0.52	0.82	0.42	122	0.46	1.11	0.73	376	0.02	8.78	1.00
Sartrouville	0.49	0.32	1.09	0.44	79	0.66	2.09	0.91	376	0.01	29.29	0.98
Conflans-Sainte-Honorine	10.00	0.36	0.29	0.69	47	0.57	1.71	0.79	360	0.07	1.24	0.77
Poissy	4.19	0.36	0.20	0.18	50	0.55	2.63	0.78	360	0.09	2.03	0.92
Triel-sur-Seine	5.62	0.27	0.70	0.33	73	0.57	2.40	0.77	360	0.16	0.53	1.00
Poses	3.36	0.15	0.08	-1.00	53	0.85	9.96	0.71	365	0.00		

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

D.16 Concentrations en NO_3^- aux stations de mesure SIAAP

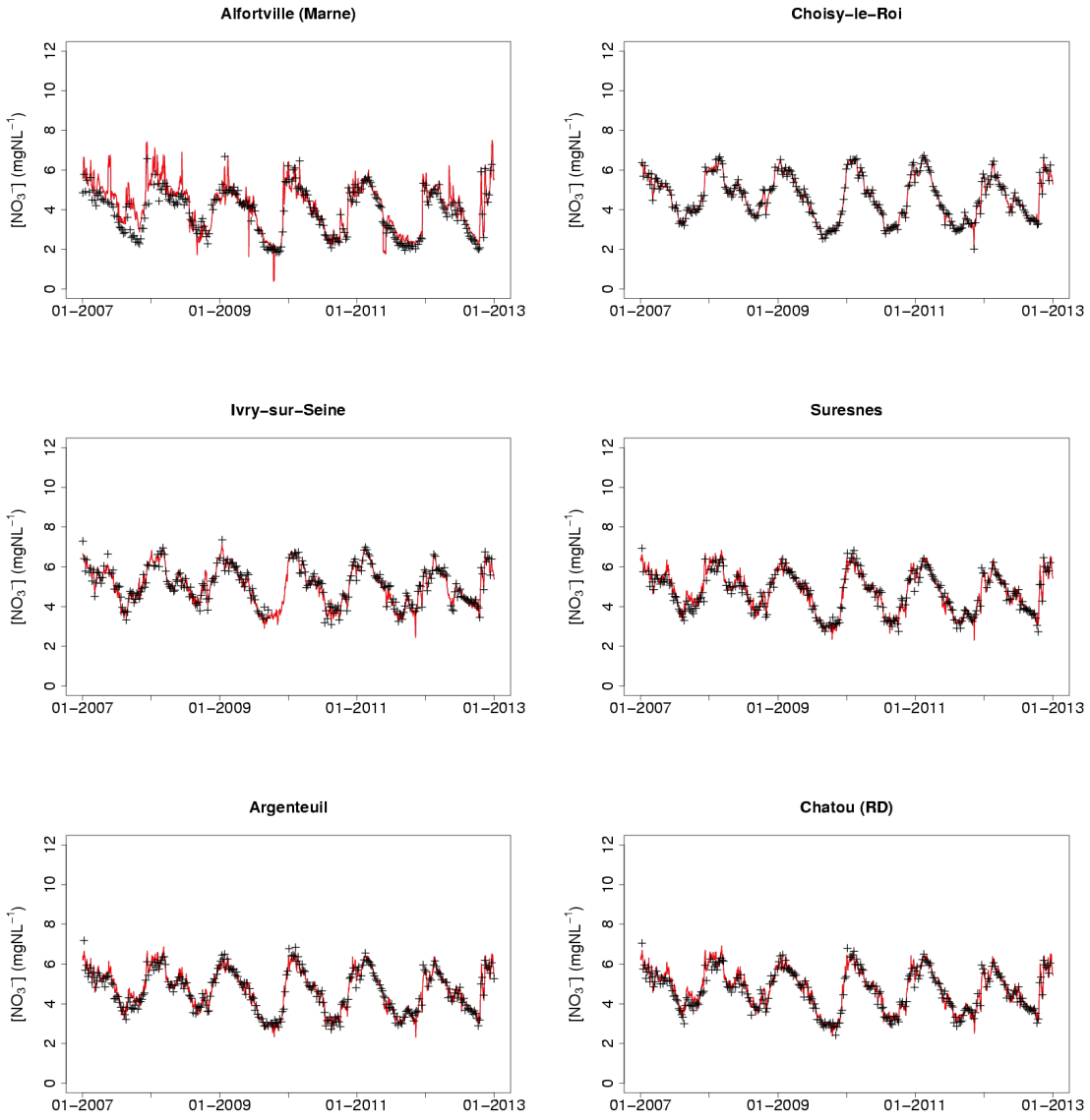


FIGURE D.34 – Chroniques de concentrations en NO_3^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

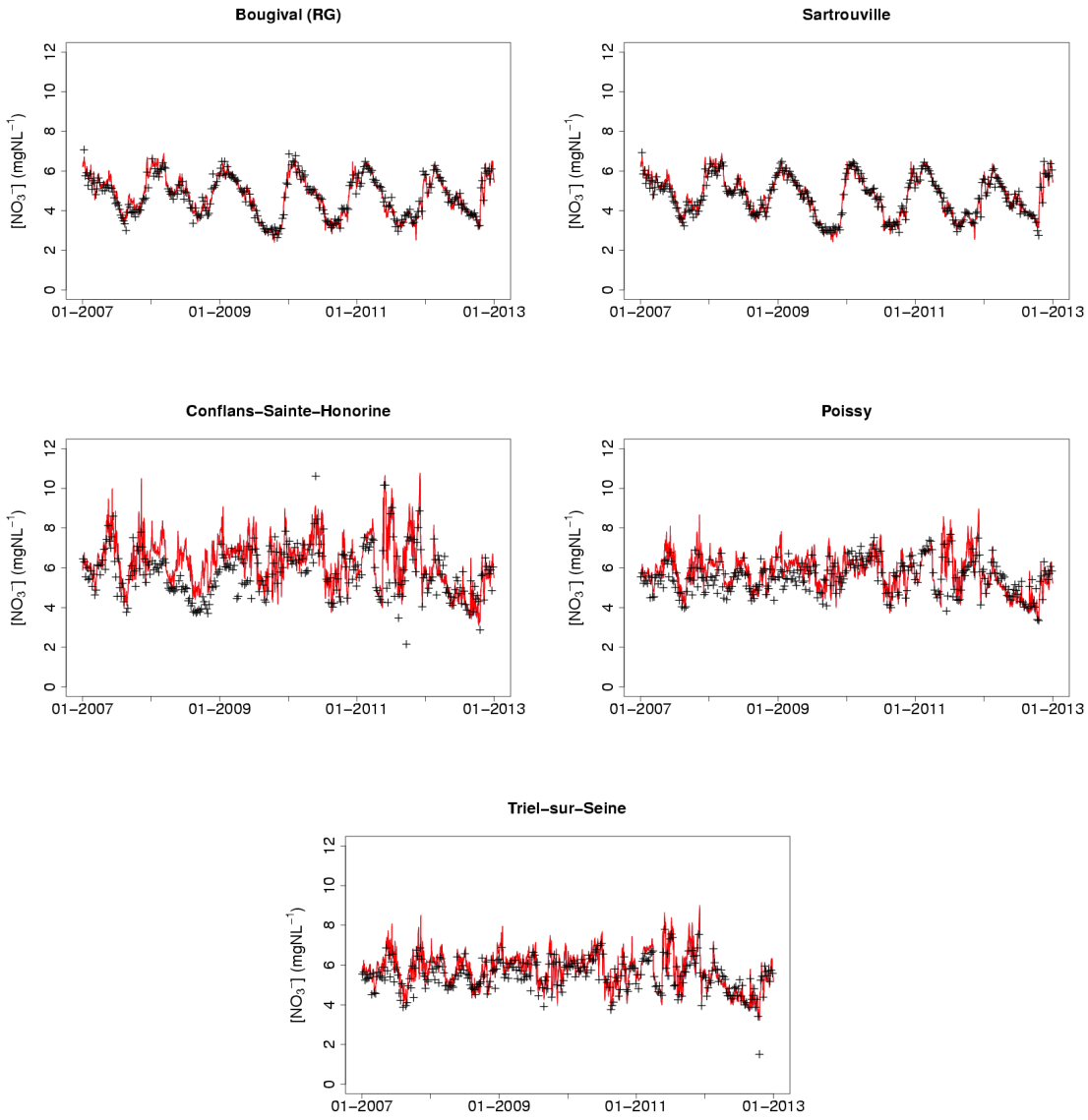


FIGURE D.35 – Chroniques de concentrations en NO_3^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.16 – Critères statistiques des concentrations en NO_3^- simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	287	3.88	1.17	4.12	1.19	0.93	0.24	0.50	4.12	1.19	0.93	0.24	0.50
Choisy-le-Roi	286	4.62	1.10	4.61	1.10	1.00	-0.01	0.01	4.61	1.10	1.00	-0.01	0.01
Ivry-sur-Seine	273	5.12	0.94	5.08	0.96	0.97	-0.04	0.24	5.08	0.96	0.97	-0.04	0.24
Suresnes	282	4.70	1.01	4.73	0.99	0.97	0.04	0.26	4.73	0.99	0.97	0.04	0.26
Argenteuil	288	4.66	1.04	4.69	1.01	0.97	0.03	0.23	4.69	1.01	0.97	0.03	0.23
Chatou (RD)	286	4.66	1.01	4.74	0.99	0.97	0.08	0.26	4.74	0.99	0.97	0.08	0.26
Bougival (RG)	286	4.72	1.00	4.73	1.00	0.96	0.01	0.27	4.73	1.00	0.96	0.01	0.27
Sartrouville	305	4.72	0.99	4.76	1.00	0.98	0.04	0.22	4.76	1.00	0.98	0.04	0.22
Conflans-Sainte-Honorine	305	5.77	1.23	6.22	1.19	0.81	0.45	0.88	6.24	1.20	0.81	0.47	0.89
Poissy	306	5.53	0.83	5.70	0.87	0.83	0.16	0.52	5.72	0.88	0.83	0.19	0.54
Triel-sur-Seine	304	5.50	0.80	5.68	0.87	0.90	0.18	0.41	5.71	0.88	0.91	0.21	0.43
total	3208	4.91	1.02	5.02	1.03		0.11	0.41	5.03	1.03		0.12	0.42

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	148	3.18	0.88	3.41	0.96	0.88	0.23	0.50	3.41	0.96	0.88	0.23	0.50
Choisy-le-Roi	149	3.98	0.82	3.97	0.82	1.00	-0.01	0.01	3.97	0.82	1.00	-0.01	0.01
Ivry-sur-Seine	136	4.71	0.78	4.59	0.78	0.94	-0.12	0.30	4.59	0.78	0.94	-0.12	0.30
Suresnes	142	4.13	0.76	4.16	0.78	0.96	0.02	0.23	4.16	0.78	0.96	0.02	0.23
Argenteuil	142	4.03	0.78	4.07	0.80	0.96	0.04	0.22	4.07	0.80	0.96	0.04	0.22
Chatou (RD)	142	4.08	0.78	4.15	0.79	0.95	0.08	0.25	4.15	0.79	0.95	0.08	0.25
Bougival (RG)	142	4.16	0.78	4.14	0.79	0.95	-0.02	0.26	4.14	0.79	0.95	-0.02	0.26
Sartrouville	151	4.14	0.78	4.16	0.79	0.96	0.02	0.22	4.16	0.79	0.96	0.02	0.22
Conflans-Sainte-Honorine	150	5.91	1.48	6.32	1.41	0.81	0.42	0.99	6.35	1.42	0.81	0.45	1.00
Poissy	150	5.50	0.89	5.73	1.01	0.86	0.22	0.56	5.77	1.02	0.86	0.27	0.59
Triel-sur-Seine	149	5.58	0.91	5.69	1.00	0.91	0.11	0.42	5.75	1.01	0.91	0.17	0.45
total	1601	4.50	0.90	4.59	0.95		0.09	0.44	4.60	0.95		0.11	0.45

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Alfortville (Marne)	139	4.63	0.95	4.89	0.90	0.90	0.26	0.49	4.89	0.90	0.90	0.26	0.49
Choisy-le-Roi	137	5.33	0.92	5.32	0.92	1.00	-0.01	0.01	5.32	0.92	1.00	-0.01	0.01
Ivry-sur-Seine	137	5.52	0.90	5.57	0.88	0.98	0.04	0.16	5.57	0.88	0.98	0.04	0.16
Suresnes	140	5.27	0.90	5.33	0.81	0.95	0.05	0.28	5.33	0.81	0.95	0.05	0.28
Argenteuil	146	5.27	0.88	5.30	0.82	0.96	0.02	0.24	5.30	0.82	0.96	0.02	0.24
Chatou (RD)	144	5.24	0.87	5.32	0.82	0.96	0.08	0.27	5.32	0.82	0.96	0.08	0.27
Bougival (RG)	144	5.28	0.87	5.32	0.81	0.95	0.03	0.27	5.32	0.81	0.95	0.03	0.27
Sartrouville	154	5.29	0.83	5.35	0.82	0.97	0.05	0.21	5.35	0.82	0.97	0.05	0.21
Conflans-Sainte-Honorine	155	5.65	0.90	6.13	0.92	0.79	0.48	0.76	6.13	0.92	0.79	0.49	0.76
Poissy	156	5.56	0.76	5.67	0.71	0.80	0.11	0.48	5.67	0.71	0.80	0.11	0.48
Triel-sur-Seine	155	5.41	0.67	5.66	0.72	0.90	0.25	0.40	5.67	0.72	0.90	0.25	0.41
total	1607	5.32	0.86	5.45	0.81		0.13	0.38	5.45	0.80		0.13	0.38

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NO_3^-}$: concentration moyenne en NO_3^- totales ;
σ : écart-type des concentrations en NO_3^- totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.17 Concentrations en NO_3^- aux stations de mesure RCS

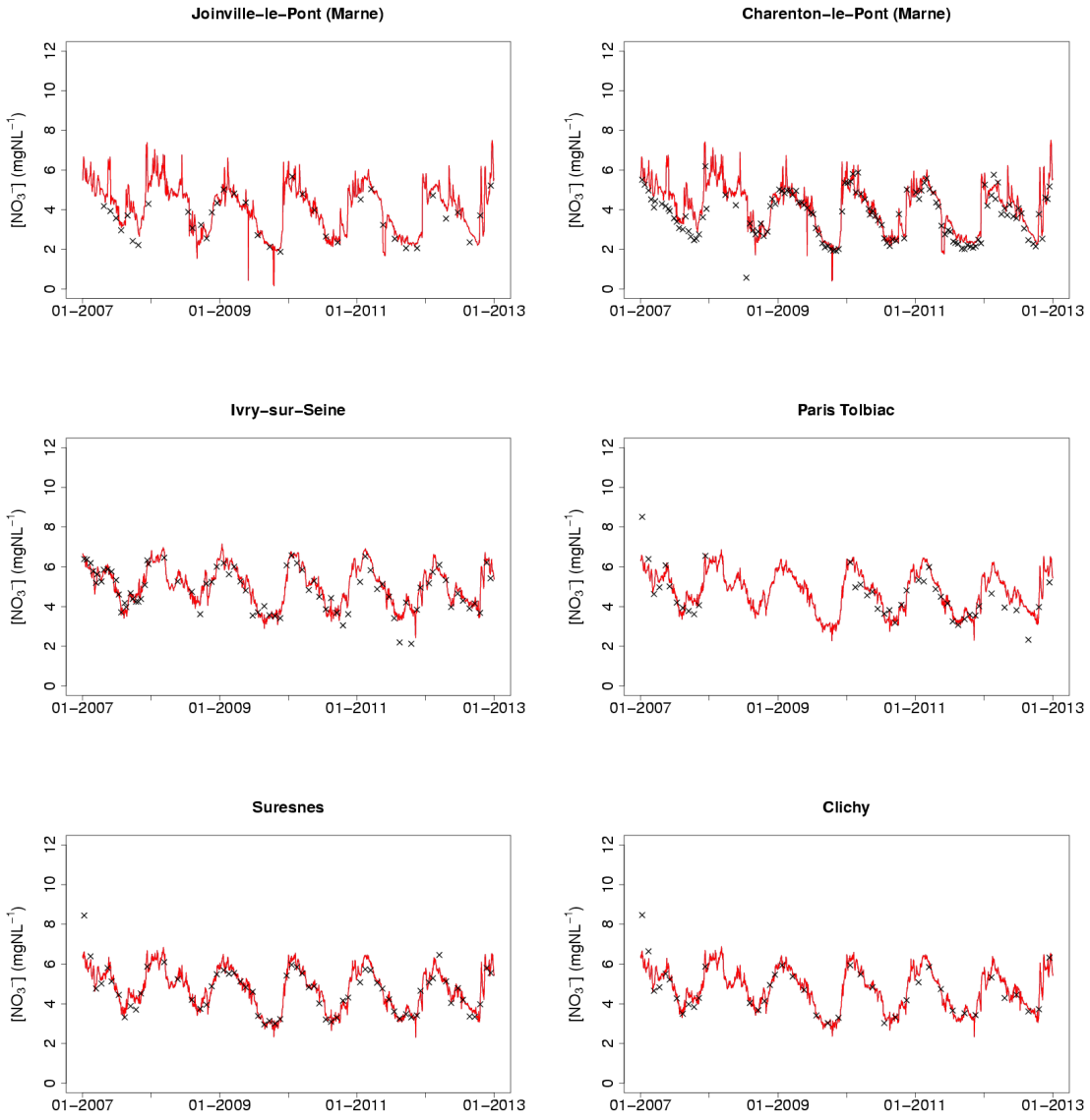


FIGURE D.36 – Chroniques de concentrations en NO_3^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

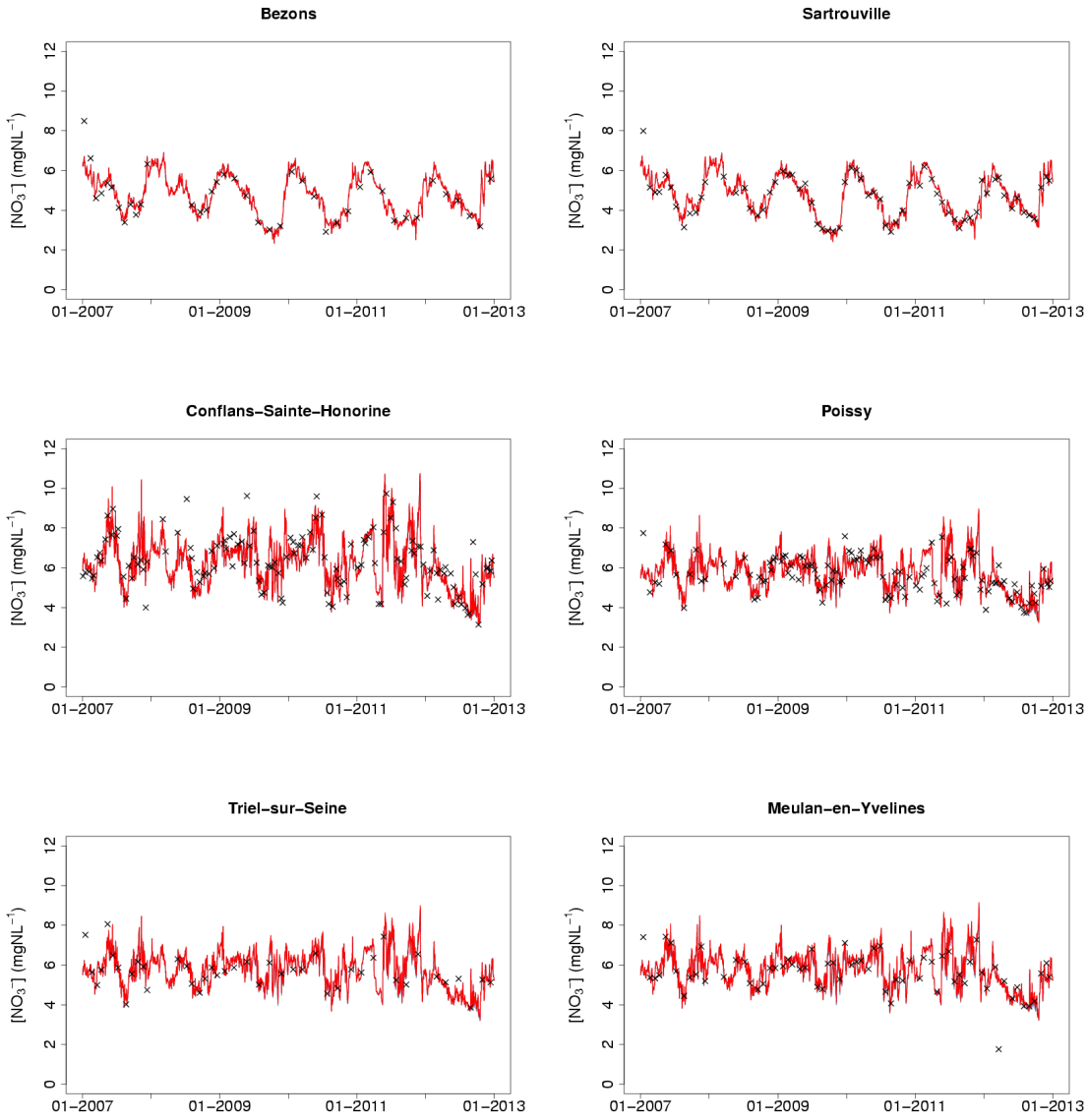


FIGURE D.37 – Chroniques de concentrations en NO_3^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

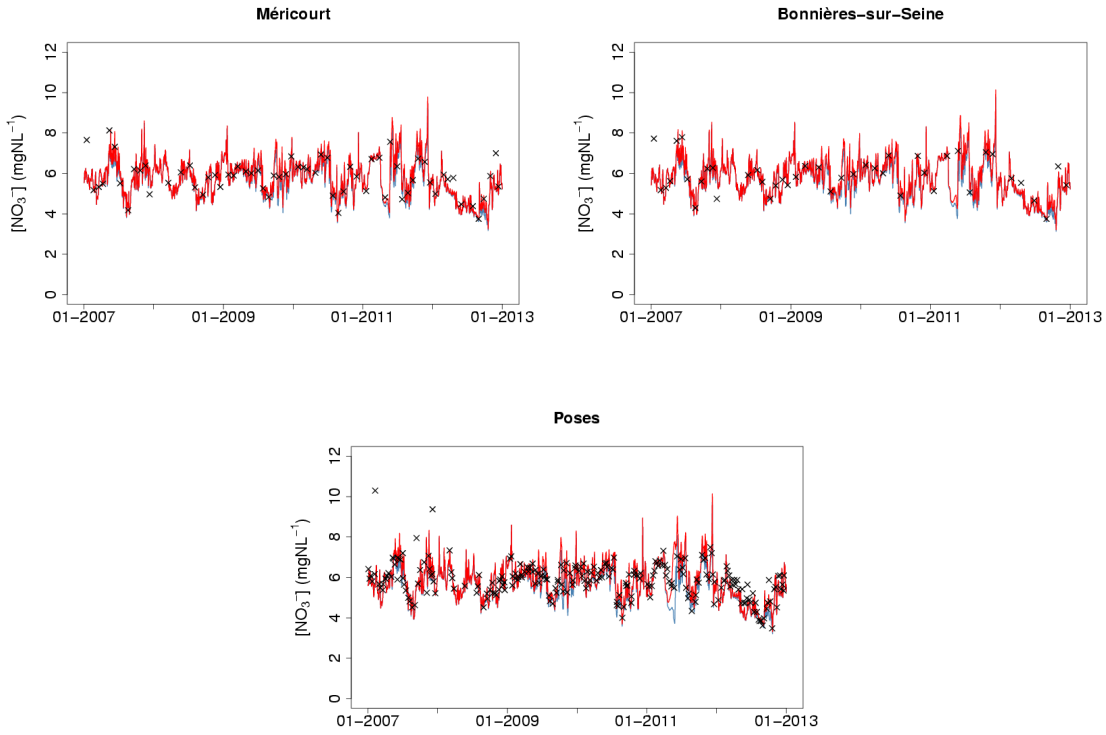


FIGURE D.38 – Chroniques de concentrations en NO_3^- observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.17 – Critères statistiques des concentrations en NO_3^- simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	38	3.55	1.03	3.85	1.11	0.90	0.30	0.57	3.85	1.11	0.90	0.30	0.57
Charenton-le-Pont (Marne)	129	3.70	1.15	4.06	1.18	0.88	0.35	0.68	4.06	1.18	0.88	0.35	0.68
Ivry-sur-Seine	78	4.87	1.04	5.05	0.97	0.92	0.18	0.44	5.05	0.97	0.92	0.18	0.44
Paris Tolbiac	42	4.53	1.14	4.79	0.98	0.87	0.26	0.62	4.79	0.98	0.87	0.26	0.62
Suresnes	67	4.63	1.07	4.74	0.99	0.95	0.10	0.35	4.74	0.99	0.95	0.10	0.35
Clichy	42	4.63	1.13	4.75	0.98	0.93	0.12	0.43	4.75	0.98	0.93	0.12	0.43
Bezons	42	4.63	1.14	4.74	0.97	0.94	0.11	0.41	4.74	0.97	0.94	0.11	0.41
Sartrouville	68	4.64	1.02	4.70	0.98	0.95	0.06	0.34	4.70	0.98	0.95	0.06	0.34
Conflans-Sainte-Honorine	134	6.33	1.36	6.26	1.21	0.80	-0.06	0.82	6.28	1.21	0.80	-0.05	0.83
Poissy	120	5.61	0.90	5.69	0.83	0.81	0.08	0.54	5.72	0.84	0.81	0.11	0.55
Triel	44	5.66	0.83	5.79	0.77	0.78	0.13	0.55	5.82	0.77	0.78	0.16	0.56
Meulan-en-Yvelines	68	5.62	0.96	5.77	0.89	0.79	0.15	0.63	5.81	0.90	0.78	0.19	0.65
Méricourt	67	5.81	0.87	5.74	0.85	0.86	-0.07	0.46	5.85	0.87	0.85	0.04	0.48
Bonnières-sur-Seine	45	5.89	0.88	5.72	0.77	0.81	-0.18	0.54	5.83	0.79	0.84	-0.06	0.49
Poses	239	5.84	0.85	5.66	0.89	0.75	-0.18	0.64	5.84	0.93	0.73	0.00	0.66
total	1223	5.23	1.03	5.29	1.00		0.05	0.59	5.34	1.01		0.11	0.60

Basses eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	21	2.90	0.74	3.23	0.96	0.81	0.32	0.66	3.23	0.96	0.81	0.32	0.66
Charenton-le-Pont (Marne)	69	3.08	0.91	3.45	1.04	0.76	0.37	0.78	3.45	1.04	0.76	0.37	0.78
Ivry-sur-Seine	38	4.38	0.94	4.60	0.77	0.85	0.22	0.54	4.60	0.77	0.85	0.22	0.54
Paris Tolbiac	19	3.96	0.82	4.27	0.75	0.86	0.30	0.52	4.27	0.75	0.86	0.30	0.52
Suresnes	31	4.08	0.82	4.16	0.78	0.98	0.08	0.20	4.16	0.78	0.98	0.08	0.20
Clichy	18	4.02	0.75	4.15	0.76	0.93	0.14	0.31	4.15	0.76	0.93	0.14	0.31
Bezons	18	4.05	0.76	4.16	0.73	0.94	0.12	0.28	4.16	0.73	0.94	0.12	0.28
Sartrouville	39	4.15	0.83	4.21	0.83	0.98	0.06	0.19	4.21	0.83	0.98	0.06	0.19
Conflans-Sainte-Honorine	73	6.35	1.52	6.36	1.37	0.81	0.01	0.91	6.39	1.38	0.81	0.04	0.91
Poissy	67	5.62	0.92	5.71	0.93	0.86	0.09	0.50	5.76	0.94	0.85	0.14	0.53
Triel	22	5.74	0.93	5.88	0.83	0.89	0.14	0.44	5.93	0.84	0.89	0.19	0.46
Meulan-en-Yvelines	39	5.58	1.13	5.84	0.99	0.80	0.26	0.73	5.91	1.01	0.80	0.33	0.75
Méricourt	37	5.85	0.96	5.75	0.97	0.89	-0.10	0.46	5.92	1.00	0.89	0.07	0.48
Bonnières-sur-Seine	23	6.00	0.97	5.73	0.90	0.90	-0.27	0.51	5.93	0.92	0.92	-0.08	0.38
Poses	130	5.79	0.83	5.64	0.99	0.82	-0.16	0.59	5.94	1.05	0.81	0.14	0.63
total	644	5.03	0.98	5.10	1.01		0.07	0.60	5.19	1.03		0.16	0.61

Hautes eaux		observations		OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)					distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}	$\overline{NO_3^-}$ mgN·L^{-1}	σ mgN·L^{-1}	ρ	bias mgN·L^{-1}	RMSE mgN·L^{-1}
Joinville-le-Pont (Marne)	17	4.39	0.70	4.66	0.68	0.89	0.26	0.42	4.66	0.68	0.89	0.26	0.42
Charenton-le-Pont (Marne)	60	4.44	0.94	4.78	0.90	0.90	0.34	0.53	4.78	0.90	0.90	0.34	0.53
Ivry-sur-Seine	40	5.35	0.90	5.48	0.94	0.95	0.13	0.31	5.48	0.94	0.95	0.13	0.31
Paris Tolbiac	23	5.01	1.15	5.24	0.92	0.82	0.22	0.69	5.24	0.92	0.82	0.22	0.69
Suresnes	36	5.12	1.03	5.25	0.88	0.91	0.12	0.44	5.25	0.88	0.91	0.12	0.44
Clichy	24	5.11	1.14	5.21	0.88	0.91	0.10	0.50	5.21	0.88	0.91	0.10	0.50
Bezons	24	5.09	1.17	5.19	0.89	0.93	0.10	0.48	5.19	0.89	0.93	0.10	0.48
Sartrouville	29	5.33	0.85	5.38	0.73	0.84	0.05	0.47	5.38	0.73	0.84	0.05	0.47
Conflans-Sainte-Honorine	61	6.30	1.14	6.14	0.95	0.80	-0.16	0.71	6.14	0.95	0.80	-0.15	0.71
Poissy	53	5.60	0.86	5.66	0.69	0.75	0.06	0.58	5.67	0.69	0.75	0.07	0.58
Triel	22	5.57	0.69	5.70	0.67	0.58	0.13	0.64	5.71	0.67	0.58	0.13	0.64
Meulan-en-Yvelines	29	5.68	0.66	5.68	0.70	0.78	0.00	0.46	5.68	0.70	0.78	0.01	0.46
Méricourt	30	5.75	0.72	5.72	0.66	0.77	-0.03	0.47	5.74	0.66	0.76	0.00	0.48
Bonnières-sur-Seine	22	5.77	0.76	5.70	0.59	0.66	-0.07	0.58	5.72	0.60	0.66	-0.05	0.58
Poses	109	5.90	0.87	5.69	0.74	0.66	-0.21	0.71	5.73	0.75	0.66	-0.17	0.70
total	579	5.47	0.93	5.50	0.80		0.03	0.58	5.51	0.80		0.04	0.57

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{NO_3^-}$: concentration moyenne en NO_3^- totales ;
σ : écart-type des concentrations en NO_3^- totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.18 Variabilité des concentrations en NO_3^-

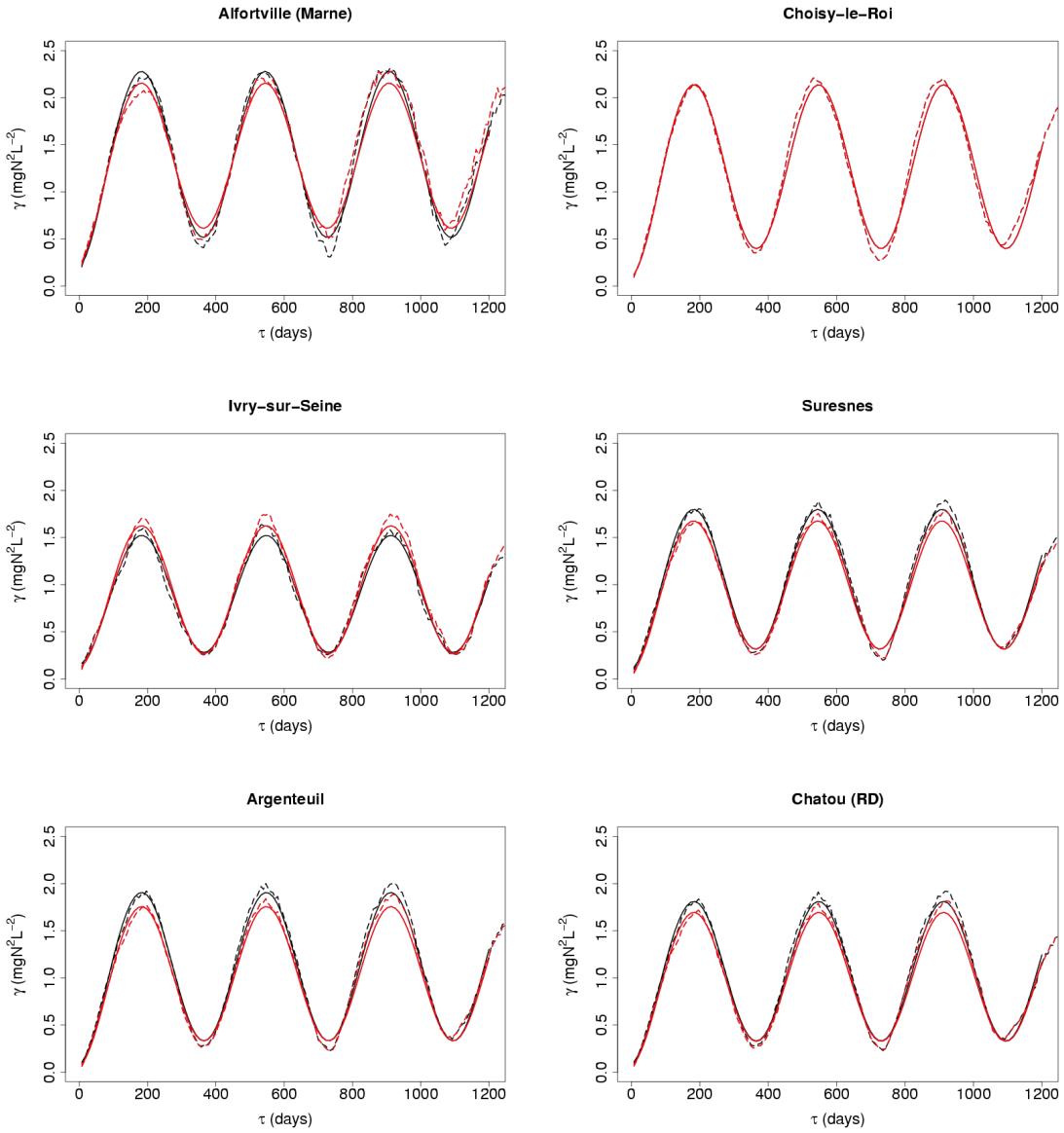


FIGURE D.39 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NO_3^- (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre l'amont du domaine simulé et Chatou

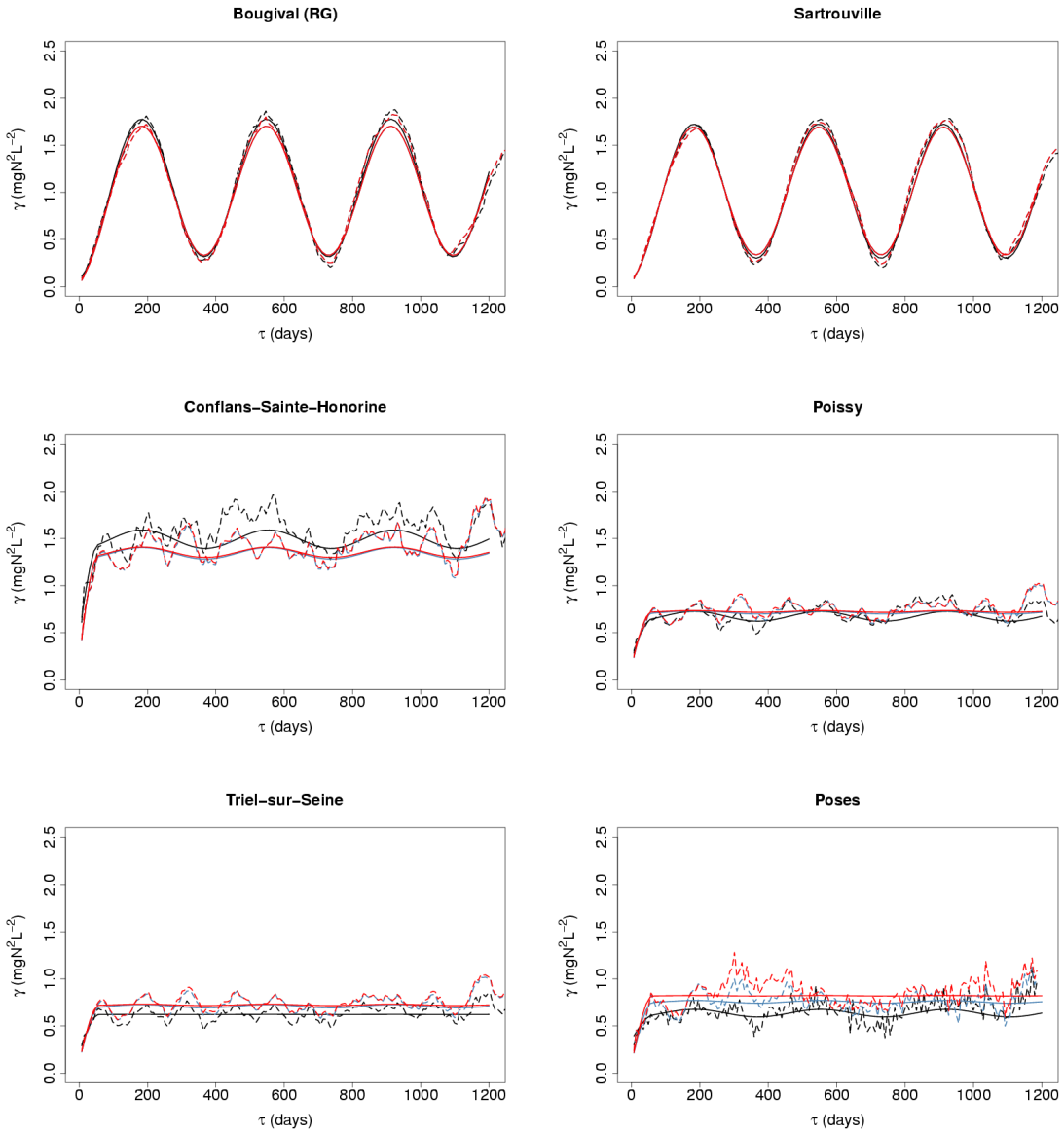


FIGURE D.40 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en NO_3^- (pointillés) observées (noir) et simulées sans (bleu) et avec navigation (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre Bougival et Poses

TABLE D.18 – Critères d'ajustement de modèles variographiques aux variogrammes simples et croisés des concentrations mesurées et simulées en NO_3^-

OA/ON rivière seulement ($S_{nit,ASN}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ $(mgN{\cdot}L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	1.40	0.14	1.11	0.83	116	0.23	1.23	0.88	363	0.63	0.88	1.00
Choisy-le-Roi	1.27	0.07	0.98	1.00	129	0.24	1.00	1.00	365	0.69	1.00	1.00
Ivry-sur-Seine	0.90	0.17	0.78	0.86	128	0.15	1.15	0.94	365	0.69	1.09	1.00
Suresnes	1.06	0.09	0.55	0.73	123	0.21	1.21	0.97	363	0.70	0.92	1.00
Argenteuil	1.12	0.07	0.68	0.73	127	0.23	1.09	0.98	365	0.70	0.91	1.00
Chatou (RD)	1.07	0.08	0.71	0.70	126	0.23	1.08	0.97	365	0.69	0.92	1.00
Bougival (RG)	1.05	0.08	0.67	0.71	131	0.22	1.19	0.97	365	0.70	0.94	1.00
Sartrouville	1.01	0.08	0.94	0.80	118	0.22	1.18	0.98	365	0.70	0.95	1.00
Conflans-Sainte-Honorine	1.49	0.33	0.49	0.64	54	0.61	1.15	0.90	369	0.07	0.62	0.88
Poissy	0.67	0.36	0.62	0.71	58	0.57	1.44	0.93	369	0.08	0.30	0.94
Triel-sur-Seine	0.62	0.37	0.55	0.76	57	0.63	1.44	1.00	369	0.00		
Poses	0.64	0.55	0.29	0.41	61	0.38	2.63	1.00	369	0.06	0.35	1.00

distinction entre OA/ON rivière et Seine Aval ($S_{nit,ASN\&SAV}$)

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ $(mgN{\cdot}L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Alfortville (Marne)	1.40	0.14	1.11	0.83	116	0.23	1.23	0.88	363	0.63	0.88	1.00
Choisy-le-Roi	1.27	0.07	0.98	1.00	129	0.24	1.00	1.00	365	0.69	1.00	1.00
Ivry-sur-Seine	0.90	0.17	0.78	0.86	128	0.15	1.15	0.94	365	0.69	1.09	1.00
Suresnes	1.06	0.09	0.55	0.73	123	0.21	1.21	0.97	363	0.70	0.92	1.00
Argenteuil	1.12	0.07	0.68	0.73	127	0.23	1.09	0.98	365	0.70	0.91	1.00
Chatou (RD)	1.07	0.08	0.71	0.70	126	0.23	1.08	0.97	365	0.69	0.92	1.00
Bougival (RG)	1.05	0.08	0.67	0.71	131	0.22	1.19	0.97	365	0.70	0.94	1.00
Sartrouville	1.01	0.08	0.94	0.80	118	0.22	1.18	0.98	365	0.70	0.95	1.00
Conflans-Sainte-Honorine	1.49	0.33	0.49	0.64	54	0.61	1.17	0.90	369	0.07	0.56	0.88
Poissy	0.67	0.36	0.62	0.72	58	0.57	1.48	0.93	369	0.08	0.17	1.00
Triel-sur-Seine	0.62	0.37	0.55	0.76	57	0.63	1.50	1.00	369	0.00		
Poses	0.63	0.56	0.26	0.40	61	0.39	2.91	1.00	369	0.05	0.08	1.00

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

D.19 Concentrations en chl *a* aux stations de mesure SIAAP

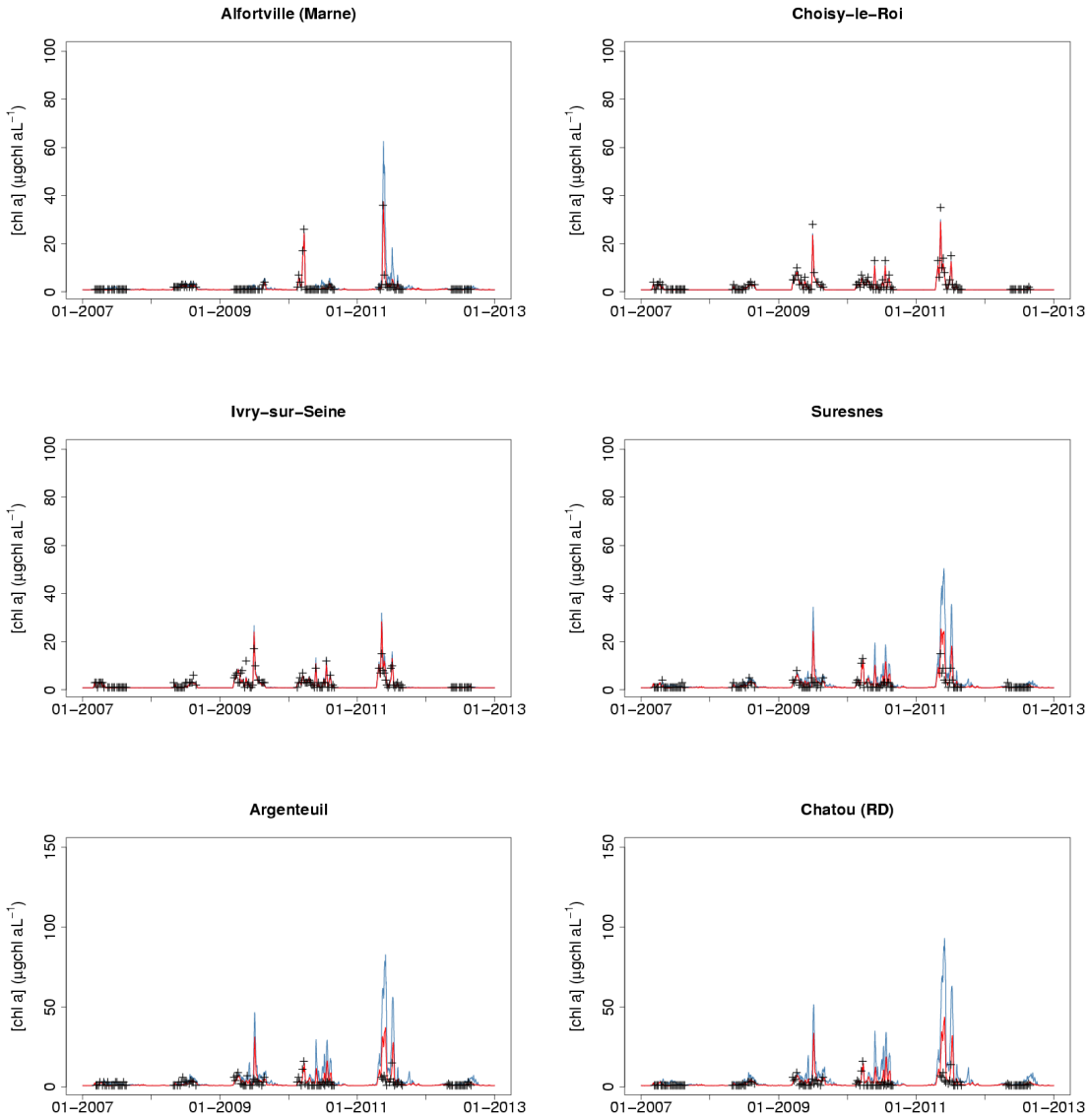


FIGURE D.41 – Chroniques de concentrations en chl *a* observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre l'amont du domaine simulé et Chatou

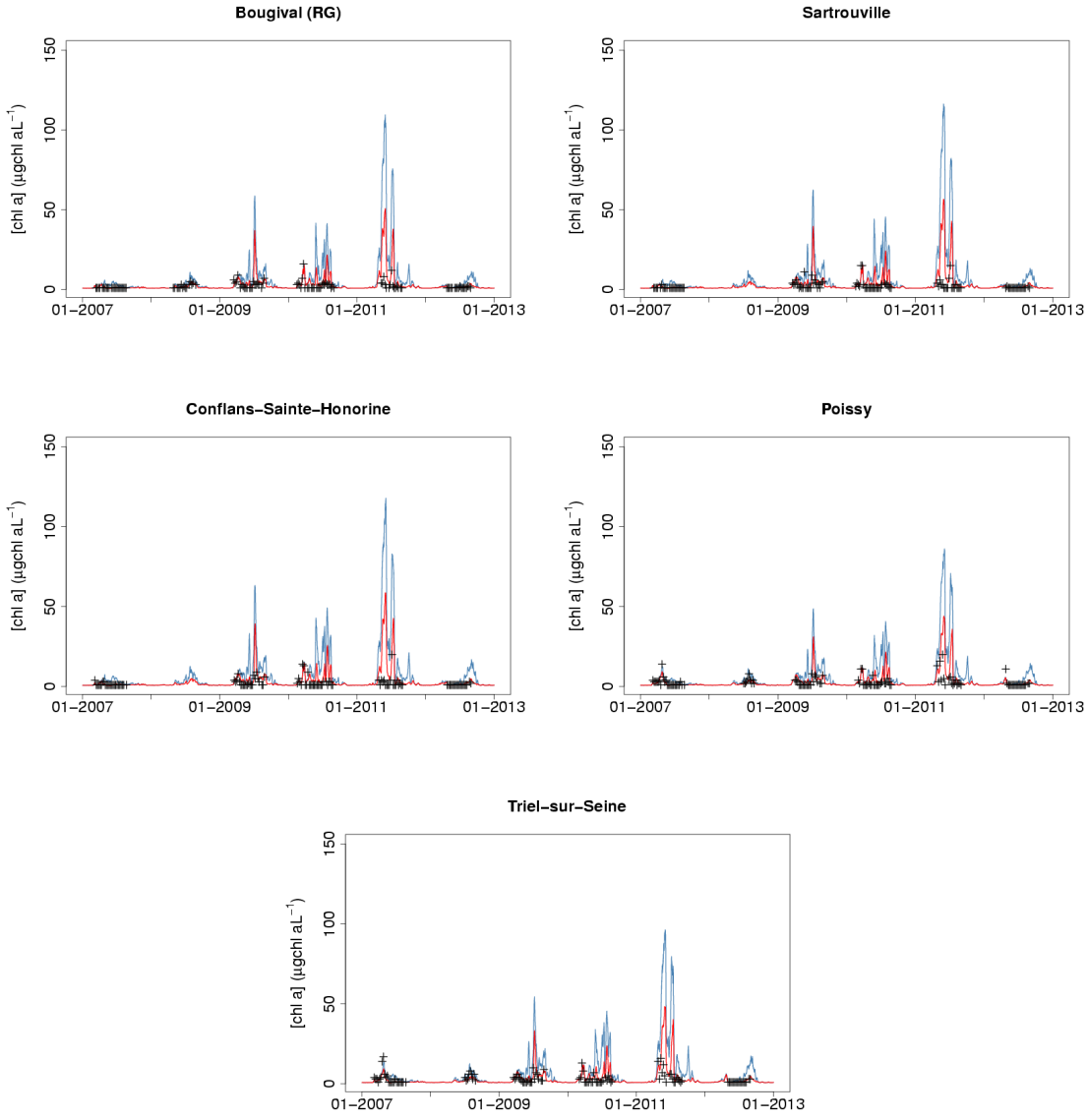


FIGURE D.42 – Chroniques de concentrations en chl *a* observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Bougival et Triel-sur-Seine

TABLE D.19 – Critères statistiques des concentrations en chl *a* simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		ancienne paramétrisation du phytoplancton ($S_{phyto90s}$)					nouvelle paramétrisation du phytoplancton ($S_{phytoCarboSeine}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$
Alfortville (Marne)	122	2.13	4.17	3.40	6.52	0.71	1.26	4.80	2.19	3.84	0.86	0.06	2.16
Choisy-le-Roi	122	3.49	4.71	3.04	4.08	1.00	-0.44	0.78	2.98	3.99	1.00	-0.50	0.89
Ivry-sur-Seine	122	3.02	3.03	3.16	4.04	0.86	0.14	2.10	2.92	3.67	0.86	-0.10	1.86
Suresnes	119	2.22	2.38	5.09	7.69	0.57	2.87	7.22	3.25	4.13	0.64	1.03	3.34
Argenteuil	118	2.52	2.53	7.67	12.69	0.36	5.15	13.06	4.11	6.07	0.38	1.59	5.84
Chatou (RD)	118	2.16	2.45	8.91	14.55	0.42	6.75	15.28	4.53	6.94	0.41	2.36	6.78
Bougival (RG)	118	2.19	2.26	10.63	17.53	0.33	8.44	18.91	5.04	8.02	0.33	2.85	8.11
Sartrouville	111	2.27	2.74	12.79	19.67	0.28	10.52	21.80	5.87	9.12	0.27	3.60	9.50
Conflans-Sainte-Honorine	112	2.28	2.85	13.34	19.52	0.30	11.06	21.88	5.88	9.28	0.25	3.60	9.69
Poissy	115	2.98	3.32	11.05	14.93	0.42	8.07	16.05	5.21	7.19	0.43	2.23	6.87
Triel-sur-Seine	116	3.26	3.33	12.18	16.58	0.35	8.92	18.08	5.57	7.86	0.36	2.31	7.70
total	1293	2.60	3.17	8.19	9.48		5.59	14.54	4.29	4.44		1.69	6.37

Basses eaux		observations		ancienne paramétrisation du phytoplancton ($S_{phyto90s}$)					nouvelle paramétrisation du phytoplancton ($S_{phytoCarboSeine}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$
Alfortville (Marne)	79	1.92	4.00	3.97	7.59	0.70	2.05	5.93	2.18	3.96	0.79	0.26	2.58
Choisy-le-Roi	80	3.92	5.57	3.44	4.82	1.00	-0.48	0.90	3.36	4.71	1.00	-0.57	1.04
Ivry-sur-Seine	80	3.16	3.32	3.60	4.76	0.91	0.43	2.28	3.26	4.31	0.91	0.10	1.91
Suresnes	78	2.18	2.25	6.48	9.11	0.69	4.30	8.86	3.79	4.85	0.70	1.61	3.97
Argenteuil	77	2.38	2.10	10.31	15.02	0.53	7.93	16.10	5.03	7.23	0.46	2.65	7.06
Chatou (RD)	77	2.11	2.09	12.11	17.13	0.59	10.01	18.85	5.61	8.27	0.49	3.51	8.26
Bougival (RG)	77	2.16	1.86	14.63	20.57	0.48	12.47	23.35	6.33	9.56	0.39	4.18	9.92
Sartrouville	79	2.06	2.21	16.77	22.10	0.42	14.71	25.85	7.15	10.45	0.31	5.09	11.21
Conflans-Sainte-Honorine	77	2.17	2.68	18.07	21.99	0.40	15.90	26.40	7.37	10.79	0.27	5.20	11.63
Poissy	83	3.09	3.47	14.14	16.55	0.45	11.06	18.88	6.19	8.16	0.42	3.11	8.03
Triel-sur-Seine	83	3.45	3.38	15.79	18.40	0.36	12.34	21.37	6.72	8.96	0.34	3.27	9.04
total	870	2.61	3.19	10.85	12.61		8.23	17.70	5.18	5.93		2.57	7.68

Hautes eaux		observations		ancienne paramétrisation du phytoplancton ($S_{phyto90s}$)					nouvelle paramétrisation du phytoplancton ($S_{phytoCarboSeine}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$
Alfortville (Marne)	43	2.51	4.44	2.35	3.66	0.99	-0.17	0.98	2.20	3.62	0.99	-0.31	1.02
Choisy-le-Roi	42	2.67	2.16	2.30	1.85	1.00	-0.37	0.48	2.28	1.84	1.00	-0.39	0.50
Ivry-sur-Seine	42	2.76	2.36	2.35	1.87	0.71	-0.41	1.71	2.29	1.83	0.70	-0.47	1.75
Suresnes	41	2.29	2.62	2.47	1.90	0.78	0.18	1.66	2.25	1.85	0.81	-0.04	1.55
Argenteuil	41	2.78	3.16	2.77	2.18	0.63	-0.01	2.46	2.41	1.99	0.72	-0.37	2.23
Chatou (RD)	41	2.27	3.00	2.98	2.45	0.56	0.71	2.70	2.52	2.13	0.69	0.25	2.19
Bougival (RG)	41	2.24	2.85	3.22	2.84	0.48	0.98	3.07	2.65	2.33	0.65	0.40	2.27
Sartrouville	32	2.78	3.68	3.09	2.43	0.87	0.31	2.02	2.74	2.40	0.86	-0.04	2.04
Conflans-Sainte-Honorine	35	2.51	3.17	3.08	2.19	0.73	0.56	2.23	2.63	2.17	0.80	0.12	1.93
Poissy	32	2.72	2.87	3.14	2.18	0.71	0.42	2.06	2.70	2.17	0.79	-0.02	1.77
Triel-sur-Seine	33	2.79	3.13	3.21	2.15	0.77	0.42	2.06	2.73	2.12	0.79	-0.06	1.95
total	423	2.57	3.09	2.79	1.53		0.22	2.06	2.47	1.41		-0.09	1.81

$\underline{N_{obs}}$: nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{chl\ a}$: concentration moyenne en NO_2^- totales ;
σ : écart-type des concentrations en NO_2^- totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.20 Concentrations en chl *a* aux stations de mesure RCS

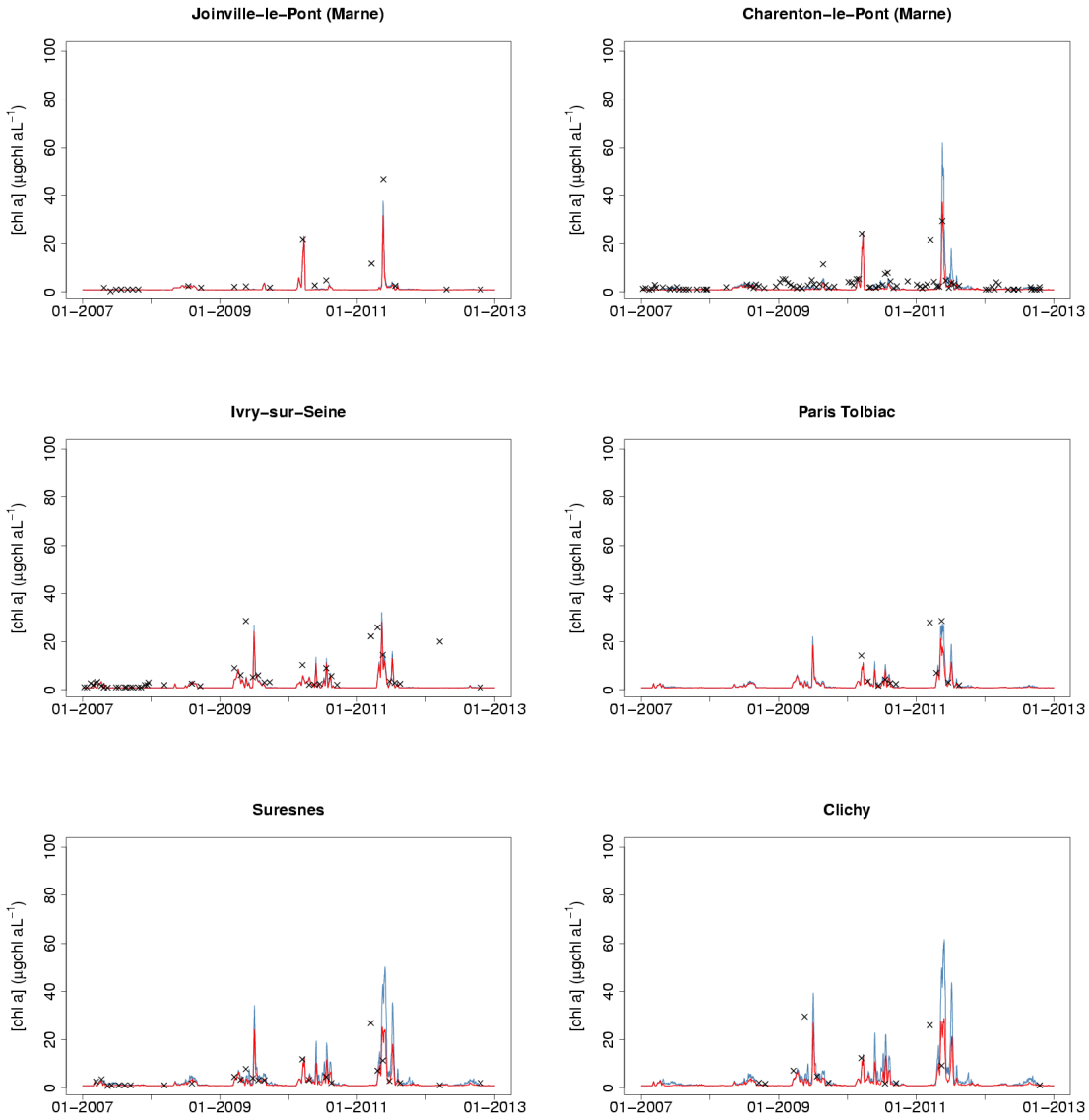


FIGURE D.43 – Chroniques de concentrations en chl *a* observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

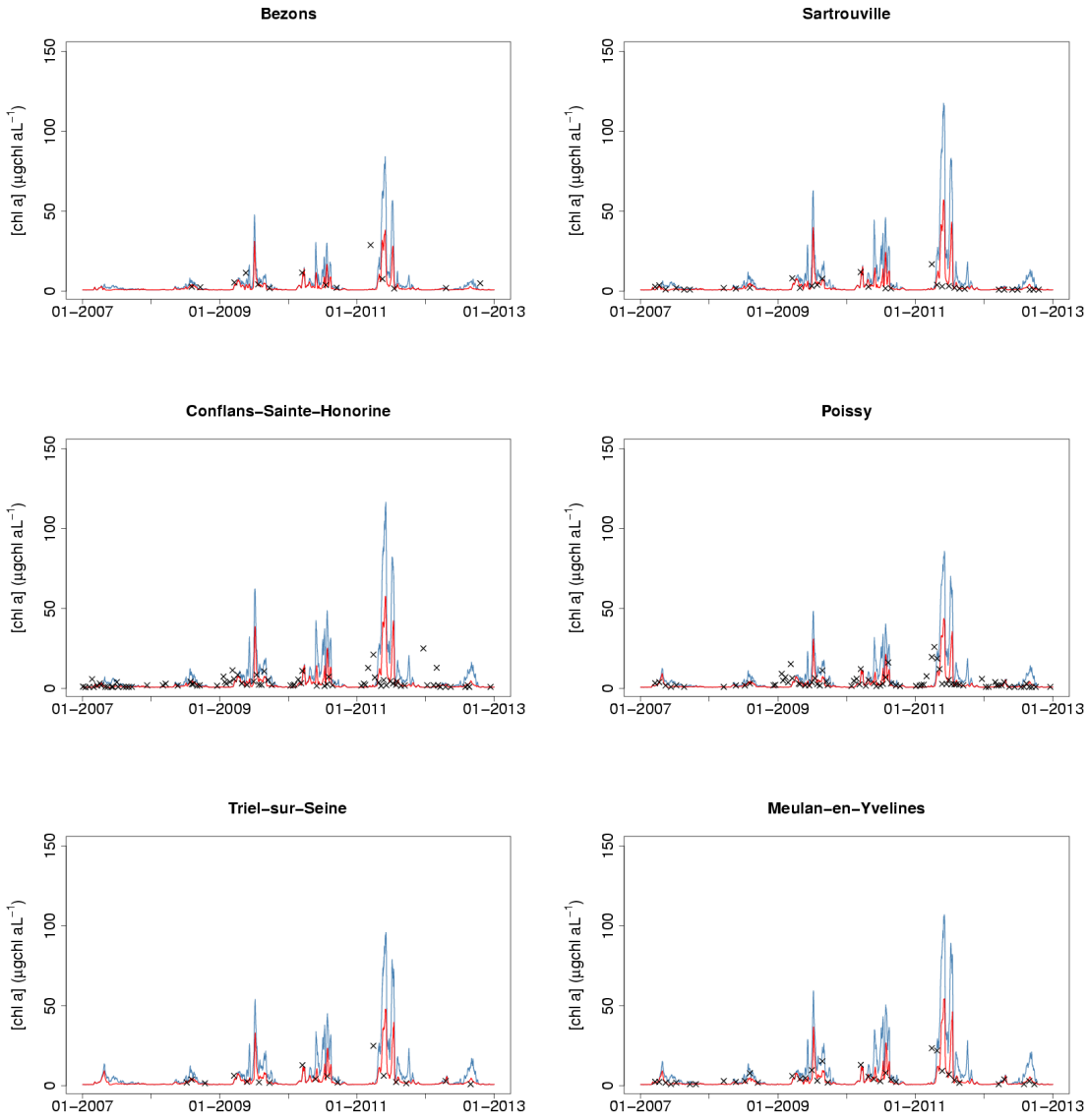


FIGURE D.44 – Chroniques de concentrations en chl *a* observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

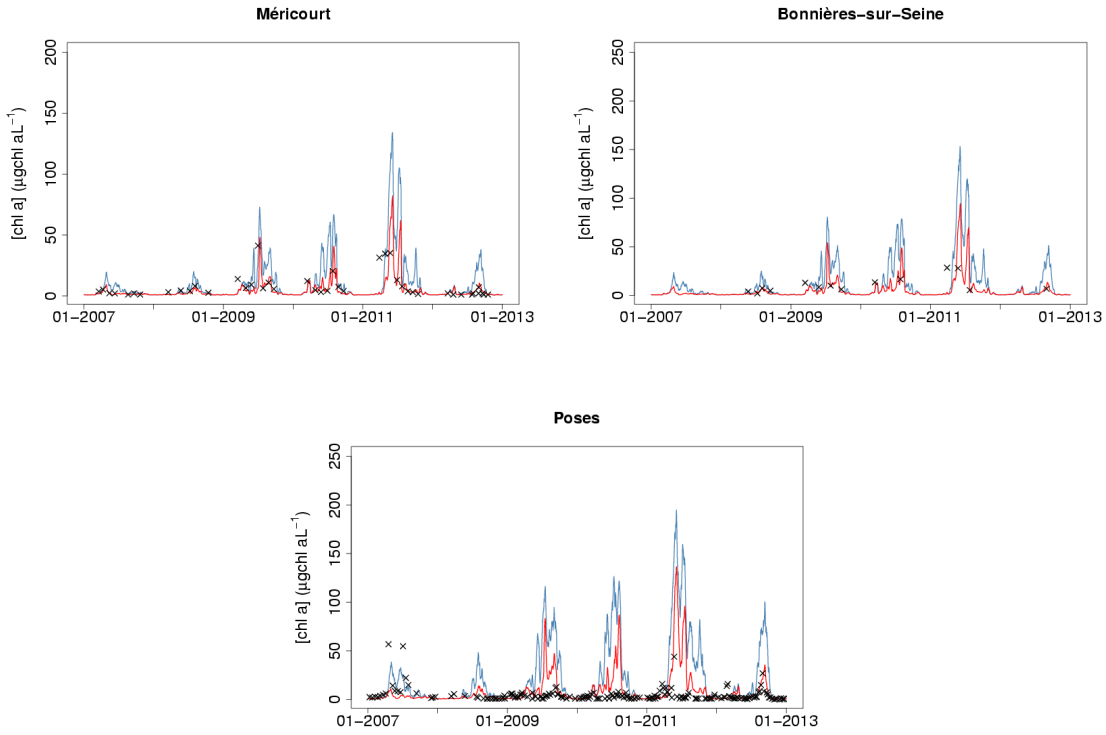


FIGURE D.45 – Chroniques de concentrations en chl *a* observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.20 – Critères statistiques des concentrations en chl *a* simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		ancienne paramétrisation du phytoplancton ($S_{phyto90s}$)					nouvelle paramétrisation du phytoplancton ($S_{phytoCarboSeine}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$
Joinville-le-Pont (Marne)	21	5.47	10.60	3.23	7.09	0.97	-2.24	4.63	2.97	6.37	0.97	-2.50	5.34
Charenton-le-Pont (Marne)	94	3.25	4.35	2.34	6.15	0.74	-0.91	4.25	1.68	3.88	0.80	-1.56	3.06
Ivry-sur-Seine	46	5.00	6.68	2.25	2.60	0.44	-2.76	6.60	2.09	2.35	0.45	-2.91	6.66
Paris Tolbiac	12	8.85	9.75	5.35	6.46	0.58	-3.51	8.69	4.18	4.41	0.58	-4.68	9.32
Suresnes	27	4.38	5.35	4.78	7.71	0.27	0.40	8.13	3.24	4.27	0.31	-1.14	5.85
Clichy	13	8.28	9.39	7.28	12.81	0.03	-1.00	15.69	4.63	6.70	0.07	-3.64	11.75
Bezons	15	6.55	6.97	8.72	15.11	-0.02	2.17	16.88	5.00	7.46	0.02	-1.55	10.23
Sartrouville	33	3.15	3.44	10.28	16.59	0.00	7.13	18.38	4.70	7.31	0.05	1.55	8.06
Conflans-Sainte-Honorine	84	3.76	4.16	0.82	0.03	0.18	-2.93	5.09	0.78	0.03	0.12	-2.98	5.11
Poissy	80	4.27	4.69	8.12	12.06	0.12	3.85	12.99	3.62	5.39	0.14	-0.64	6.66
Triel	18	5.01	5.73	12.57	18.11	0.02	7.57	20.37	5.99	8.67	0.08	0.99	10.03
Meulan-en-Yvelines	38	5.23	5.36	12.04	15.85	0.33	6.80	16.45	4.86	7.13	0.34	-0.38	7.31
Méricourt	45	7.67	9.77	16.01	19.11	0.57	8.34	17.77	5.90	9.12	0.58	-1.77	8.89
Bonnières-sur-Seine	15	11.22	7.97	23.26	30.52	0.54	12.04	29.61	10.58	16.91	0.61	-0.64	13.60
Poses	191	4.53	7.20	24.84	36.27	0.17	20.31	41.15	10.27	18.82	0.14	5.74	20.03
total	732	4.79	6.45	11.43	19.61		6.63	23.66	5.16	9.99		0.37	11.90

Basses eaux		observations		ancienne paramétrisation du phytoplancton ($S_{phyto90s}$)					nouvelle paramétrisation du phytoplancton ($S_{phytoCarboSeine}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$
Joinville-le-Pont (Marne)	13	5.22	12.00	3.32	7.90	1.00	-1.90	4.60	2.93	6.88	1.00	-2.28	5.66
Charenton-le-Pont (Marne)	46	3.22	4.39	3.34	8.34	0.90	0.12	4.77	2.05	5.00	0.92	-1.17	2.28
Ivry-sur-Seine	22	4.51	5.62	2.81	3.29	0.65	-1.70	4.61	2.54	2.92	0.66	-1.97	4.72
Paris Tolbiac	8	7.00	8.98	6.38	7.72	0.97	-0.62	2.61	4.62	5.20	0.95	-2.38	4.95
Suresnes	12	3.73	2.80	7.43	10.56	0.86	3.70	9.07	4.41	5.80	0.88	0.68	3.67
Clichy	6	3.53	2.75	11.66	16.89	0.91	8.13	16.56	6.55	8.85	0.91	3.02	7.11
Bezons	8	3.34	1.87	13.12	18.75	0.88	9.78	19.71	6.79	9.34	0.91	3.45	8.42
Sartrouville	22	2.30	1.54	13.90	18.90	0.27	11.60	21.87	5.92	8.46	0.24	3.62	8.99
Conflans-Sainte-Honorine	0												
Poissy	43	4.39	5.07	13.62	14.13	0.14	9.23	17.05	5.48	6.67	0.14	1.09	7.87
Triel	14	2.98	1.61	15.32	19.89	0.84	12.33	22.28	6.82	9.69	0.83	3.83	9.23
Meulan-en-Yvelines	29	4.84	4.70	14.97	17.19	0.51	10.13	18.40	5.63	7.98	0.47	0.79	7.16
Méricourt	32	7.84	10.27	20.76	20.42	0.69	12.93	20.05	7.24	10.35	0.64	-0.60	8.74
Bonnières-sur-Seine	9	11.29	7.16	37.83	33.67	0.96	26.54	37.75	16.49	20.45	0.96	5.20	14.63
Poses	100	5.17	7.79	44.74	40.63	0.15	39.57	56.40	17.89	23.39	0.11	12.72	26.98
total	364	4.95	6.63	14.94	25.12		9.99	32.78	6.81	14.09		1.86	15.43

Hautes eaux		observations		ancienne paramétrisation du phytoplancton ($S_{phyto90s}$)					nouvelle paramétrisation du phytoplancton ($S_{phytoCarboSeine}$)				
Station	N_{obs}	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$	$\overline{chl\ a}$ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	σ $\mu g{\cdot}L^{-1}$	ρ	bias $\mu g{\cdot}L^{-1}$	RMSE $\mu g{\cdot}L^{-1}$
Joinville-le-Pont (Marne)	8	5.94	7.30	3.06	5.29	0.88	-2.88	4.69	3.04	5.31	0.88	-2.90	4.69
Charenton-le-Pont (Marne)	48	3.28	4.32	1.36	2.22	0.72	-1.92	3.68	1.33	2.26	0.72	-1.95	3.67
Ivry-sur-Seine	24	5.48	7.53	1.71	1.53	0.36	-3.77	8.06	1.67	1.49	0.36	-3.81	8.09
Paris Tolbiac	4	12.10	10.18	3.53	2.28	-0.29	-8.57	13.99	3.40	2.30	-0.25	-8.70	14.00
Suresnes	15	4.94	6.76	2.51	1.90	0.11	-2.43	7.23	2.23	1.71	0.17	-2.70	7.21
Clichy	7	13.02	11.13	2.90	2.10	0.27	-10.12	14.76	2.71	2.04	0.19	-10.31	15.02
Bezons	7	10.83	8.75	2.84	1.96	-0.08	-7.99	12.12	2.63	1.91	-0.06	-8.21	12.23
Sartrouville	11	5.03	5.24	2.31	1.71	0.45	-2.72	5.46	2.03	1.77	0.51	-3.00	5.48
Conflans-Sainte-Honorine	84	3.76	4.16	0.82	0.03	0.18	-2.93	5.09	0.78	0.03	0.12	-2.98	5.11
Poissy	37	4.12	4.20	1.55	1.25	0.23	-2.56	4.83	1.40	1.21	0.30	-2.71	4.84
Triel	4	11.58	8.65	3.65	2.07	-0.21	-7.93	12.23	3.31	2.27	-0.06	-8.27	12.27
Meulan-en-Yvelines	9	6.45	6.89	2.91	1.69	0.14	-3.54	7.71	2.45	1.80	0.26	-4.00	7.75
Méricourt	13	7.22	8.26	3.32	2.38	0.08	-3.90	9.26	2.33	1.35	0.36	-4.89	9.27
Bonnières-sur-Seine	6	11.13	8.93	3.85	1.35	-0.46	-7.29	12.08	2.69	1.10	0.32	-8.44	12.08
Poses	91	3.82	6.40	2.73	3.75	0.32	-1.08	6.37	1.80	1.93	0.41	-2.01	6.22
total	368	4.79	6.04	1.98	2.93		-2.80	6.74	1.62	1.86		-3.16	6.72

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{chl\ a}$: concentration moyenne en chl *a* totales ;
σ : écart-type des concentrations en chl *a* totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.21 Concentrations en O_2 aux stations de mesure SIAAP

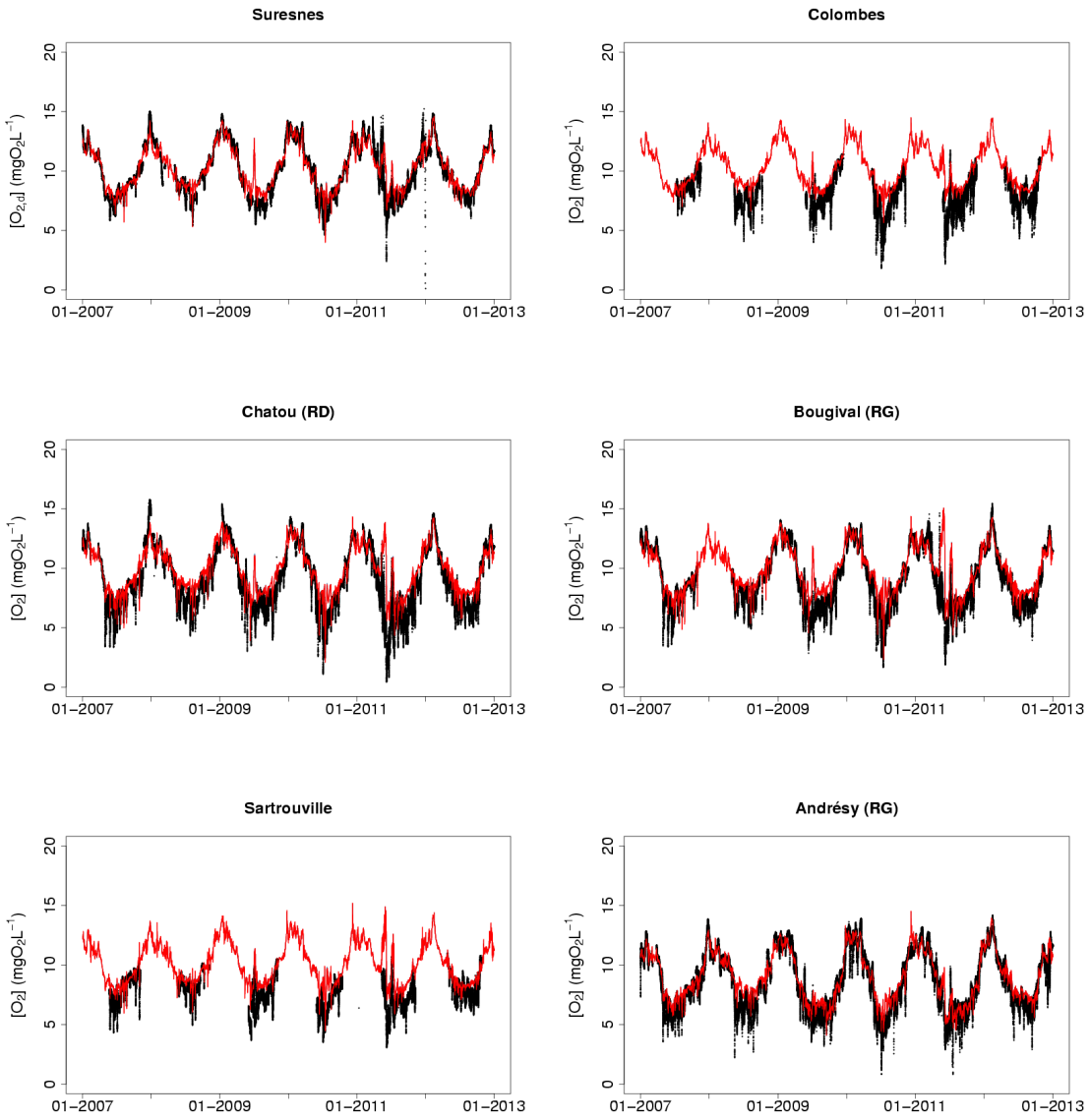


FIGURE D.46 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Suresnes et Andrésy

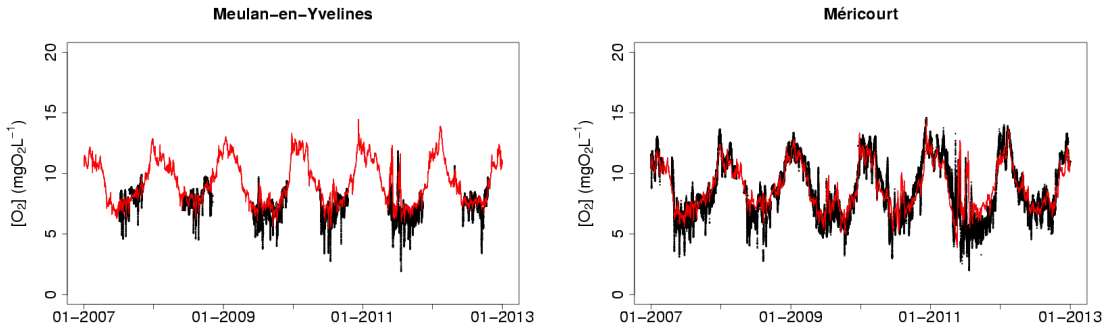


FIGURE D.47 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec adsorption (ligne rouge) aux stations SIAAP entre Meulan-en-Yvelines et Méricourt

TABLE D.21 – Critères statistiques des concentrations en O_2 simulées aux stations de mesure SIAAP

2007-2012		observations		volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})					volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Suresnes	182896	10.10	2.13	10.27	1.77	0.95	0.16	0.72	10.26	1.77	0.95	0.16	0.72
Colombes	85590	8.04	1.40	9.10	0.87	0.77	1.06	1.40	9.09	0.88	0.77	1.05	1.39
Chatou (RD)	185611	9.20	2.57	9.88	1.84	0.91	0.69	1.37	9.85	1.89	0.90	0.65	1.34
Bougival (RG)	142736	9.21	2.39	9.81	1.85	0.89	0.67	1.31	9.77	1.84	0.94	0.56	1.05
Sartrouville	83351	7.65	1.24	8.76	0.96	0.48	1.11	1.60	8.72	0.99	0.49	1.07	1.57
Andrésy (RG)	189441	8.71	2.43	9.02	2.04	0.95	0.32	0.85	9.01	2.06	0.95	0.30	0.85
Meulan-en-Yvelines	84397	7.30	1.01	7.79	0.79	0.56	0.49	0.99	7.77	0.80	0.56	0.47	0.99
Méricourt	184613	8.73	2.41	8.83	1.86	0.89	0.10	1.15	8.82	1.87	0.89	0.09	1.14
total	1138635	8.85	2.18	9.34	1.82		0.49	1.16	9.30	1.84		0.46	1.12

Basses eaux		observations		volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})					volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Suresnes	94196	8.83	1.64	9.29	1.36	0.90	0.46	0.85	9.28	1.36	0.90	0.46	0.84
Colombes	64332	7.91	1.47	9.06	0.94	0.78	1.15	1.49	9.05	0.95	0.78	1.15	1.48
Chatou (RD)	93903	7.53	1.87	8.80	1.41	0.74	1.27	1.80	8.73	1.46	0.74	1.21	1.75
Bougival (RG)	69428	7.67	1.69	8.81	1.44	0.69	1.18	1.71	8.69	1.30	0.85	1.02	1.35
Sartrouville	64114	7.37	1.21	8.72	1.04	0.47	1.35	1.79	8.68	1.07	0.48	1.31	1.75
Andrésy (RG)	95652	7.06	1.60	7.59	1.32	0.87	0.53	0.95	7.56	1.33	0.87	0.50	0.94
Meulan-en-Yvelines	68283	7.16	1.02	7.71	0.82	0.52	0.55	1.07	7.69	0.83	0.52	0.53	1.06
Méricourt	94346	7.20	1.61	7.69	1.26	0.63	0.49	1.36	7.67	1.26	0.64	0.47	1.35
total	644254	7.60	1.56	8.44	1.33		0.85	1.41	8.39	1.35		0.80	1.34

Hautes eaux		observations		volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})					volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Suresnes	88700	11.46	1.70	11.31	1.54	0.95	-0.16	0.56	11.31	1.54	0.95	-0.16	0.56
Colombes	21258	8.46	1.06	9.22	0.59	0.69	0.76	1.09	9.22	0.60	0.68	0.76	1.10
Chatou (RD)	91708	10.91	1.99	11.00	1.55	0.95	0.09	0.70	10.99	1.57	0.95	0.08	0.71
Bougival (RG)	73308	10.66	2.02	10.92	1.60	0.96	0.11	0.63	10.79	1.69	0.96	0.13	0.65
Sartrouville	19237	8.59	0.80	8.88	0.58	0.74	0.29	0.60	8.85	0.64	0.72	0.26	0.62
Andrésy (RG)	93789	10.39	1.92	10.49	1.55	0.93	0.10	0.73	10.48	1.56	0.93	0.09	0.74
Meulan-en-Yvelines	16114	7.90	0.73	8.14	0.52	0.63	0.24	0.61	8.13	0.53	0.63	0.22	0.61
Méricourt	90267	10.33	2.03	10.03	1.63	0.92	-0.30	0.87	10.02	1.64	0.92	-0.32	0.87
total	494381	10.47	1.84	10.52	1.53		0.02	0.72	10.49	1.54		0.02	0.73

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{O_2}$: concentration moyenne en O_2 totales ;
σ : écart-type des concentrations en O_2 totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.22 Concentrations en O_2 aux stations de mesure RCS

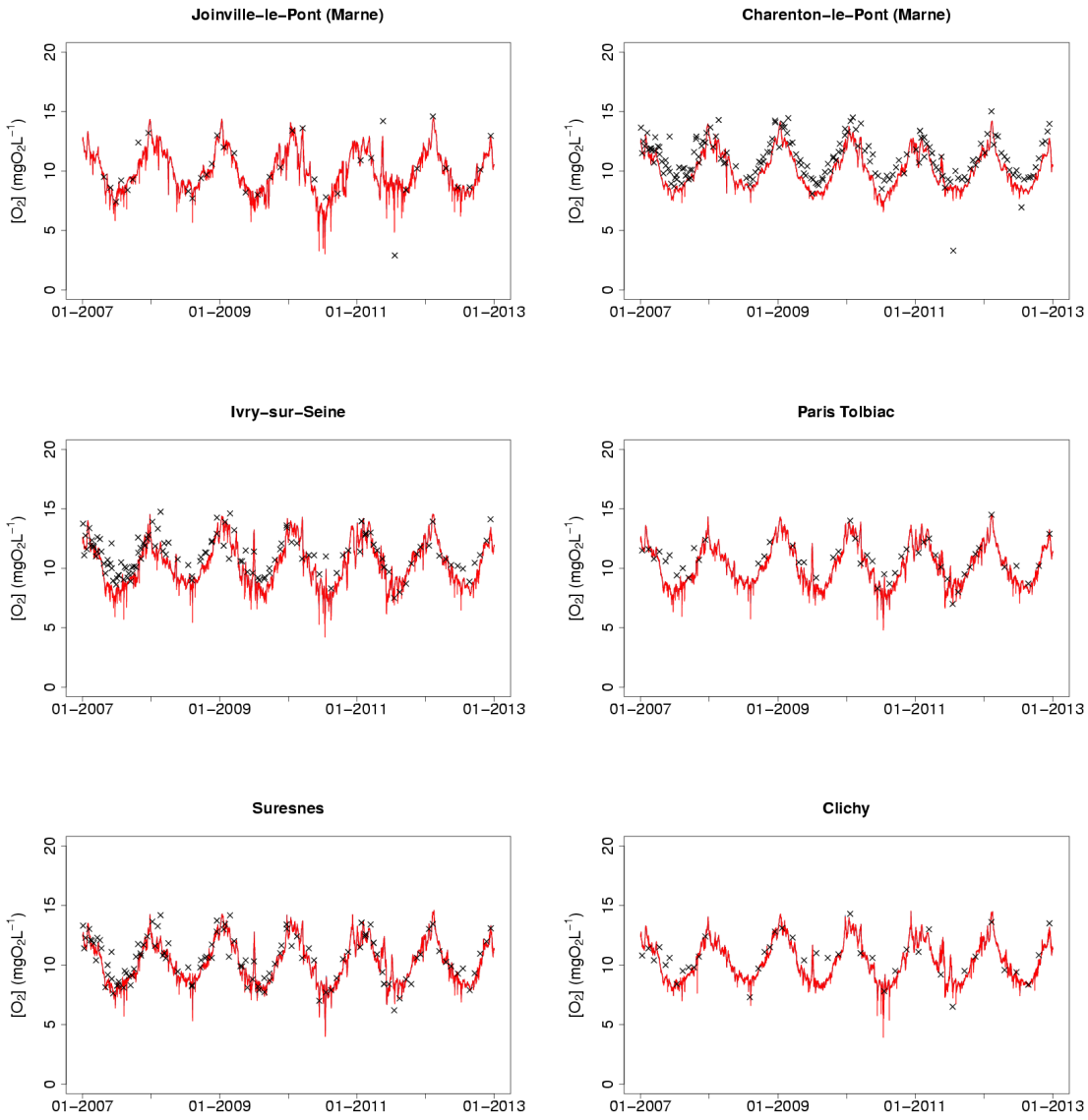


FIGURE D.48 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre l'amont du domaine simulé et Clichy

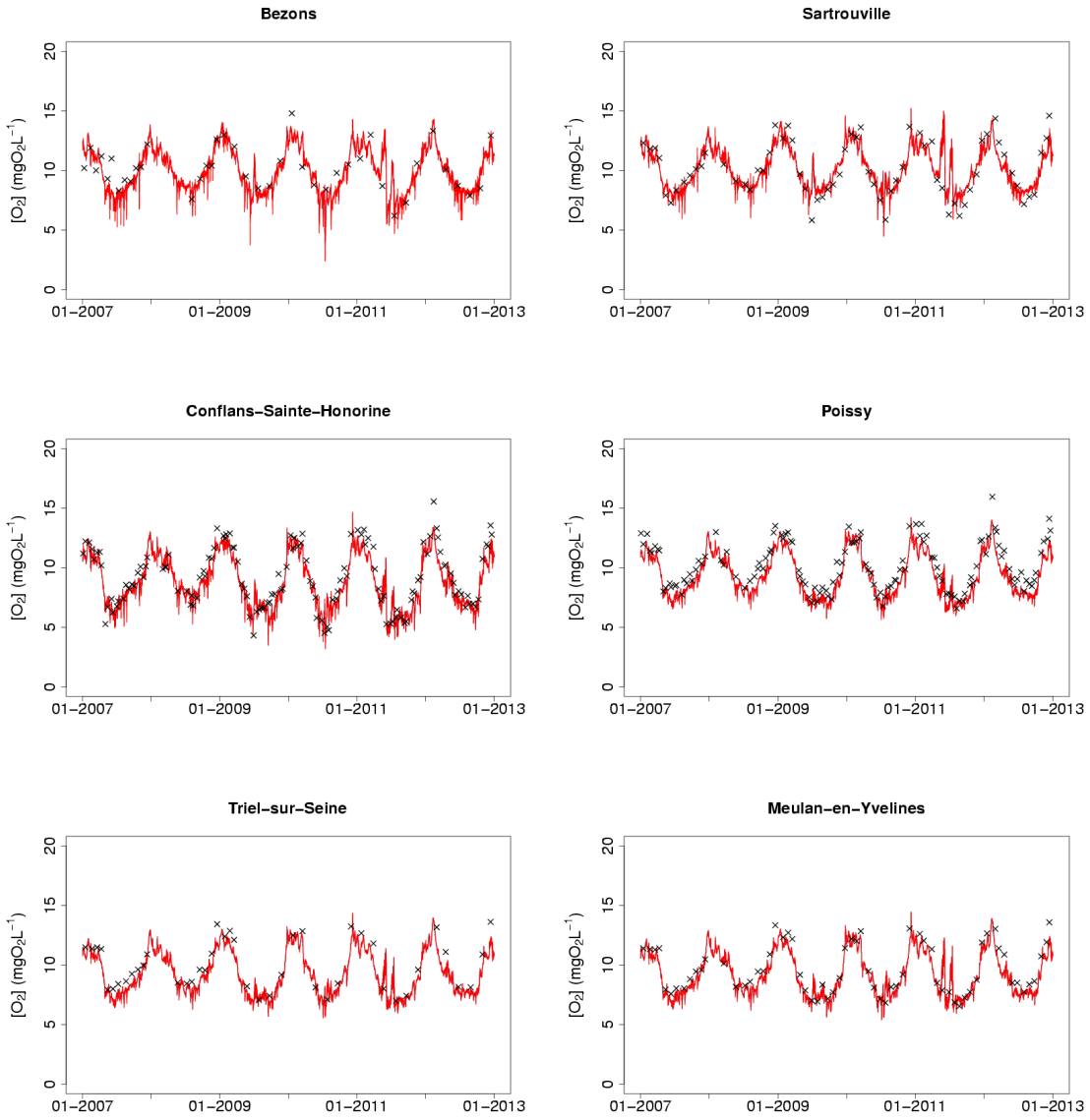


FIGURE D.49 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Bezons et Meulan-en-Yvelines

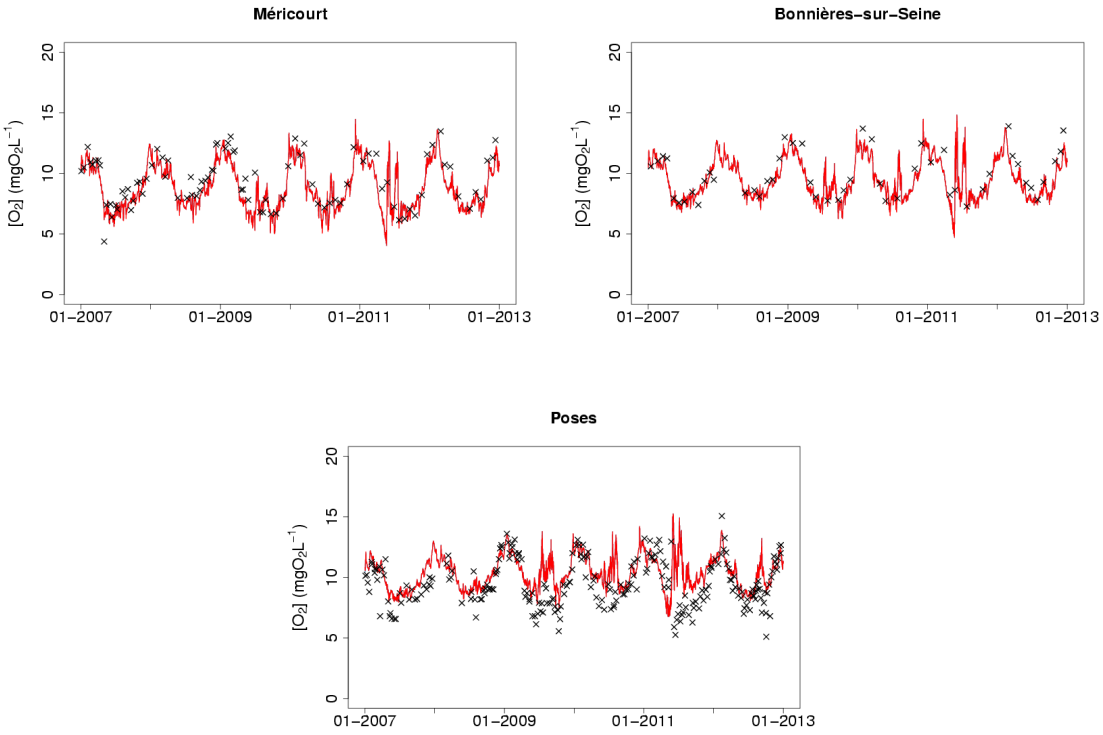


FIGURE D.50 – Chroniques de concentrations en O_2 observées (croix noires) et simulées sans (ligne bleue) et avec navigation (ligne rouge) aux stations RCS entre Méricourt et Poses

TABLE D.22 – Critères statistiques des concentrations en O_2 simulées aux stations de mesure RCS

2007-2012		observations		volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})					volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Joinville-le-Pont (Marne)	38	10.03	2.33	10.03	1.92	0.87	0.00	1.15	10.05	1.90	0.87	0.02	1.15
Charenton-le-Pont (Marne)	183	11.07	1.67	10.17	1.55	0.86	-0.91	1.25	10.17	1.55	0.86	-0.90	1.26
Ivry-sur-Seine	131	11.16	1.53	10.48	1.80	0.82	-0.68	1.23	10.50	1.78	0.82	-0.65	1.22
Paris Tolbiac	51	10.72	1.43	10.29	1.67	0.83	-0.44	1.03	10.31	1.66	0.84	-0.42	1.00
Suresnes	119	10.57	1.84	10.34	1.76	0.86	-0.24	0.99	10.32	1.78	0.86	-0.25	1.00
Clichy	42	10.63	1.67	10.39	1.67	0.83	-0.24	0.99	10.41	1.68	0.83	-0.22	0.99
Bezons	42	10.16	1.82	10.06	1.86	0.82	-0.10	1.11	10.11	1.91	0.82	-0.05	1.11
Sartrouville	68	10.11	2.29	10.05	1.56	0.89	-0.06	1.14	10.01	1.59	0.89	-0.10	1.14
Conflans-Sainte-Honorine	136	9.19	2.48	8.65	2.11	0.94	-0.54	1.03	8.63	2.12	0.94	-0.56	1.04
Poissy	134	10.18	1.98	9.35	1.79	0.96	-0.83	0.99	9.34	1.80	0.96	-0.84	1.00
Triel	45	10.01	2.03	9.39	1.68	0.97	-0.63	0.86	9.37	1.68	0.97	-0.64	0.87
Meulan-en-Yvelines	68	9.67	2.01	9.22	1.67	0.94	-0.45	0.84	9.21	1.68	0.94	-0.46	0.84
Méricourt	93	9.41	2.02	8.84	1.71	0.90	-0.57	1.07	8.82	1.73	0.90	-0.59	1.08
Bonnières-sur-Seine	52	9.88	1.86	9.32	1.43	0.90	-0.56	1.01	9.30	1.44	0.90	-0.57	1.02
Poses	241	9.50	1.91	10.37	1.28	0.61	0.87	1.75	10.36	1.28	0.61	0.87	1.74
total	1443	10.14	1.93	9.84	1.71		-0.30	1.22	9.83	1.72		-0.31	1.22

Basses eaux		observations		volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})					volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Joinville-le-Pont (Marne)	21	9.17	2.08	9.16	1.23	0.71	-0.01	1.49	9.18	1.24	0.70	0.01	1.49
Charenton-le-Pont (Marne)	93	10.25	1.40	9.31	1.19	0.73	-0.94	1.35	9.31	1.20	0.72	-0.93	1.36
Ivry-sur-Seine	63	10.42	1.25	9.54	1.44	0.79	-0.87	1.24	9.59	1.44	0.80	-0.83	1.20
Paris Tolbiac	25	10.13	1.22	9.55	1.06	0.77	-0.58	0.97	9.56	1.06	0.79	-0.57	0.94
Suresnes	55	9.46	1.52	9.38	1.45	0.77	-0.09	1.02	9.36	1.47	0.77	-0.10	1.03
Clichy	18	9.75	1.39	9.41	1.10	0.60	-0.33	1.19	9.42	1.12	0.60	-0.32	1.19
Bezons	18	9.15	1.33	8.97	1.45	0.60	-0.18	1.26	8.98	1.51	0.62	-0.18	1.25
Sartrouville	39	8.80	1.69	9.35	1.20	0.80	0.55	1.16	9.31	1.21	0.81	0.51	1.13
Conflans-Sainte-Honorine	73	7.51	1.64	7.18	1.20	0.81	-0.33	1.03	7.14	1.22	0.81	-0.37	1.04
Poissy	72	8.94	1.30	8.18	1.07	0.92	-0.76	0.92	8.16	1.08	0.92	-0.77	0.93
Triel	22	8.60	1.15	8.23	0.93	0.85	-0.37	0.71	8.21	0.93	0.85	-0.39	0.72
Meulan-en-Yvelines	39	8.52	1.33	8.30	1.13	0.83	-0.22	0.78	8.29	1.13	0.83	-0.23	0.78
Méricourt	48	8.10	1.40	7.71	1.12	0.70	-0.39	1.09	7.68	1.13	0.70	-0.42	1.10
Bonnières-sur-Seine	28	8.83	1.21	8.59	1.03	0.80	-0.24	0.77	8.57	1.04	0.80	-0.26	0.77
Poses	126	8.46	1.46	9.92	1.18	0.20	1.46	2.23	9.91	1.17	0.20	1.44	2.21
total	740	9.02	1.44	8.90	1.26		-0.12	1.36	8.89	1.27		-0.13	1.36

Hautes eaux		observations		volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})					volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})				
Station	N_{obs}	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$	$\overline{O_2}$ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	σ $mgO_2 \cdot L^{-1}$	ρ	bias $mgO_2 \cdot L^{-1}$	RMSE $mgO_2 \cdot L^{-1}$
Joinville-le-Pont (Marne)	17	11.17	2.14	11.17	2.05	0.99	0.01	0.36	11.20	2.01	0.99	0.03	0.35
Charenton-le-Pont (Marne)	90	11.94	1.48	11.07	1.36	0.87	-0.87	1.14	11.07	1.36	0.87	-0.87	1.14
Ivry-sur-Seine	68	11.86	1.44	11.36	1.65	0.74	-0.49	1.23	11.36	1.64	0.74	-0.49	1.23
Paris Tolbiac	26	11.32	1.37	11.02	1.84	0.83	-0.30	1.08	11.05	1.82	0.83	-0.27	1.06
Suresnes	64	11.54	1.53	11.17	1.57	0.84	-0.37	0.96	11.16	1.59	0.84	-0.38	0.97
Clichy	24	11.32	1.54	11.15	1.64	0.88	-0.17	0.80	11.18	1.64	0.88	-0.14	0.80
Bezons	24	10.95	1.76	10.92	1.70	0.84	-0.03	0.98	10.99	1.72	0.84	0.04	0.99
Sartrouville	29	11.94	1.69	11.03	1.47	0.93	-0.90	1.11	10.99	1.54	0.92	-0.94	1.14
Conflans-Sainte-Honorine	63	11.17	1.73	10.39	1.54	0.93	-0.78	1.02	10.38	1.54	0.92	-0.79	1.04
Poissy	62	11.65	1.61	10.73	1.45	0.94	-0.92	1.07	10.73	1.45	0.94	-0.92	1.08
Triel	23	11.43	1.69	10.54	1.45	0.97	-0.89	1.00	10.53	1.45	0.97	-0.90	1.00
Meulan-en-Yvelines	29	11.27	1.67	10.49	1.46	0.96	-0.77	0.92	10.48	1.47	0.96	-0.79	0.92
Méricourt	45	10.85	1.56	10.08	1.36	0.89	-0.77	1.04	10.07	1.36	0.89	-0.78	1.06
Bonnières-sur-Seine	24	11.15	1.71	10.21	1.33	0.88	-0.94	1.25	10.20	1.34	0.88	-0.95	1.26
Poses	115	10.64	1.67	10.87	1.20	0.82	0.23	0.99	10.87	1.20	0.82	0.22	0.99
total	703	11.35	1.61	10.85	1.45		-0.50	1.05	10.85	1.46		-0.51	1.05

N_{obs} : nombre de dates de mesure à la station ;
$\overline{O_2}$: concentration moyenne en O_2 totales ;
σ : écart-type des concentrations en O_2 totales ;
ρ : corrélation entre concentrations simulées et observées.

D.23 Variabilité des concentrations en O_2

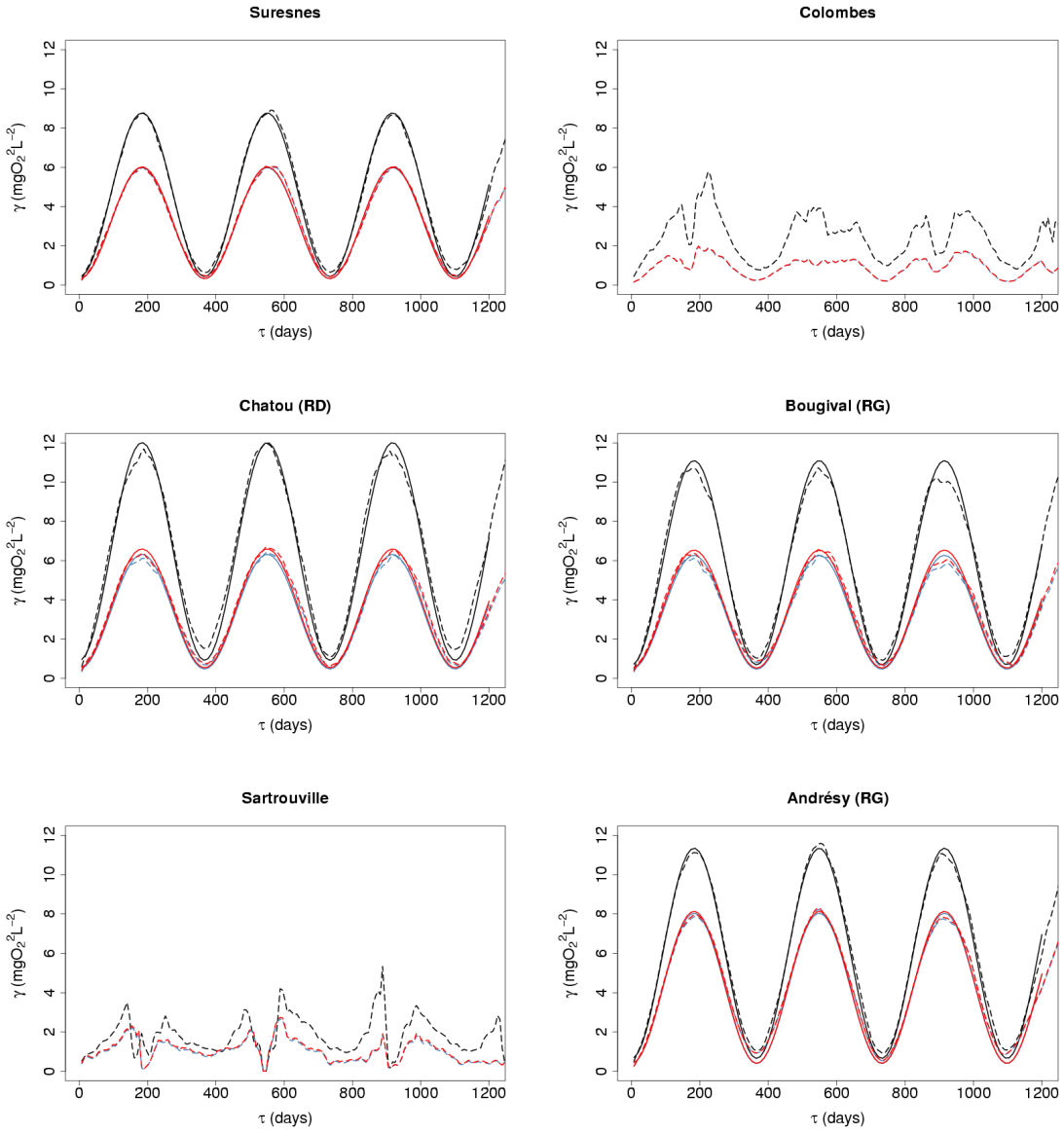


FIGURE D.51 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en O_2 (pointillés) observées (noir) et simulées (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre l'amont du domaine simulé et Andrésy

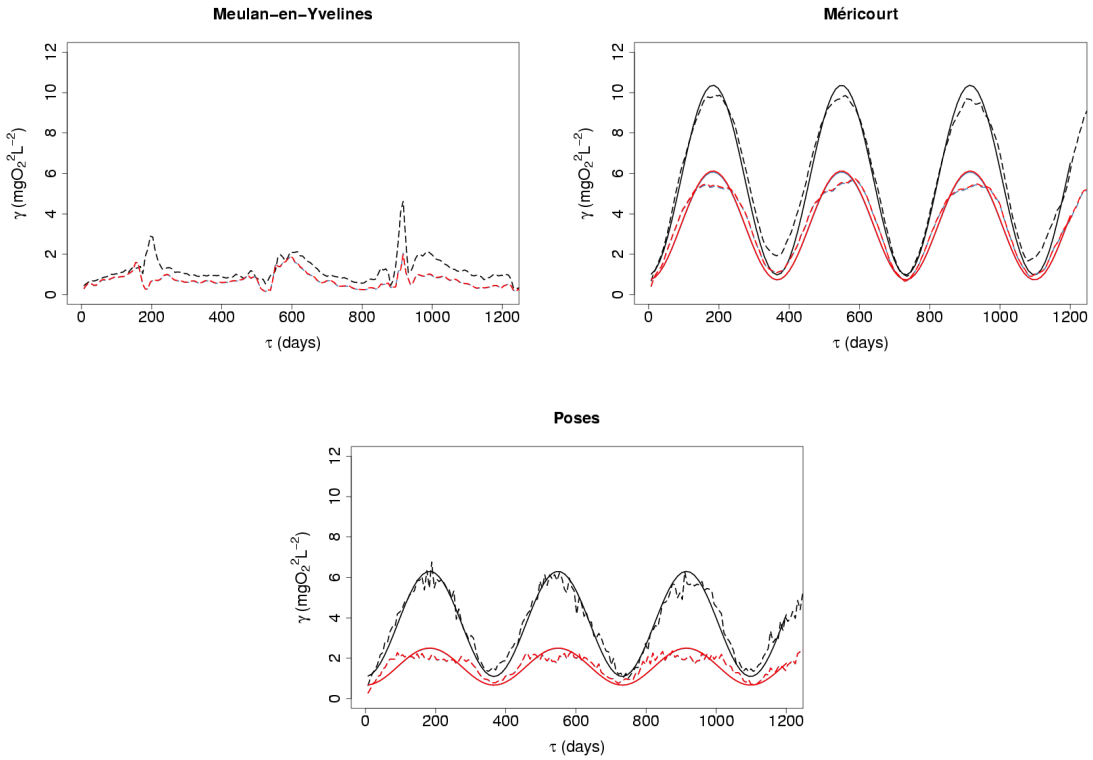


FIGURE D.52 – Variogrammes expérimentaux des concentrations en O_2 (pointillés) observées (noir) et simulées (rouge) et modèles variographiques ajustés (traits pleins) entre Meulan-en-Yvelines et Poses

TABLE D.23 – Critères d'ajustement des modèles variographiques aux variogrammes des concentrations mesurées et simulées en O_2

volumes déversés répartis sur 48 h (S_{DOs48h})

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} $(mgO_2 \cdot L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	4.60	0.00			5	0.09	0.74	0.63	367	0.91	0.68	0.99
Chatou (RD)	6.47	0.00			5	0.14	0.51	0.55	367	0.86	0.53	0.97
Bougival (RG)	5.89	0.00			6	0.12	0.68	0.58	366	0.88	0.56	0.98
Andrésy (RG)	6.00	0.00			5	0.11	0.60	0.62	366	0.89	0.72	0.99
Méricourt	5.67	0.00			5	0.17	0.74	0.58	366	0.83	0.57	0.96
Poses	3.70	0.05	0.10	-1.00	5	0.24	0.71	0.42	366	0.70	0.35	0.80

volumes déversés répartis sur 6 h (S_{DOs6h})

Station	$\gamma_{obs,TOT}$ 10^{-3} $(mgO_2 \cdot L^{-1})^2$	Effet de pépite			Composante sphérique				Composante périodique			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	portée jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k	période jours	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ_k
Suresnes	4.60	0.00			5	0.09	0.76	0.63	367	0.91	0.68	0.99
Chatou (RD)	6.47	0.00			5	0.14	0.58	0.55	367	0.86	0.55	0.97
Bougival (RG)	5.89	0.00			6	0.12	0.76	0.58	366	0.88	0.58	0.98
Andrésy (RG)	6.00	0.00			5	0.11	0.62	0.61	366	0.89	0.72	0.99
Méricourt	5.67	0.00			5	0.17	0.75	0.58	366	0.83	0.57	0.97
Poses	3.70	0.05	0.10	-1.00	5	0.24	0.72	0.41	366	0.70	0.35	0.80

$\gamma_{obs,TOT}$: valeur du palier global du modèle linéaire de co-régionalisation ajusté au variogrammes des concentrations observées ;
$\gamma_{obs,k}$: composante variographique k des concentrations mesurées ;
$\gamma_{sim,k}$: composante variographique k des concentrations simulées ;
ρ_k : corrélation entre les composantes des modèles variographiques ajustés aux variogrammes des concentrations simulées et observées.

Annexe E

Articles publiés en première auteure

E.1 Vilmin et al. (2015) — Pluri-annual sediment budget in a navigated river system : the Seine River (France)

Science of the Total Environment 502 (2015) 48–59

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Pluri-annual sediment budget in a navigated river system: The Seine River (France)

Lauriane Vilmin [a,b,*], Nicolas Flipo [a,**], Chantal de Fouquet [a], Michel Poulin [a]

[a] MINES ParisTech, PSL Research University, Geosciences Department, Fontainebleau, France
[b] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 6, UMR 7619 METIS, Paris, France

HIGHLIGHTS

- Assessment of the impact of human activities on in-stream sediment fluxes
- Importance of river navigation during most biologically active periods
- Modeling of hydro-sedimentary processes at pluri-annual scale
- Original fitting strategy based on hydrological typology
- Use of geostatistical tools for model validation

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 June 2014
Received in revised form 29 August 2014
Accepted 29 August 2014
Available online xxxx

Editor: D. Barcelo

Keywords:
Hydro-sedimentary processes
Total Suspended Matter
Hydro-ecological modeling
River navigation
Re-suspension
Model fitting

ABSTRACT

This study aims at quantifying pluri-annual Total Suspended Matter (TSM) budgets, and notably the share of river navigation in total re-suspension at a long-term scale, in the Seine River along a 225 km stretch including the Paris area. Erosion is calculated based on the transport capacity concept with an additional term for the energy dissipated by river navigation. Erosion processes are fitted for the 2007–2011 period based on i) a hydrological typology of sedimentary processes and ii) a simultaneous calibration and retrospective validation procedure. The correlation between observed and simulated TSM concentrations is higher than 0.91 at all monitoring stations. A variographic analysis points out the possible sources of discrepancies between the variabilities of observed and simulated TSM concentrations at three time scales: sub-weekly, monthly and seasonally. Most of the error on the variability of simulated concentrations concerns sub-weekly variations and may be caused by boundary condition estimates rather than modeling of in-river processes. Once fitted, the model permits to quantify that only a small fraction of the TSM flux sediments onto the river bed (<0.3‰). The river navigation contributes significantly to TSM re-suspension in average (about 20%) and during low flow periods (over 50%). Given the significant impact that sedimentary processes can have on the water quality of rivers, these results highlight the importance of taking into account river navigation as a source of re-suspension, especially during low flow periods when biogeochemical processes are the most intense.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Suspended solids play a major role in the ecological functioning of aquatic systems, as in nutrient and organic carbon (Meybeck, 1982), pathogen (Droppo et al., 2009; Pandey et al., 2012), or metallic compound (Bibby and Webster-Brown, 2005) transport. The environmental significance of in-river sediment transport has been highlighted, for instance, by Golterman et al. (1983), Walling (2005), and Bilotta and Brazier (2008).

In-river suspended solid fluxes vary over time and space (Meybeck et al., 2003) and their load in anthropized systems can be largely modified by human activities (Walling, 2006; Balthazar et al., 2013). These fluxes can be either increased by land surface disturbance, for example by the extension of impermeable areas due to urbanization or the implementation of tile drainage systems in agricultural lands, or reduced by sediment trapping in dams (Bonachea et al., 2010; Kronvang et al., 2002; Dang et al., 2010). Soil loss can even be intensified in the case of land use conflicts (Pacheco et al., 2014). Suspended matter concentrations in aquatic systems are highly linked to numerous other biogeochemical processes; the improvement of our understanding of the interactions of sediments with water and biota in aquatic systems is thus a major challenge for sediment–water scientists (Wharton et al., 2012). Dissolved compounds, as phosphorous, can adsorb onto solid

* Correspondence to: L. Vilmin, MINES ParisTech, PSL Research University, Geosciences Department, Fontainebleau, France.
** Corresponding author.
E-mail addresses: lauriane.vilmin@mines-paristech.fr (L. Vilmin), nicolas.flipo@mines-paristech.fr (N. Flipo).

http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.110
0048-9697/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

matter (Froelich, 1988; James and B.-J., 2004; Némery et al., 2005; Houser and Richardson, 2010; Vilmin et al., in press) and be transported by the stream with particulate materials. In-stream sediments can also impact photosynthesis by reducing light radiation in the water column (Kirk, 1985). Their accumulation on the river bed may initiate anoxic processes, which impact water quality in the water column as well (Seitzinger, 1988; Sánchez-Carillo et al., 2007). Re-suspension of river bed sediments can lead to changes in dissolved oxygen concentrations due to the release of organic matter to the water column (Zahraeifard and Deng, 2012). An accurate representation of hydro-sedimentary processes is therefore crucial to achieve a proper water quality simulation in hydro-ecological models.

In the literature, sediment fate is usually studied at the whole catchment scale (Viney and Sivapalan, 1999; Dietrich et al., 1999; Wilkinson et al., 2009, 2014; Theuring et al., 2013). At large scales, distributed sediment process models take into account many processes, including hillslope erosion, floodplain deposit, river bank erosion, and in-stream erosion, and require a large number of parameters. In-river erosion and sedimentation can be calculated with empirical formulas, as fitted rating curves (Asselman, 2000; Armijos et al., 2013), or with physically-based equations (Wicks and Bathurst, 1996; De Roo et al., 1996).

Physically-based sediment transport models commonly use the transport capacity theory (Bagnold, 1966; Celik and Rodi, 1991; Yang, 1996; Prosser and Rustomji, 2000; Tayfur, 2002), which mathematically formulates the fact that the flow can carry a maximum mass of solids, depending on the total available power. If this mass is reached, the theory states that no more erosion can occur. Physically-based models either simulate simultaneous sedimentation and erosion processes or consider that these occur one at a time, depending on the shear velocity, which applies on the river bed (Wicks and Bathurst, 1996; De Roo et al., 1996). The simultaneous formulation seems more adapted for monodimensional representations of rivers, where cross sections can be heterogeneous and can include areas of accumulation as well as eroded areas. In the case of navigated rivers, the power dissipated by boat traffic can constitute an additional source of re-suspension. The effect of river navigation on sediment dynamics and concentrations has been examined in several former field studies (Smart et al., 1985; Parchure et al., 2001). To our knowledge, no published study focuses on the simulation of this effect at a pluri-annual time scale.

This paper focuses on in-river hydro-sedimentary processes. It aims at quantifying pluri-annual TSM mass balances, and notably at estimating the weight of two erosion sources for various hydrological conditions. The investigation of in-river re-suspension processes is a necessary step in the modeling of the hydro-ecological functioning of river systems as sedimentary dynamics can impact a large range of other biogeochemical processes. A physically-based model using the transport capacity theory is implemented. Sedimentation and erosion processes are assumed to occur simultaneously. Two sources of erosion are taken into account: stream power and river navigation. The effect of river navigation may especially be visible during low flow periods, when shear velocities are the lowest and sedimentation is predominant. This usually also coincides with the periods of high biogeochemical activity. Within a river cross-section and at a sub-daily time scale, it is known that river navigation generates hydrodynamic and sedimentary heterogeneities (Nanson et al., 1994; Parchure et al., 2001; Ji et al., 2012). Due to the large spatio-temporal scale of this study, re-suspension due to river navigation is represented in a simplified way. Even though the complexity of processes induced by river navigation is not represented at short time scales, this method allows the assessment of the average proportion of re-suspension in long-term simulations. A 225 km stretch of the Seine River is simulated. First, erosion processes are fitted to 5-year time series of Total Suspended Matter (TSM) concentrations at eight monitoring stations. Innovative geostatistical tools are then used to compare simulated and measured TSM concentrations in the water column. Finally, based on the fitted model, an average pluri-annual mass balance of TSM for the whole simulated stretch is quantified and the shares of erosion due to stream power and river navigation are estimated.

2. Material and methods

2.1. Modeled area and available data

The modeled river network consists of 225 km of the Seine River and 33 km of the Marne River (Fig. 1). The simulated stretch of the Seine River runs from Ablon, located 14 km upstream the confluence with the Marne River, to Poses, at the entrance of the Seine estuary. The Seine River basin at the entrance of its estuary covers an area of 64,940 km^2. At the upstream boundary conditions, the sizes of the Seine and Marne river catchments are 28,664 km^2 and 12,613 km^2, respectively. The studied area includes the Parisian urban area, which bears almost one fifth of the total French population. 200 km upstream Paris, the Seine and Marne river discharges are regulated by off-stream impounding dams, which are mainly used to sustain low-water levels. The studied Seine River stretch is a wide-gauge waterway. The Seine River basin supports over 50% of the river navigation traffic in France (Mouchel et al., 1998); the traffic concerns mainly large boats, as barges that can be longer than 150 m (Martin, 2001). Five major Waste Water Treatment Plants (WWTPs) are located in the Paris area, including the “Seine Aval” WWTP, whose treatment capacity equals 1,700,000 m^3 per day. Five tributaries are also included in the model. Among them, the Oise River, which flows into the Seine 62 km downstream from Paris, drains 16,973 km^2 and provides approximately one fourth of the total discharge at the outlet of the continental river system (Poses). Since the simulated stretch is highly urbanized, most of the runoff water is collected in the combined sewer system. During rainfall events, the combined sewer system overflows into the river network at over 200 locations in the Paris area (Even et al., 2007). The main 156 Combined Sewer Overflows (CSOs), which represent almost the totality of the CSO flux, are simulated by the means of boundary conditions. The urban runoff that is not collected in the sewer system is neglected (Némery et al., 2005).

Model results are compared to measurements (also called observations in the remainder of this paper) at eight monitoring stations (Fig. 1) maintained by the public sewage company of the Greater Paris area (SIAAP). Weekly TSM concentrations are available at each monitoring station. The monitoring stations are located along the Seine River on single reaches, which are locations where no bias caused by discharge distribution can occur for TSM concentration simulations (*i.e.* no hydraulic forks). Water samples are collected by the SIAAP in the middle of the sampling cross-section. TSM concentrations are directly measured by weighing of filtration residues of the samples.

The upstream concentrations in the Seine, Marne and Oise rivers, which account for the wash-loads from the upstream agricultural drainage basins, are provided by the Greater Paris area public drinking water service (SEDIF) at a daily time step. TSM concentrations are fitted to the concentrations measured by the SIAAP using co-kriging to avoid deviations caused by differences in sampling protocols between the SEDIF's and the SIAAP's measurements (Polus et al., 2011).

The national river monitoring network (Réseau de Contrôle et de Surveillance) provides data concerning concentrations in the four smaller tributaries (Yerres, Mauldre, Vaucouleurs and Epte rivers) at a monthly time step. The SIAAP provides discharge and TSM concentrations for the five major WWTPs and a few big CSOs at a daily time step. The remaining CSO data are provided by the suburban counties. Daily discharge values for the upstream points on the Seine and

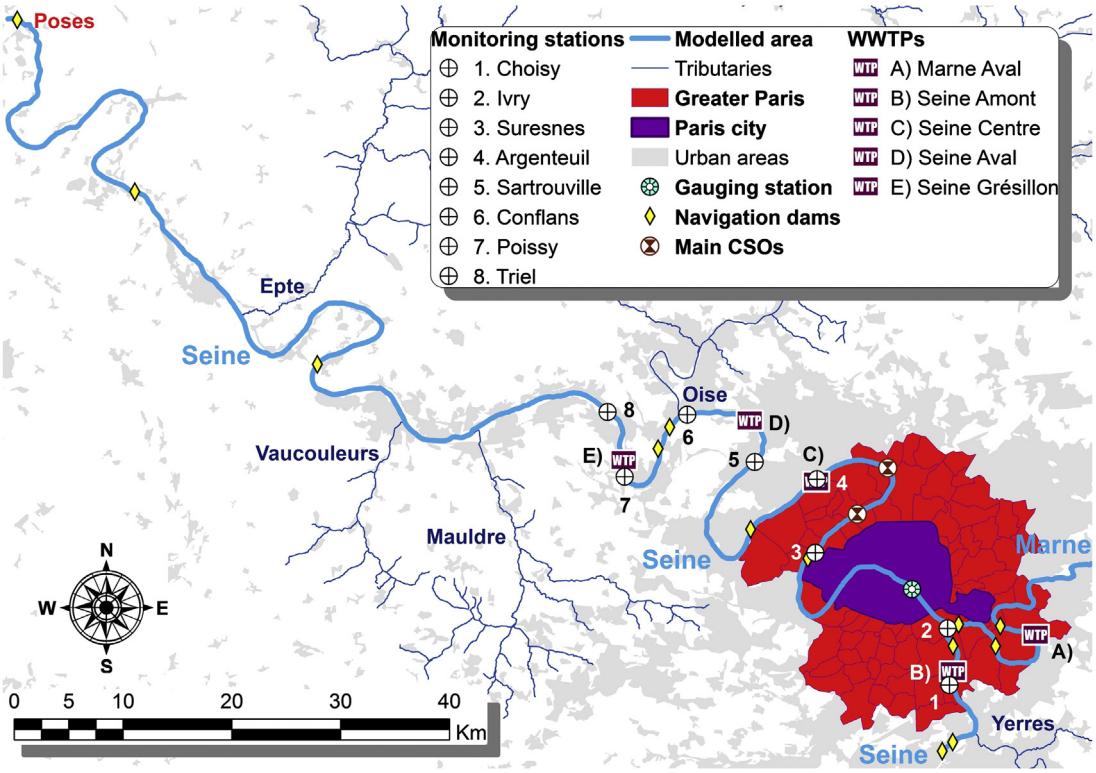


Fig. 1. Modeled WWTPs and localization of the monitoring stations used for comparison with results.

Marne rivers and for all the simulated tributaries are issued from the Banque Hydro national database (www.hydro.eaufrance.fr).

2.2. Study period

This study focuses on the 2007–2011 period of time. The response of the sediment process model can therefore be investigated under various hydrological conditions. During this period, the average daily discharges at the upstream boundaries of the Seine and Marne rivers are 182 $m^3 s^{-1}$ and 94 $m^3 s^{-1}$, respectively. The Oise River has a mean daily discharge of 101 $m^3 s^{-1}$ at its confluence with the Seine River.

The hydrology of the study period is compared to the hydrological context of the last 34 years (Fig. 2b, 2c, 2d) which corresponds to two climate cycles (Massei et al., 2010). The years 2007 and 2008 are rather humid: the 10% quantiles of the daily discharges at the Paris gauging station for these two years are low compared to the whole 1978–2011 period (Fig. 2b). In contrary, the 2009–2011 period is rather dry. Indeed, the mean daily discharges are 188, 263, and 224 $m^3 s^{-1}$, for 2009, 2010, and 2011, respectively, while the mean daily discharge for the 1978–2011 period is 312 $m^3 s^{-1}$ (Fig. 2c). The study period is globally less variable than the total 1978–2011 period (Fig. 2d). The year 2009 is the driest of the 5-year study period (Fig. 2b), and the less hydrologically variable for the whole 1978–2011 period (Fig. 2d). The 2007–2011 period is contrasted enough in terms of hydrology to allow the study of the functioning of the Seine River system for low flow and high flow periods.

2.3. The PROSE model

The PROSE model (Even et al., 1998, 2004, 2007; Flipo et al., 2007) simulates the hydro-ecological response of a river system to human effluents, in steady or transient states. The PROSE model consists of three modules: a hydrodynamic module, a transport module and a biogeochemical module.

The hydrodynamic module solves the 1D Saint-Venant equations with a finite difference scheme. Friction is calculated using the Manning–Strickler formulation. The transport module simulates advective and dispersive transport of both dissolved and particulate material with an upwind discretization scheme. The biogeochemical module is a version of the RIVE model (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995). RIVE simulates the biogeochemical processes of carbon, nitrogen, phosphorus and oxygen cycles in three compartments (the water column, the unconsolidated sediment layer and the periphyton layer), as well as the exchanges between these three compartments (Flipo et al., 2004). The particulate species are exchanged between the water column, the sediment, and the periphyton *via* simultaneous sedimentation and erosion processes. Biogeochemical and exchange processes (including sedimentation and erosion) are all calculated with an explicit numerical scheme.

2.3.1. Implementation of the transport capacity theory

In the model, the various forms of suspended matter (mineral suspended matter, non-living particulate organic matter, phytoplankton and bacteria) are characterized by their settling velocities (Eq. (1)). A constant settling velocity is fixed for each particle type (called species in the remainder of this paper). Based on previous studies, the settling velocity for particles of the Seine River is imposed at 1 m h^{-1} (Meybeck et al., 1998), except for phytoplankton and bacteria, whose settling velocities range from 0.0005 m h^{-1} (Chlorophycae) to 0.1 m h^{-1} (big heterotrophic bacteria) (Garnier et al., 1992, 1995). The mineral fraction of TSM is represented as a single pool. Therefore, the grain size distribution of the settled sediment layer is not calculated. Yet, since the settling velocity parameters are based on observed average settling rate values for *in-situ* sediments, global TSM fluxes can be assessed.

The total power dissipated by sedimentation of all the particulate species (P_{sed} [$ML^{-1}T^{-3}$]) is given by:

$$P_{sed} = \sum_i \left(1 - \frac{\rho_w}{\rho_i}\right) C_i V_{sed,i} g \quad (1)$$

where ρ_w and ρ_i are the densities of water and of the i species [ML^{-3}], respectively. C_i and $V_{sed,i}$ are the concentration in the water column

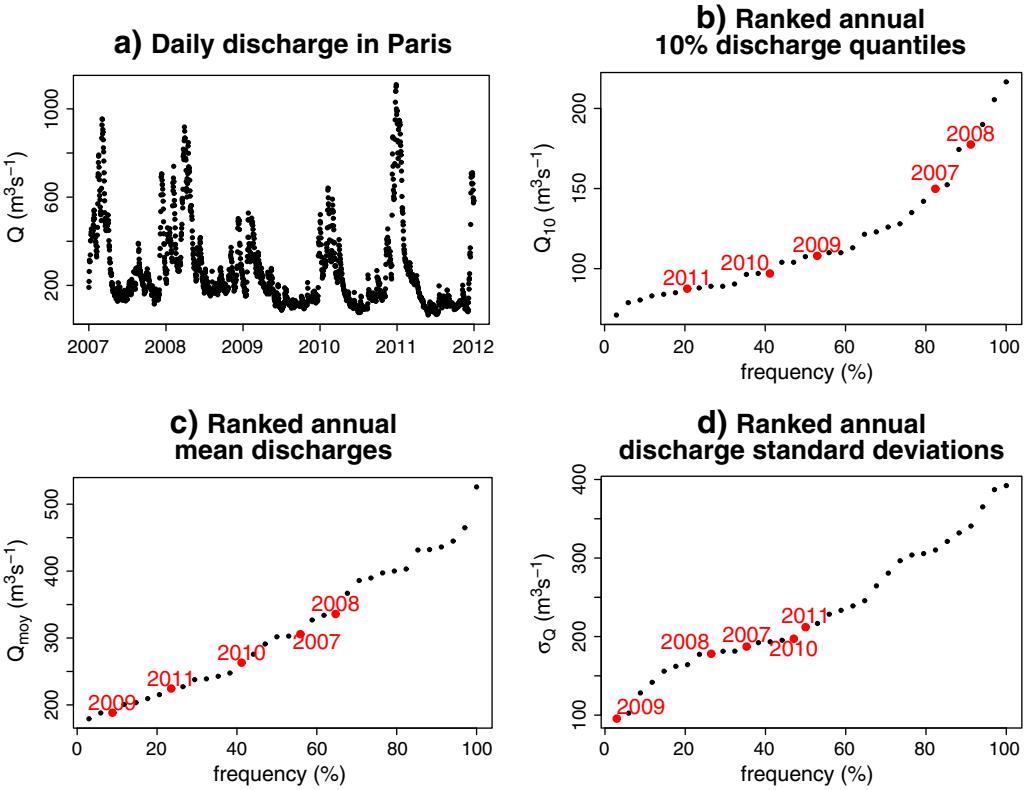


Fig. 2. Hydrology of the study period. a) Daily discharges at the Paris gauging station; b) ranked annual 10% quantiles of the daily discharge for the 1978–2011 period; c) ranked mean annual discharges; d) ranked annual standard deviations of the daily discharges.

$[ML^{-3}]$ and settling velocity $[LT^{-1}]$ of the *i* species. g is the acceleration of gravity constant $[LT^{-2}]$.

Re-suspension of the particulate species depends on the total hydraulic power induced by the flow and on the power provided by river navigation (Fig. 3). The flow erosive capacity is based on the transport capacity theory (Bagnold, 1966; Celik and Rodi, 1991; Yang, 1996; Prosser and Rustomji, 2000; Tayfur, 2002). Sedimentation and re-suspension are simulated simultaneously at each time step, as proposed by Hairsine and Rose (1992a, b). Moreover, it was recently proved that this simultaneous formulation reproduces observed sediment transport under both net erosion and net deposition well (Sander et al., 2007). In the PROSE model, a fraction (η) of the total hydraulic power dissipated by the flow per unit volume (P_{flow} $[ML^{-1}T^{-3}]$) is used to maintain particles in suspension in the water column. Otherwise, these particles would fall onto the river bed because of their density. The main assumption of the transport capacity theory is that the particles are in an equilibrium, which can be written as follows:

$$\eta P_{flow} = P_{sed} \quad (2)$$

where P_{flow} is the sum of the hydraulic power induced by the natural flow of the river (P_{hyd} $[ML^{-1}T^{-3}]$) and of the power induced by anthropogenic activities (P_{anthro} $[ML^{-1}T^{-3}]$), *i.e.* the power dissipated by river navigation. The other possible sources of re-suspension (as re-suspension related to fish or benthic organisms) are not explicitly accounted for.

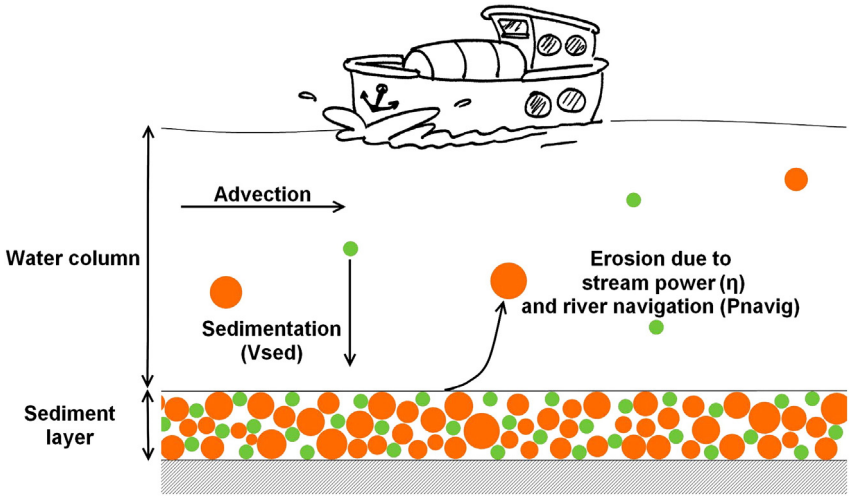


Fig. 3. Hydro-sedimentary processes simulated with the PROSE model.

The power dissipated by river navigation, which is used for sediment re-suspension from the river bed, is very complex to determine at small temporal and spatial scales. River navigation generates waves (Parchure et al., 2001; Martin, 2001; Verney et al., 2007; Ji et al., 2012) that induce a high variability of the hydrodynamic characteristics of the flow (water height and velocity field). These processes occur at small scales in time and space and generate hydrodynamic and sedimentary heterogeneities within the river cross-sections (Nanson et al., 1994; Parchure et al., 2001; Martin, 2001; Verney et al., 2007). The energy transmitted by river-navigation at one point is therefore highly variable at short time scales, depending on the transit of boats and on the boat characteristics. The short-term effect of river navigation is not displayed by the weekly measurements used in this study. Since the studied river stretch is densely navigated, it is assumed that river navigation occurs continuously and that, at a given time, part of the measured TSM in the water column has been lifted by boats. The P_{anthro} term corresponds to the estimated average power transmitted by river navigation.

The stream power is written as: $P_{hyd} = \rho_w gJU$, where J is the flow energy slope [LL^{-1}] and U is the flow mean velocity [LT^{-1}]. Thus Eq. (2) can be reformulated:

$$\eta\frac{\rho_w gJU + P_{anthro}}{g} = \sum_i \left(1-\frac{\rho_w}{\rho_i}\right) C_i V_{sed,i}. \quad (3)$$

The erosion flux for each *i* species ($\Phi_{ero,i}$ [$ML^{-2}T^{-1}$]) is considered proportional to the total erosion flow (Φ_{ero} [$ML^{-2}T^{-1}$]), which is weighted with χ_i. The value of χ_i is the mass fraction of the *i* species within the sediment layer. The equilibrium assumption for the *i* species leads to $\Phi_{ero,i} = C_i V_{sed,i}$. Eventually, the total erosion flux per unit area can be expressed as follows:

$$\Phi_{ero} = \zeta\left(\eta\rho_w JU + P_{navig}\right) \quad (4)$$

where $\zeta = \frac{1}{\sum_i \chi_i \frac{\rho_i - \rho_w}{\rho_i}}$ and $P_{navig} = \frac{\eta P_{anthro}}{g}$. The parameters η ([−]) and P_{navig} ([$ML^{-2}T^{-1}$]) need further calibration.

2.3.2. Application to the Seine River

The river channel network geometry is derived from measurement campaigns from the 1990s (Even, 1995), and has been updated several times, especially along stretches subject to modifications (modernization of the channel, new navigation structures). Since the Seine River is fully channelized along the simulated stretch, and the river flows directly on the bedrock, it is assumed that no changes occur in the channel geometry at a 5-year time scale. Cross-sections are available every 25 m around the Paris urban area; the most downstream part of the simulated stretch is less precisely informed (cross-sections are available in average every 700 m for the last 130 km). Two cross-sections constitute the boundaries of one calculation cell for the model. The user can define a maximum calculation cell length, and the model creates new interpolated cross-sections from the actual geometry. In the present study, the maximum cell length is 500 m. The river network model is composed of 1021 cells. The simulated Seine stretch is composed of 687 cells, the remaining corresponding to the Marne River. The simulation time step is 10 min. 13 dams are taken into account (Fig. 1) by the means of fixed water heads or by the means of over- or underflow laws (Lencastre, 1966). Each simulation starts without sediment on the river bed.

2.4. Fitting strategy

Model results are compared to measurements using first order statistical criteria. These criteria include the average value, the standard deviation (noted Std or σ), and the root mean square error (RMSE). The average and standard deviation of the simulated values are calculated only at the measurement dates, so that they can be compared with those of the weekly observations.

As suggested by Meybeck and Moatar (2012), all criteria are calculated for the whole studied period, the low flow periods only ($Q < Q_{50}$, where Q is the daily discharge at the Paris gauging station and Q_{50} is the median daily discharge of the whole study period) and the high flow periods only ($Q \geq Q_{50}$). The distinction between low flow and high flow periods is crucial for the calibration of the two erosion parameters (percentage of the stream power and energy dissipated by river navigation). Indeed, the power induced by natural flow dominates during high flow periods, while the importance of the power induced by river navigation is greater during low flow periods. The parameters η and P_{navig} are therefore calibrated separately, based on the optimization of the standard deviation of TSM concentrations at high flow and on the minimization of the RMSE at low flow.

Based on soft computing techniques (Jang, 1996), Flipo et al. (2012) show that the fitting strategy requires three data sets: two for simultaneous calibration and retrospective validation, and a third one, called test, to verify the model's predictability and ensure that there is no drift due to initial conditions. The usage of a third data set has become necessary to ensure the robustness of models in the case of hydrological applications (Kurtulus and Razack, 2007; Kurtulus and Flipo, 2012; Maier and Dandy, 2000; Maier et al., 2010).

To avoid over-fitting issues, the validation is usually performed on a different period of time than the calibration (Refsgaard and Henriksen, 2004). The calibration of the two erosion parameters (η and P_{navig}) is hence performed on the most hydrologically variable period, which is the 2010–2011 period. 2010 and 2011 are two rather dry years regarding the whole 1978–2011 period. The years 2007 and 2008 are used to validate the chosen parameters. These two years are less variable and are the most humid in the 5-year period of the study.

The calibration and validation stages are divided into three steps (Fig. 4):

1. A range of optimal η values is first selected on the basis of the ratio of the standard deviation of the simulated TSM concentrations on the standard deviation of the measured ones (Std_{sim}/Std_{obs}). The ratio is calculated for high flow periods only. The choice of this criterion is based on the assumption that, during high flow, the stream power is much larger than the one dissipated by river navigation. Therefore, P_{navig} is set to zero during this first step.
2. The best P_{navig} value is then chosen for these selected η values based on the minimization of the RMSE for low flow periods.
3. The optimal (η, P_{navig}) couple is finally validated based on the RMSE for the whole simulated period.

2.5. Geostatistical tools: linear model of co-regionalization

Observed time series are usually available at various time scales, from a few minutes, hours or days to a couple of years. Geostatistics offer excellent tools to complete the classical statistic studies and enable the comparison of time series variabilities at various time scales (de Fouquet, 2012).

The comparison between the process-based model outputs and the *in situ* measurements is therefore refined with a comparison of the temporal structures of the simple and cross-variograms of simulated and measured TSM concentrations (Polus et al., 2011). Let O(t) be the observed concentrations and S(t) the simulated values at time t. O and S are two aleatory variables. The temporal variogram of the variable O is calculated as follows:

$$\gamma^O(\tau) = \frac{1}{2}\cdot E\left[(O(t+\tau)-O(t))^2\right] \quad (5)$$

where E is the mathematical expectation, also called probabilistic mean.

The temporal cross-variogram of O and S consists in the half of the covariance of the increments of the two variables (Eq. (6)). The

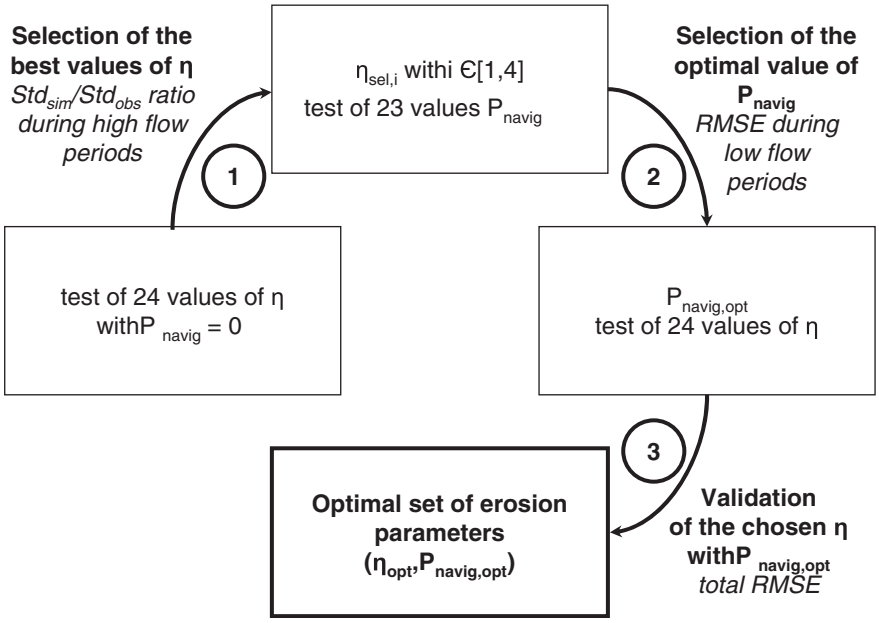


Fig. 4. Stepwise fitting strategy used for the determination of the optimal erosion parameter couple.

temporal cross-variogram shows the structure of the temporal correlation between the O and S time series.

$$\gamma^{OS}(\tau) = \frac{1}{2} \cdot E[(O(t+\tau) - O(t)) \cdot (S(t+\tau) - S(t))] \quad (6)$$

These simple and cross-variograms are then fitted using geostatistical bivariate models. Here, the linear model of co-regionalization (Polus et al., 2011; Chilès and Delfiner, 1999) is used. With this model, the two described variables are linear combinations of temporal processes associated with different elementary structures.

Each variable can be divided into n components, denoted by k ($k \in [1, n]$):

$$\begin{cases} O(t) = \sum_{k=1}^{n} O_k(t) \\ S(t) = \sum_{k=1}^{n} S_k(t) \end{cases} \quad (7)$$

$\forall\, k \neq k'$, $O_k \perp O_{k'}$, $S_k \perp S_{k'}$ and $O_k \perp S_{k'}$. $\perp$ means that the different components are not temporally correlated. O_k and S_k are correlated: the usual correlation coefficient is calculated for each temporal structure k($\rho_k = \rho(O_k, S_k)$). The simple and cross-variograms of the O and S variables are linear combinations of the variograms of the n components. For each temporal component k, the variograms of O (γ_k^O) and S (γ_k^S) and their cross-variogram (γ_k^{OS}) are proportional: $\frac{\gamma_k^S}{\gamma_k^O} = \omega_k^2$ and $\frac{\gamma_k^{OS}}{\gamma_k^O} = \rho_k \omega_k$.

3. Results

3.1. Selection of the optimal erosion process parameters

As previously described, the joint calibration-retrospective validation procedure leads to the selection of an optimal set of parameters in three steps:

1. The optimal η value regarding the calibration data set is 3.0‰, whereas it is 2.0‰ for the retrospective validation set (Fig. 5a). Four η values, ranging from 1.5‰ to 3.0‰ are selected for the next fitting step.
2. The minimal RMSE for low flow periods is obtained with η equals 3.0‰ (Fig. 5b) for the calibration and the validation data sets. The low flow RMSE reaches a plateau around $P_{navig} = 0.00225$ g/m^{-2} s^{-1} for the calibration subset and $P_{navig} = 0.003$ g/m^{-2} s^{-1} for the validation subset. The chosen 0.003 g/m^{-2} s^{-1} value minimizes the low flow RMSE for i) the two subsets and ii) both dry and wet periods.
3. Finally the global RMSE calculated on all 8 SIAAP monitoring stations, for the whole 2007–2011 period and with $P_{navig} = 0.003$ g/m^{-2} s^{-1}, is plotted as a function of η (Fig. 5c). The optimal value of η is 3.0‰ for the calibration subset. It is smaller (1.0‰) for the retrospective validation subset. Priority is given to the calibration subset. The retrospective validation subset is temporally independent of the calibration one and only used to avoid over-fitting. In this case, the increase in the RMSE of the validation simulation for η values greater than 1.0‰ is very small and the RMSE of the validation simulation for $\eta = 3.0$‰ is close to the minimum RMSE.

The optimal parameter set used for further simulations is thus $\eta = 3.0$‰ and $P_{navig} = 0.003$ g/m^{-2} s^{-1}. Regarding the various statistical criteria used in the joint calibration-retrospective validation procedure, the plotted statistical criteria calculated for calibration and validation subsets fluctuate in the same way as a function of the two erosion parameters. This shows that the model is able to accurately simulate TSM concentrations for contrasted hydrological periods.

3.2. Comparison of measured and simulated TSM concentrations

The simulated TSM concentrations match the observed ones for the whole 2007–2011 period (Fig. 6). Observed and simulated concentration time series are highly correlated (the correlation coefficient is higher than 0.91 for all 8 SIAAP stations). TSM concentrations during discharge peaks or during low flow periods are well simulated by implementing the transport capacity theory coupled with simultaneous sedimentation and erosion processes in the model.

Statistical criteria of TSM concentrations calculated for the 2-year calibration and 5-year test simulations are compared for the 2010–2011 period to verify that no temporal drift occurs (Table 1). The calibration and test simulations show very small statistical differences. Only the presence of a thin layer of accumulated sediments at the beginning of 2010 (test simulation) leads to a 17% reduction of the global RMSE calculated on the 2010–2011 period. The correlation between measured and simulated concentrations is also slightly better for the test simulation. The standard deviations of simulated TSM

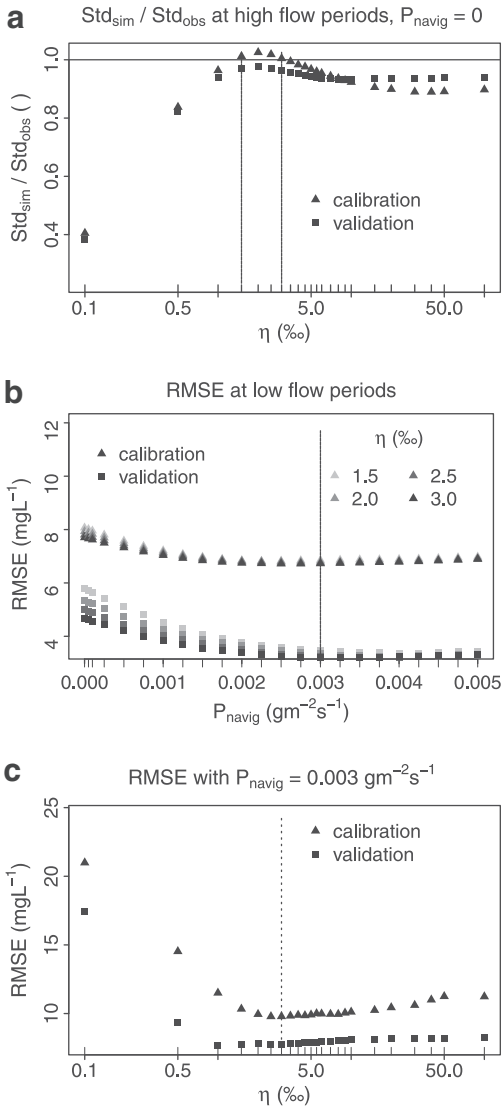


Fig. 5. Stepwise fitting results. Combined display of the calibration and validation results. a) Fitting of the percentage of hydraulic power used for re-suspension at high flow; b) fitting of the power transmitted by river navigation used for re-suspension at low flow; c) global RMSE for the full 2007–2011 period.

are in fact a little closer to the observed ones for this simulation. The slight differences between the two simulations are due to the presence of available sediment on the river bed, which can be eroded during high flow events. Eventually, these differences are small enough to avoid a temporal drift in the test simulation. The improved performances of the test simulation indicate a low annual sediment accumulation rate in the river system.

3.3. Variographic analysis of the 5-year time series

In the present case, given the time step of the available validation data, only weekly or longer variations can be compared for a joint fitting of simple and cross-variograms. The temporal variograms of the simulated concentrations are estimated only with the values simulated at the measurement dates. The impact of a single event is contained, together with all the other short term processes affecting TSM concentrations, in the nugget effect component of the calculated variograms. Yet, re-suspension induced by river navigation can also impact the variability at larger time scales. In fact, since it occurs all year round, re-suspension caused by river navigation reduces the amplitude of the seasonal variability of TSM concentrations, mostly by increasing low flow concentrations (Fig. 6).

A linear model of co-regionalization with three components is fitted to the simple and cross-variograms of observed and simulated TSM concentrations (Fig. 7). These three components consist of: i) a nugget effect to represent the weekly variability, ii) a spherical component to represent the effect of mid-term processes (monthly), and iii) a periodic component to characterize the seasonal variations. For each temporal structure k, the fitted components of the temporal variograms of observed and simulated concentrations (Eq. (7)) are highly correlated (Table 2). The correlation coefficients of the nugget effects are higher than 0.84 at all SIAAP stations, while the ones of the spherical and periodical components are higher than 0.98 and 0.99, respectively.

The calculation of the sill ratios ($\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$, where $\gamma_{sim,k}$ and $\gamma_{obs,k}$ are the sill values of the k variographic component for simulated and observed concentrations, respectively) for the three temporal components enables to quantify the discrepancies between observed and simulated variations at different time scales (Table 2). The longitudinal evolution of the three $\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$ ratios and of the relative weight of each temporal component in the total variability reveals the presence of discontinuities caused by anthropogenic outflows. For instance, the Seine Amont WWTP effluent, as it is represented in the model, does not induce an increase of the share of the nugget effect in the total variability as large as the one of the observations. Further downstream, seasonal variability of TSM concentrations downstream the two major CSOs (Fig. 1) is overestimated by the model. The monthly variability is overestimated downstream the Seine Aval WWTP as well. Finally, differences between the temporal components of the variograms of observed and simulated concentrations at Triel can be observed. The representation of the Seine Grésillon WWTP effluent induces an overestimated monthly variability and an under estimated weekly variability of the simulated TSM concentrations.

The possible sources of discrepancies between the variability of observed and simulated concentrations at different time scales are detailed following the three variographic components:

- The nugget effect component accounts for more than half of the total variability (*i.e.* total sill) for all monitoring stations (Table 2), with a maximum at Ivry where it corresponds to 69% of the total variability. This component is underestimated by the model by approximately 15% along the whole modeled area.
- The mid-term spherical component, which represents monthly variations, accounts for 16% (at Ivry) to 35% (at Argenteuil) of the total TSM concentration variability (Table 2). It is overestimated by the model for the measurement locations downstream Sartrouville. This means that the model overestimates weekly to monthly variations at the four most downstream stations. This can be due to a wrong representation of lateral inflows between the Argenteuil and Sartrouville stations, where 23 small CSOs and the Seine Centre WWTP effluent constitute sediment inputs to the river.
- The periodical component accounts for 11% (at Argenteuil) to 22% (at Triel) of the total TSM concentration variability. It is globally well simulated by the model for the whole modeled area, except at Argenteuil.

Since the discrepancies between the variabilities of observed and simulated concentrations are mostly caused by an error on the nugget effect, the possibility to explain these discrepancies by measurement errors, that mostly affect the observed nugget effect, is investigated. Chilès and Delfiner (1999) show that an error in the localization (temporally or spatially) of a measurement point can lead to an increase of the nugget effect component of the experimental variogram. Therefore, part of the additional variability of observed concentrations can be induced by i) the spatial variability of TSM concentrations in a sampling cross-section and ii) the error on the assessment of the measurement time. The sampling hour is not provided and is assumed to be at noon for each measurement. The effect of the error on temporal localization of measurements is estimated with the dispersion variance of the

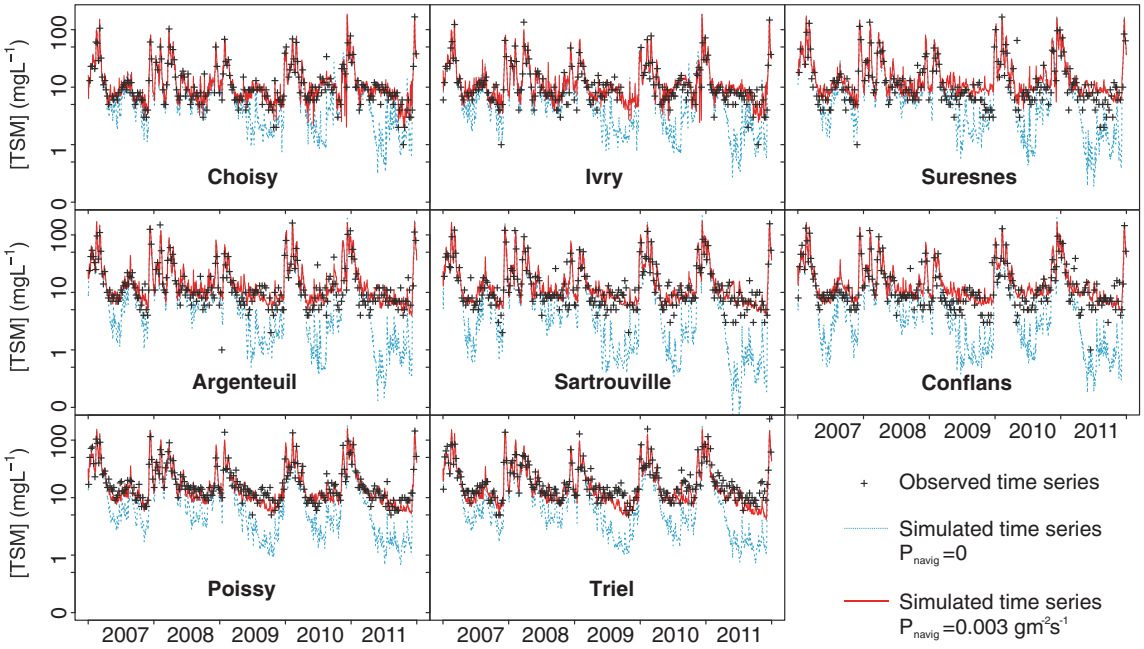


Fig. 6. Measured TSM concentrations (black crosses) at all 8 SIAAP monitoring stations for the 2007–2011 period; simulated TSM concentrations in the water column without (blue dotted lines) and with (red plain lines) the representation of re-suspension induced by river navigation. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

simulated TSM concentrations at the 8 monitoring stations at each measurement date between 08:00 AM and 04:00 PM. Its average daily value is inferior to 0.50 (mg L^{-1})^2 for all 8 stations, which is very low. The spatial variability of measurements in a cross-section is estimated on weekly observations available at Ivry for the year 2008. For each observation date, three points are sampled in the river cross-section (one in the left side, one in the right side, and one in the center). The dispersion variance is calculated for each observation date. This criterion includes the effect of the sampling protocol as well. The average calculated spatial variance at Ivry in 2008 is 8.2 (mg L^{-1})^2. This value is of the same order of magnitude as the discrepancies between the fitted nugget-effects of the observed and simulated variograms only at the Choisy monitoring station. It can thus be assumed that at Choisy, and only at this upstream monitoring station, the slight underestimation of the nugget effect is entirely induced by the small scale measurement spatial variability.

According to these results, the discrepancies between the weekly variability of observed and simulated TSM concentrations can partly be explained by the spatial component of the measurement error. The location of the sampling point within the river cross-section has thus a non-negligible impact on the TSM concentration measurements. If the samples are not taken at the exact same location at each measurement date, additional variability is introduced in the observed concentration time series. TSM concentrations are not homogeneously distributed within a river cross-section, as assumed in the model. This is the source of the spatial variability of the measured TSM concentrations within a cross-section. Erosion and sedimentation do not occur homogeneously across the whole river section. Sediment plumes issued from effluents or re-suspension by river navigation can for example increase the discrepancies between TSM concentrations measured within a same cross-section. These heterogeneities, together with an inaccurate localization of the measurement point, increase the difference between the variability of observed and simulated time series, which can be misleading regarding the model performances.

For further evaluation of the representation of short-term processes in the model, a confrontation of the model with high frequency observations (sub-daily) should permit to precise the origins of the discrepancies between the nugget effects of the observed and simulated concentrations, especially those caused by fast processes that are not captured by weekly monitoring.

Table 1
Statistical criteria of measured and simulated TSM concentrations for the 2010–2011 period.

Station	Observations		Calibration simulation				Test simulation 2010–2011 only			
	$\overline{TSM}$ mg L^{-1}	σ mg L^{-1}	$\overline{TSM}$ mg L^{-1}	σ mg L^{-1}	ρ	RMSE mg L^{-1}	$\overline{TSM}$ mg L^{-1}	σ mg L^{-1}	ρ	RMSE mg L^{-1}
Choisy	15.5	20.8	15.7	20.3	0.99	2.5	15.7	20.3	0.99	2.4
Ivry	14.5	19.4	15.7	20.0	0.98	3.7	15.7	20.0	0.98	3.7
Suresnes	18.7	26.3	20.7	25.4	0.92	10.8	20.9	26.3	0.92	10.5
Argenteuil	18.9	26.6	20.7	26.0	0.91	11.2	21.2	27.1	0.92	10.9
Sartrouville	18.7	24.1	20.0	25.9	0.97	6.0	20.2	26.2	0.98	5.9
Conflans	18.5	23.9	20.4	24.6	0.97	6.5	20.9	24.7	0.97	6.6
Poissy	20.9	23.6	23.8	27.3	0.81	16.2	21.4	24.8	0.96	7.2
Triel	25.7	31.4	20.8	24.2	0.95	12.4	21.2	24.8	0.95	12.0
Total	19.0	24.8	19.8	24.4		9.8	19.7	24.4		8.1

$\overline{TSM}$: mean TSM concentrations.
σ: standard deviation of TSM concentrations.
ρ: correlation between simulated and observed concentrations.
RMSE: Root Mean Square Error of simulated TSM concentrations.

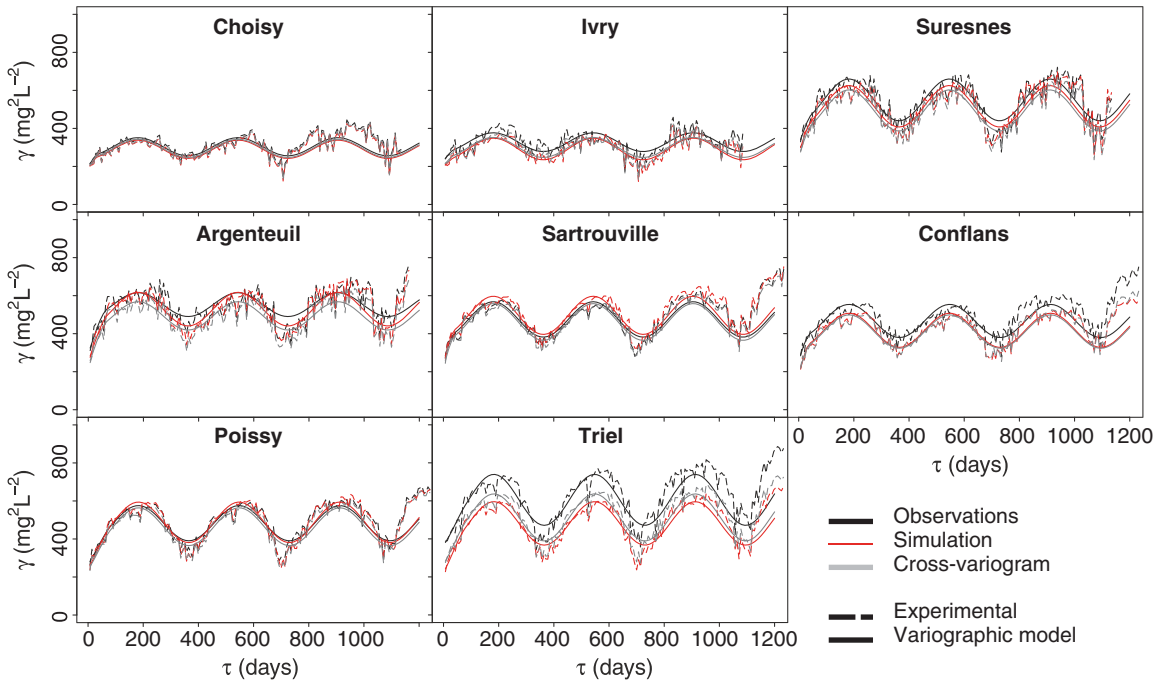


Fig. 7. Experimental variograms (dashed lines), fitted variographic models (plain lines) of simulated (red) and measured (black) TSM concentrations, and cross-variograms (gray) at all 8 SIAAP monitoring stations calculated for the 2007–2011 period. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Discussion

4.1. Importance of river navigation for the simulation of pluri-annual TSM concentration time series

The Seine River is the major French navigation waterway. It is densely navigated, notably by large commercial boats. Loaded commercial barges can be over 150 m long and the height of their submerged part can reach 4 m (Martin, 2001). The water level in the Seine River along the studied stretch is regulated by navigation dams at about 5 m. Given the large dimension of boats in comparison to the water level, the hydrodynamic heterogeneities induced by their passage affect re-suspension of the bed sediments. The effect of river navigation on re-suspension is presumably slightly higher during low flow periods, when the water level is slightly lower.

River navigation seems to induce a "base TSM concentration", visible during low flow periods. Based on the weekly SIAAP observations, there is indeed a minimum TSM concentration during low flow periods of 5 mg L^{-1} (Fig. 6). The measured concentrations drop only very rarely below this value. Without accounting for re-suspension induced by river navigation, this phenomenon is not well reflected by the model. The introduction of a constant term to represent the power transmitted by river navigation used for re-suspension leads to a significant improvement of the simulation of TSM concentrations, especially during low flow periods. The total RMSE for all SIAAP monitoring stations is reduced from 8.65 to 7.48 mg L^{-1} for the whole 2007–2011 period and from 5.68 to 4.25 mg L^{-1} for low flow periods alone. The representation of re-suspension caused by river navigation also impacts the variability of the simulated TSM concentrations along the simulated stretch. Since particles are maintained in suspension by river navigation all year round, the difference between low flow and high flow concentrations is reduced. The amplitude of the seasonal variability of TSM concentrations is therefore reduced when river navigation is taken into account. These results show that, even for time scales superior to one week, the impact of river navigation on TSM concentrations is visible. This highlights the importance of accounting for this source of re-suspension to simulate accurately the hydro-biogeochemical functioning of anthropized river systems such as the Seine River.

Table 2
Fitting of the temporal simple and cross variograms of measured and simulated TSM concentrations.

Station	$\gamma_{obs,TOT}$	Nugget effect			Spherical component				Periodical component			
		$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ	Range	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ	Period	$\frac{\gamma_{obs,k}}{\gamma_{obs,TOT}}$	$\frac{\gamma_{sim,k}}{\gamma_{obs,k}}$	ρ
Choisy	303.6	0.64	0.95	0.99	35	0.20	0.94	1.00	362	0.16	1.01	1.00
Ivry	327.7	0.69	0.86	0.96	40	0.16	0.76	1.00	362	0.15	1.15	0.99
Suresnes	549.9	0.57	0.86	0.87	48	0.24	1.08	1.00	364	0.20	0.99	0.99
Argenteuil	552.8	0.53	0.86	0.84	69	0.35	0.96	0.99	362	0.11	1.41	1.00
Sartrouville	475.1	0.53	0.94	0.90	41	0.28	1.22	1.00	362	0.20	1.08	1.00
Conflans	466.6	0.55	0.70	0.88	41	0.26	1.21	1.00	365	0.19	1.03	0.99
Poissy	483.1	0.55	0.92	0.93	85	0.26	1.10	0.98	365	0.19	1.15	1.00
Triel	605.3	0.61	0.61	0.93	80	0.17	1.39	1.00	365	0.22	0.85	1.00

Range/period in days.
$\gamma_{obs,TOT}$: global sill of the co-regionalization model fitted to the observed variograms ((mg L^{-1})^2).
$\gamma_{obs,k}$: k component of the variogram of measured concentrations ((mg L^{-1})^2).
$\gamma_{sim,k}$: k component of the variogram of simulated concentrations ((mg L^{-1})^2).
ρ: correlation between k components of measured and simulated concentrations.

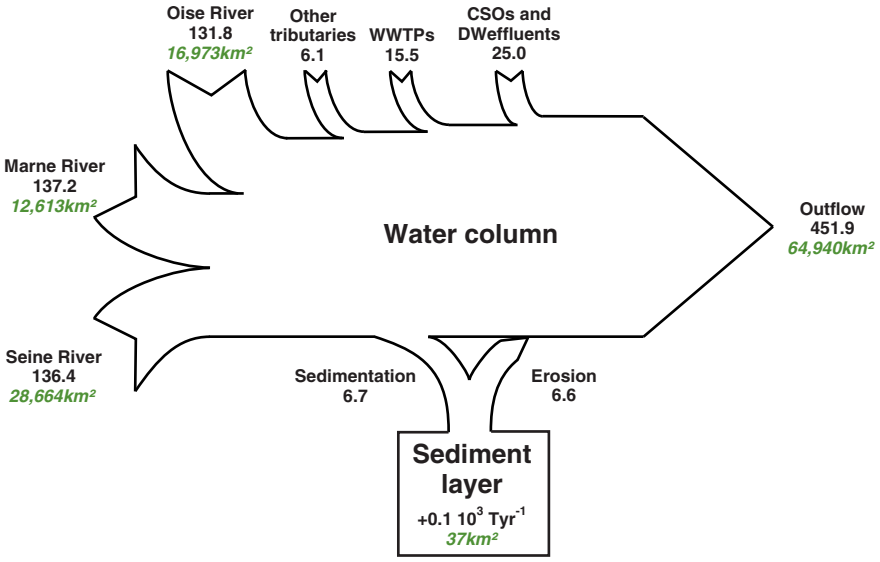


Fig. 8. TSM fluxes in 10^3Tyear^{-1} calculated with PROSE for the total 2007–2011 period (black), catchment areas of the Seine and Marne rivers at the upstream points of the modeled area, of the Oise River at its confluence with the Seine River, and of the Seine River at its outlet, and river bed area of the simulated Seine River stretch (green). DW = dry weather. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4.2. TSM mass budget in the water column

Since TSM concentrations in the water column are well simulated, TSM inflows, outflows, and fluxes linked to various hydro-sedimentary processes in the water column are assumed to be properly estimated by the model.

The Seine River's specific load increases along the modeled stretch from 4.76 T year^{-1} km^{-2} at the upstream point of the modeled area to 6.96 T year^{-1} km^{-2} at the outlet of the continental river system (Fig. 8), which is a little lower than the specific fluxes formerly estimated by Meybeck et al. (1998) and Delmas et al. (2009, 2012). Although almost 10% of the total TSM flux entering the system is from anthropogenic origin, the change in the specific load of the Seine River is mostly due to the fluxes carried by the Marne and Oise tributaries. The sediment specific loads of the Marne and Oise rivers at their confluence with the Seine River are higher than the one of the Seine River at the upstream point of the modeled area by 129% and 63%, respectively. The wash-loads from upstream and tributary catchments, which drain a total area of 61,365 km^2, constitute the main source of in-river suspended sediments.

The modeled sedimentation and erosion fluxes are almost equivalent (Fig. 8). Sedimentation flux is slightly superior to erosion flux, which means that few sediments accumulate on the river bed along the simulated stretch. The accumulation rate is very low, though. It represents less than 0.3‰ of the total TSM flux in the modeled area ($0.1 \cdot 10^3$ T year^{-1}), which corresponds to a mean annual sediment accumulation of less than 0.1 mm along the simulated Seine River stretch (when assuming volumetric mass densities of 2000 kg m^{-3} and 1200 kg m^{-3} for mineral and organic suspended matter, respectively, and a porosity of the unconsolidated sediment layer equal to 0.9, as observed by Garban et al. (1995) downstream the Seine Aval WWTP).

4.3. Estimation of the contribution of erosion processes to re-suspension fluxes

The relative contribution of the two erosion processes (stream power and river navigation) to the total re-suspension is calculated (Table 3). Even though river navigation is not the most important factor for re-suspension, its effect cannot be neglected. In average it accounts for more than one fifth of the total re-suspension for the 2007–2011 period. River navigation may be neglected during high flow periods, because it causes less than 10% of the total re-suspension. Yet, river navigation is the predominant source of erosion during the driest periods. In fact more than 56% of the total re-suspension flux is due to river navigation 10% of the time. Albeit this flux corresponds to a small fraction of the total re-suspension flux, its impact on water quality may be significant given that this phenomena occurs during the warmest periods, when biogeochemical processes are the most intense.

5. Conclusions

The Seine River in the Paris area constitutes a privileged site to study the fate of suspended sediments and nutrients. In this highly urbanized area, the river receives numerous effluents and long-term observations are available at several monitoring stations. Given these observations, advanced diagnosis of hydro-ecological models can be performed.

Table 3
Percentage of erosion due to navigation and natural stream power for the whole simulated period, for low flow, and for high flow periods. Q is the daily discharge at the Austerlitz gauging station; Q_{10}, Q_{90} and Q_{50} are the first and last deciles and median value of the daily discharge at Austerlitz for the 2007–2011 period of time.

	TSM re-suspension flux 10^3 T year^{-1}	Navigation %	Natural stream power %
Total 2007–2011 period	6.6	23.9	76.1
Minimum flow ($Q \leq Q_{10}$)	2.3	56.6	43.4
Low flow ($Q \leq Q_{50}$)	2.8	40.0	60.0
High flow ($Q > Q_{50}$)	9.7	8.9	91.1
Maximum flow ($Q > Q_{90}$)	23.0	2.0	98.0

In this work, sedimentation and re-suspension are simulated simultaneously; re-suspension is described based on the transport capacity concept. An additional power term is included to take into account an "average" effect of river navigation on re-suspension.

An original approach for the fitting of the erosion parameters (percentage of total hydraulic power and power dissipated by river navigation used for re-suspension) is proposed. This approach uses a simultaneous calibration and retrospective validation procedure and is based on a hydrological typology.

The fitting of the two erosion parameters leads to a very good match between simulated and observed TSM concentration time series at the 8 monitoring stations for the whole 5-year period. No temporal drift occurs in the model. A variographic analysis is used to complete the comparison of observed and simulated TSM concentrations. The total variability of TSM concentrations at all 8 monitoring stations is well simulated and the three variographic components representing weekly, monthly, and seasonal variations of observed concentrations are highly correlated to those representing the variations of simulated concentrations. The error on the variability of simulated concentrations mainly concerns the weekly variability and is probably due to wrong estimates of boundary conditions describing lateral inflows.

Since TSM concentrations in the water column are well simulated, TSM inflows, outflows, and fluxes linked to various hydro-sedimentary processes in the water column are assumed to be well calculated by the model. The specific load of the Seine River increases by almost 50% between the most upstream point of the simulated stretch and the continental outlet. Although 10% of the TSM inflows along the modeled network are issued from anthropogenic sources, this increase is due to TSM brought by the Seine River's major tributaries. At a 5-year time scale, sedimentation is almost compensated by re-suspension fluxes. Less than 3‰ of the TSM entering the system is accumulated on the river bed along the simulated network, which corresponds to a mean accumulation of less than 0.1 mm per year.

Along the modeled area of the Seine River, erosion due to river navigation accounts for more than one fifth of the total re-suspension. Its contribution can represent up to 56.6% of the total re-suspension during minimum flow periods. This can have non-negligible impacts on the in-stream water quality. In fact, even though it represents a small percentage of the total annual re-suspension flux, re-suspension due to river navigation is predominant when the biogeochemical processes are the most significant. This points out the importance of taking river navigation into account for the simulation of the hydro-ecological functioning of anthropized river networks.

Acknowledgments

This research project was funded by both the CARBOSEINE R2DS Ile-de-France and the PIREN Seine research programs. The authors belong to the FIRE FR3020 (CNRS/UPMC, Fédération Ile-de-France de Recherche en Environnement). We are grateful to SIAAP (Public Sewage Company of the Greater Paris area), to VNF (National Organisation for River Navigation) and to SEDIF (Syndicat des Eaux d'Ile-de-France) for the data they supplied. We kindly thank Angela Armakola for revising the English version of the paper. The authors would also like to thank the two reviewers of the paper, one anonymous and Fernando A.L. Pacheco, for their constructive comments and suggestions to improve the quality of the paper.

References

Armijos E, Crave A, Vauchel P, Fraizy P, Santini W, Moquet J-S. Suspended sediment dynamics in the Amazon River of Peru. J S Am Earth Sci 2013;44:75–84.
Asselman N. Fitting and interpretation of sediment rating curves. J Hydrol 2000;234:228–48.
Bagnold R. An approach to the sediment transport problem from general physics. Physiographic and hydraulic studies of rivers. Geol Surv Prof Pap 1966;422-I.
Balthazar V, Vanacker V, Girma A, Poesen J, Golla S. Human impact on sediment fluxes within the Blue Nile and Atbara River basins. Geomorphology 2013;180–181:231–41.
Bibby RL, Webster-Brown JG. Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM. Sci Total Environ 2005;343:177–97.
Billen G, Garnier J, Hanset P. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: The RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. Hydrobiologia 1994;289:119–37.
Bilotta GS, Brazier RE. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. Water Res 2008;42:2849–61.
Bonachea J, Briuschi VM, Hurtado MA, Forte LM, da Silva M, Etcheverry R, et al. Natural and human forcing in recent geomorphic change; case studies in the Rio de la Plata basin. Sci Total Environ 2010;408:2674–95.
Celik I, Rodi W. Suspended sediment-transport capacity for open-channel flow. J Hydraul Eng 1991;117(2):191–204.
Chilès J-P, Delfiner P. Geostatistics: modeling spatial uncertainty. New-York: Wiley; 1999.
Dang TH, Coynel A, Orange D, Blanc G, Etcheber H, Le LA. Long-term monitoring (1960–2008) of the river-sediment transport in the Red River Watershed (Vietnam): temporal variability and dam-reservoir impact. Sci Total Environ 2010;408:4654–64.
de Fouquet C. Environmental statistics revisited: is the mean reliable? Environ Sci Technol 2012;46:1964–70.
De Roo A, Wesseling C, Ritsema C. LISEM: a single-event physically based hydrological and soil erosion model for drainage basins. I: theory, input and output. Hydrol Process 1996;10:1107–17.
Delmas M, Cerdan O, Mouchel J-M, Garcin M. A method for developing a large-scale sediment yield index for European river basins. J Soils Sediments 2009;9:613–26.
Delmas M, Cerdan O, Cheviron B, Mouchel J-M, Eyrolle F. Sediment export from French rivers to the sea. Earth Surf Process Landf 2012;37:754–62.
Dietrich CR, Green TR, Jakeman AJ. An analytical model for stream sediment transport: application to Murray and Murrumbidgee river reaches, Australia. Hydrol Process 1999;13:763–76.
Droppo IG, Liss SN, Williams D, Nelson T, Jaskot C, Trapp B. Dynamic existence of waterborne pathogens within river sediment compartments. Implications for water quality regulatory affairs. Environ Sci Technol 2009;43:1737–43.
Even S. Modélisation d'un écosystème fluvial: la Seine - le modèle ProSe. Ph.D. thesis Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; 1995.
Even S, Poulin M, Garnier J, Billen G, Servais P, Chesterikoff A, et al. River ecosystem modelling: application of the PROSE model to the Seine river (France). Hydrobiologia 1998;373:27–37.
Even S, Poulin M, Mouchel J-M, Seidl M, Servais P. Modelling oxygen deficits in the Seine River downstream of combined sewer overflows. Ecol Model 2004;173:177–96.
Even S, Mouchel J-M, Servais P, Flipo N, Poulin M, Blanc S, et al. Modeling the impacts of combined sewer overflows on the river Seine water quality. Sci Total Environ 2007;375(1–3):140–51.
Flipo N, Even S, Poulin M, Tusseau-Vuillemin M-H, Améziane T, Dauta A. Biogeochemical modelling at the river scale: plankton and periphyton dynamics — Grand Morin case study, France. Ecol Model 2004;176:333–47.
Flipo N, Rabouille C, Poulin M, Even S, Tusseau-Vuillemin M, Lalande M. Primary production in headwater streams of the Seine basin: the Grand Morin case study. Sci Total Environ 2007;375:98–109.
Flipo N, Monteil C, Poulin M, de Fouquet C, Krimissa M. Hybrid fitting of a hydrosystem model: long term insight into the Beauce aquifer functioning (France). Water Resour Res 2012;48:W05509.
Froelich PN. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism. Limnol Oceanogr 1988;33(4):649–68.
Garban B, Ollivon D, Poulin M, Gaultier V, Chesterikoff A. Exchanges at the sediment–water interface in the river Seine, downstream from Paris. Water Res 1995;29(2):473–81.
Garnier J, Billen G, Servais P. Physiological characteristics and ecological role of small- and large-sized bacteria in a polluted river (Seine River, France). Arch Hydrobiol Beih 1992;37:83–94.
Garnier J, Billen G, Coste M. Seasonal succession of diatoms and chlorophycae in the drainage network of the river Seine: observations and modelling. Limnol Oceanogr 1995;40(4):750–65.
Golterman H, Sly P, Thomas R. Study of the relationship between water quality and sediment transport. UNESCO; 1983.
Hairsine P, Rose C. Modeling water erosion due to overland flow using physical principles — 1. Sheet flow. Water Resour Res 1992a;28(1):237–43.
Hairsine P, Rose C. Modeling water erosion due to overland flow using physical principles — 2. Rill flow. Water Resour Res 1992b;28(1):245–50.
Houser JN, Richardson WB. Nitrogen and phosphorus in the Upper Mississippi River: transport, processing, and effects on the river ecosystem. Hydrobiologia 2010;640:71–88.
James WF, B.-J. Diffusive fluxes and equilibrium processes in relation to phosphorus dynamics in the Upper Mississippi River. River Res Appl 2004;20(4):473–84.
Jang J. Input selection for ANFIS learning. IEEE International Conference on Fuzzy Systems, 2. ; 1996. p. 1493–9.
Ji SC, Ouahsine A, Smaoui H, Sergent P. 3-D numerical simulation of convoy-generated waves in a restricted waterway. J Hydrodyn 2012;24(3):420–9.
Kirk JT. Effects of suspendoids (turbidity) on penetration of solar radiation in aquatic ecosystems. Hydrobiologia 1985;125:195–208.
Kronvang B, Grant R, Laubel AR, Pedersen ML. Agriculture, hydrology and water quality. Ch. Quantifying sediment and nutrient pathways within Danish agricultural catchments. CABI Publishing; 2002. p. 281–301.

Kurtulus B, Flipo N. Hydraulic head interpolation using ANFIS — model selection and sensitivity analysis. Comput Geosci 2012;38(1):43–51.
Kurtulus B, Razack M. Evaluation of the ability of an artificial neural network model to simulate the input–output responses of a large karstic aquifer. The La Rochefoucauld (Charente, France). Hydrogeol J 2007;15(2):241–54.
Lencastre A. Manuel d'hydraulique générale. Collection du centre de recherches et d'essais de Chatou. Eyrolles; 1966.
Maier H, Dandy G. Neural networks for the prediction and forecasting of water resources variables: a review of modelling issues and applications. Environ Model Software 2000;15:101–24.
Maier H, Jain A, Dandy G, Sudheer K. Methods used for the development of neural networks for the prediction of water resource variables in river systems: current status and future directions. Environ Model Software 2010;25:891–909.
Martin L. Fonctionnement écologique de la Seine à l'aval de la station d'épuration d'Achères: données expérimentales et modélisation bidimensionnelle. Ph.D. thesis Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; 2001.
Massei N, Laignel B, Deloffre J, Mesquita J, Motelay A, Lafite R, et al. Long-term hydrological changes of the Seine River flow(France) and their relation to the North Atlantic Oscillation over the period 1950–2008. Int J Climatol 2010;30(14):2146–54.
Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. Am J Sci 1982; 282(4):401–50.
Meybeck M, Moatar F. Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. Hydrol Process 2012;26:1188–207.
Meybeck M, Mouchel J-M, Zahid I, Andreassian V, Thibert S. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Ch. Transferts d'eau, de matières dissoute et particulaire dans le réseau fluvial. Elsevier; 1998. p. 345–89.
Meybeck M, Laroche L, Dürr H, Syvitski J. Global variability of daily total suspended solids and fluxes in rivers. Global Planet Change 2003;39:65–93.
Mouchel J-M, Boët P, Hubert G, Guerrini M-C. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Ch. Un bassin et des hommes: une histoire tourmentée. Elsevier; 1998. p. 77–125.
Nanson GC, Von Krusenstierna A, Bryant EA, Renilson MR. Experimental measurements of river-bank erosion caused by boat-generated waves on the Gordon River, Tasmania. Regul Rivers Res Manag 1994;9:1–14.
Némery J, Garnier J, Morel C. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. Biogeochemistry 2005;72(1): 35–66.
Pacheco FAL, Varandas SGP, Sanches Fernandes LF, Valle Junior RF. Soil losses in rural watersheds with environmental land use conflicts. Sci Total Environ 2014;485–486: 110–20.
Pandey PK, Soupir ML, Rehmann CR. A model for predicting resuspension of *Escherichia coli* from streambed sediments. Water Res 2012;46:115–26.
Parchure TM, McAnally WH, Teeter AM. Desktop method for estimating vessel-induced sediment suspension. J Hydraul Eng 2001;127(7):577–87.
Polus E, Flipo N, de Fouquet C, Poulin M. Geostatistics for assessing the efficiency of distributed physically-based water quality model: application to nitrates in the Seine River. Hydrol Process 2011;25(2):217–33.
Prosser I, Rustomji P. Sediment transport capacity relations for overland flow. Prog Phys Geogr 2000;24(2):179–93.
Refsgaard J, Henriksen H. Modelling guidelines — terminology and guiding principles. Adv Water Resour 2004;27(1):71–82.
Sánchez-Carillo S, Alatorre LC, Sánchez-Andrés R, Garatuza-Payán J. Eutrophication and sedimentation patterns in complete exploitation of water resources scenarios: an example from Northwestern semi-arid Mexico. Environ Model Assess 2007;132: 377–93.
Sander GC, Parlange J-Y, Barry DA, Parlange MB, Hogarth WL. Limitation of the transport capacity approach in sediment transport modeling. Water Resour Res 2007;43: W02403.
Seitzinger SP. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. Limnol Oceanogr 1988;4(part 2):702–24.
Smart MM, Rada RG, Nielsen DN, Claflin TO. The effect of commercial and recreational traffic on the resuspension of sediment in Navigation Pool 9 of the Upper Mississippi River. Hydrobiologia 1985;126:263–74.
Tayfur G. Applicability of sediment transport capacity models for nonsteady state erosion from steep slopes. J Hydrol Eng 2002;7(3):252–9.
Theuring P, Rode M, Behrens S, Kirchner G, Jha A. Identification of fluvial sediment sources in the Kharaa River catchment, Northern Mongolia. Hydrol Process 2013; 27:845–56.
Verney R, Deloffre J, Brun-Cottan J-C, Lafite R. The effect of wave-induced turbulence on intertidal mudflats: impact of boat traffic and wind. Cont Shelf Res 2007;27:594–612.
Vilmin L, Aissa-Grouz N, Garnier J, Billen G, Mouchel J-M, Poulin M, et al. Impact of hydrosedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. Biogeochemistry 2014. [In Press].
Viney NR, Sivapalan M. A conceptual model of sediment transport: application to the Avon River Basin in Western Australia. Hydrol Process 1999;13:727–43.
Walling D. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. Sci Total Environ 2005;344:159–84.
Walling D. Human impact on land–ocean sediment transfer by the world's rivers. Geomorphology 2006;79:192–216.
Wharton G, Kronvang B, Ogrinc N, Blake WH. Interactions between sediments and water: perspectives on the 12th International Association for Sediment Water Science Symposium. J Soils Sediments 2012;12:1497–500.
Wicks J, Bathurst J. SHESED: a physically-based, distributed erosion and sediment yield component for the SHE hydrological modelling system. J Hydrol 1996;175:213–38.
Wilkinson SN, Prosser IP, Rustomji P, Read AM. Modelling and testing spatially distributed sediment budgets to relate erosion processes to sediment yields. Environ Model Software 2009;24:489–501.
Wilkinson SN, Dougall C, Kinsey-Henderson AE, Searle RD, Ellis RJ, Bartley R. Development of a time-stepping sediment budget model for assessing land use impacts in large river basins. Sci Total Environ 2014;468–469:1210–12242.
Yang C. Sediment transport theory and practice. New York: McGraw-Hill; 1996.
Zahraeifard V, Deng Z. Modeling sediment resuspension-induced do variation in fine-grained streams. Sci Total Environ 2012;441:176–81.

E.2 Vilmin et al. (2014) — Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River

Biogeochemistry
DOI 10.1007/s10533-014-0038-3

Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River

Lauriane Vilmin · Najla Aissa-Grouz · Josette Garnier · Gilles Billen · Jean-Marie Mouchel · Michel Poulin · Nicolas Flipo

Received: 24 February 2014 / Accepted: 8 September 2014
© Springer International Publishing Switzerland 2014

Abstract This paper focuses on soluble reactive phosphorus (SRP) dynamics along a 225 km stretch of the Seine River, including the Paris urban area, for the 2007–2011 period. The impact of hydro-sedimentary processes on SRP concentrations and fluxes is estimated under various hydrological conditions. Sorption interaction parameters between SRP and suspended matter are experimentally determined on river water samples and are included in a hydro-ecological model. Simulated concentrations are compared to weekly measurements at 11 monitoring stations. The introduction of sorption in the model reduces the root mean square error of simulated SRP concentrations by 20 % and allows the simulation of particulate inorganic P (PIP) accumulation in the system. With these ameliorations, the model constitutes a reliable management tool, which is compatible with the requirements of new regulations as the European Water Framework Directive. P mass balances are assessed upstream and downstream the major waste water treatment plant of the Paris urban area. P fluxes in the system are mainly driven by hydrological conditions and sediment-related processes. While SRP is the predominant P form during low flow, PIP accounts for more than 70 % of the total P during high flow. Moreover, SRP sorption fluxes are of the same order of magnitude as biotic fluxes affecting SRP concentrations. According to the model, and based on all the available data, 75 % of the SRP release by the river bed sediments occurs during high flow periods, and PIP exchanges at the sediment–water interface are more than 4 times higher during high flow periods than during low flow periods.

Keywords Soluble reactive phosphorus · Particulate inorganic phosphorus · Hydro-sedimentary processes · Hydro-ecological modelling · Sorption · Sediment–water fluxes

Responsible Editor: Mark Brush.

L. Vilmin · M. Poulin · N. Flipo
Geosciences Department, MINES ParisTech, PSL Research University, 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau cedex, France
e-mail: nicolas.flipo@mines-paristech.fr

L. Vilmin (✉) · N. Aissa-Grouz · J. Garnier · G. Billen · J.-M. Mouchel
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 6, UMR 7619 METIS, BP 123, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France
e-mail: lauriane.vilmin@mines-paristech.fr

J. Garnier · G. Billen
CNRS, UMR 7619 METIS, BP 123, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

Introduction

Phosphorus (P) is one of the most common elements on earth (Steen 1998; Liu et al. 2008) but is usually available in small amounts in the hydrosphere. It is in most cases the limiting nutrient for biological productivity of freshwater bodies (Wetzel 1983; Hecky and

Published online: 21 September 2014

Kilham 1988). Essential for all living species, it plays a major role in the biological metabolism, notably photosynthesis and plant growth.

P is present in the aquatic environment under various forms, either organic or inorganic. Particulate organic P (POP) constitutes the living or solid detritic organic matter; dissolved organic P (DOP) is an intermediate state during mineralization of solid organic matter. The reactive part of mineral dissolved P, commonly called soluble reactive P (SRP) is the only usable form of inorganic phosphorus by living species (Wetzel 1983). SRP, and notably orthophosphate (PO_4^{3-}), concentrations in the river water column are driven by various biogeochemical processes (Fig. 1). SRP is notably taken up by phytoplankton and plants for growth (Cotner and Wetzel 1992), but its concentration in the water column is also regulated by sorption processes (Froelich 1988; James and Barko 2004; Némery et al. 2005; Houser and Richardson 2010). Particulate inorganic P (PIP) constitutes a very complex pool. It encompasses SRP linked to sediments *via* surface adsorption as well as precipitated forms, issued for example from the co-precipitation of phosphate with calcite or from the precipitation of iron, hydroxyde and phosphate (House 2003; Avilés et al. 2006; Withers and Jarvie 2008). Sediment associated P can be substantial in the total P flux in many aquatic ecosystems (Wang and Li 2010; Walling et al. 1997).

Since the beginning of the industrial era, the natural cycle of P has been totally modified by industrial and agricultural activities (Smil 2000; Billen et al. 2001, 2005, 2007b; Garnier et al. 2012; Seitzinger et al. 2010; Yuan et al. 2011). Modern activities and urbanization have increased P loads in sewage collection systems, and have amplified fertilizer use due to agricultural intensification (Caraco 1995; Heathwaite et al. 1996; Billen et al. 1999). The relative contribution of P fluxes linked to human activities on total P fluxes has regularly increased (Billen et al. 2007a) and can even prevail in some situations (Wagener et al. 2010). The increase of cropland areas, overgrazed permanent pastures, and urban areas, due to human activities, has also accelerated natural P fluxes, so that erosion by wind and water has doubled between 1800 and 2000 (Smil 2000). Consequently, transport of P from terrestrial to aquatic environments has been amplified (Melack 1995), which has led to a massive eutrophication of surface waters (Meybeck 1982; Némery et al. 2005; Billen et al. 2005; Neal and Heathwaite 2005).

Diffuse pollution, notably agricultural inputs, and point source pollution, related to waste water treatment plant (WWTP) effluents, are the cause of disturbances of the natural biogeochemical cycles, such as eutrophication of both surface freshwaters (Meybeck 1982; Némery et al. 2005; Billen et al. 2005; Neal and Heathwaite 2005) and coastal zones (Turner and Rabalais 1994; Lancelot et al. 2007). While it has been possible to control and reduce P point sources within a decade (Garnier et al. 2005; Némery and Garnier 2007a, b; Neal et al. 2008, 2012), it is more challenging to remediate diffuse pollution (León et al. 2001), since such measures are mostly driven by socio-economical and political decisions (Neal and Heathwaite 2005).

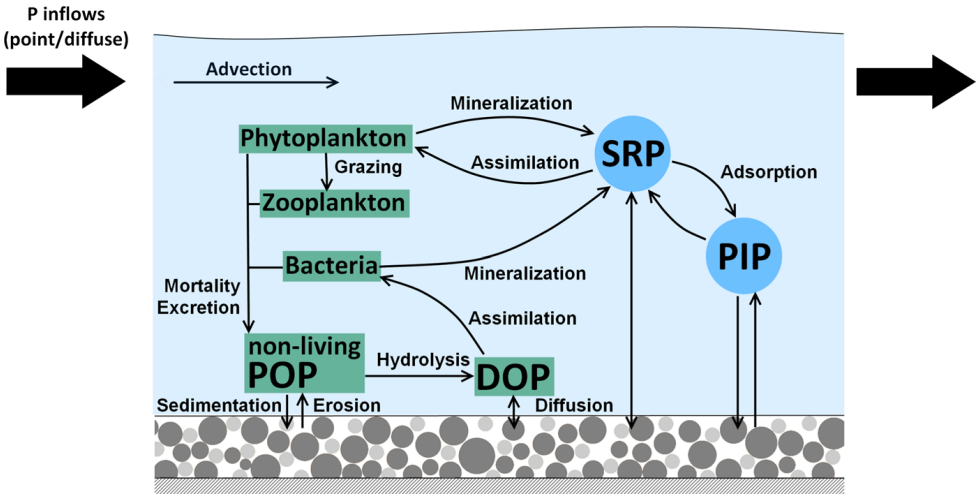


Fig. 1 P cycle simulated by the ProSe model [inspired by Némery (2003) and La Jeunesse (2001)]

In Europe, SRP and total P (TP) concentration standards are fixed by the European Water Framework Directive (WFD, Parliament Council of the European Union (2000)). These standards define the "good status" that should be reached in European water bodies by 2015. The understanding of the processes affecting SRP concentrations, and their representation in models are required for their use as reliable management tools. These models can then be used to assess the impact of the implementation of new measures or of changes in physical and climatic forcings (Wade et al. 2002; Kalbacher et al. 2012; Richter et al. 2013; Crossman et al. 2013). Regarding the strong link between SRP concentrations and hydro-sedimentary processes (House et al. 1995; House 2003), a good representation of suspended matter transport through the water network and sorption processes is crucial to model SRP concentrations (Garnier et al. 2005).

While suspended sediments can impact SRP concentrations in the water column *via* sorption processes, dissolved exchanges between bed accumulated sediments and the water column can also impact SRP concentrations in the water column of aquatic systems (House et al. 1995; Garban et al. 1995; Jarvie et al. 2005; Lei et al. 2012). Yet, the impact of river bed sediments on the stream water quality compared to fluxes linked to other biogeochemical processes is rarely quantitatively estimated (Fauvet et al. 2001; Vervier et al. 2009).

The main goal of this paper is precisely to estimate the SRP fluxes linked to the different biogeochemical processes in the simulated network and quantify the part of the exchanges at sediment–water interface. The simulation of SRP dynamics is refined thanks to a new representation of P sorption in the ProSe modelling approach, already including major biogeochemical processes (Even et al. 1998). SRP sorption characteristics are directly deduced from laboratory experiments. SRP and TP concentrations are simulated along a 225 km stretch of the Seine River during a 5-year period (from January 2007 to December 2011). Despite a reduction of point source P inputs in the Seine River, thanks to a reduction of P consumption by households and a generalization of P treatment in WWTPs (Passy et al. 2013), the SRP levels in the water column are still critical regarding the European WFD. After validation of the simulated concentrations, SRP fluxes linked to all simulated biogeochemical processes along the studied stretch of Seine River are assessed for different hydrological conditions, up- and downstream the major WWTP of the Paris urban area. This allows a new understanding of the ecological functioning of the system during high flow and low flow periods, and possibly an adapted management of P within the Seine basin.

Material and methods

Modelled area and period

225 km of the Seine River and 33 km of the Marne River (Fig. 2) are modelled for a 5-year period, from 2007 to 2011. The Seine River stretch runs from Ablon, 14 km upstream the confluence with the Marne River, to its estuary at Poses. The studied area includes the Paris urban area, which bears almost one fifth of the total French population and represents a heavy pressure on the Seine River water quality through WWTP effluents and combined sewer overflows (CSOs). The Seine Aval WWTP, 60 km downstream Paris, treated 1.7 Mm^3 of waste water per day during the 2007–2011 period (Rocher et al. 2011), which corresponds to the waste water of over 5 million equivalent population. The P diffuse fluxes are mostly issued from the upstream runoff water issued from a drainage basin dominated by intensive cropping. In this study, these fluxes are accounted for in the upstream boundary conditions. Urban runoff that is not collected in the combined sewer system is neglected (Némery et al. 2005).

Five major WWTPs, managed by the sewage public company of the Greater Paris (SIAAP), are taken into account in the model, together with 156 CSOs and other minor WWTP effluents. Among these CSOs, three of them account for over 50 % of the total overflowed volume (11×10^7 m^3 $year^{-1}$) along the simulated stretch (Fig. 2). The SIAAP provides daily data describing the Paris urban area's WWTP effluents and the flows of 13 CSOs, which contribute to 11 % of the total annual overflowed volume. Five tributaries are taken into account. Among them, the Oise River, which flows into the Seine 62 km downstream Paris, brings around one fourth of the total discharge flowing at Poses. Upstream concentrations of the simulated biogeochemical species (nitrogen and phosphorus compounds, organic carbon, chlorophyll *a*, suspended

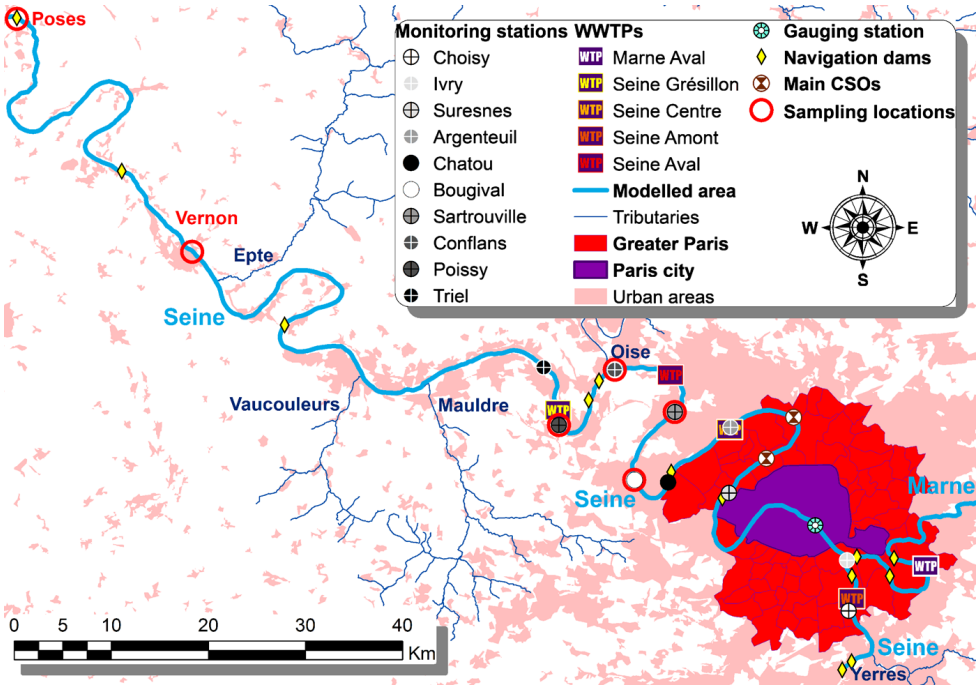


Fig. 2 Modelled WWTPs and localization of the monitoring stations used for comparison with results

sediments) in the Seine, Marne and Oise rivers are provided by the greater metropolitan Paris area public drinking water service (SEDIF) at a daily time step. Data used to describe the four remaining tributaries is obtained from the national river monitoring network at a monthly time step.

The SIAAP manages 10 in-river sampling and monitoring stations (Fig. 2), which provide weekly values of SRP and TP concentrations. These observations are used to validate the model's results. The accuracy of simulated SRP concentrations is also verified at the Poses control station, which is part of the national river monitoring network. The model results are thereby validated just upstream the last navigation dam, at the entrance of the Seine estuary.

During the 5-year study period, average values of the daily discharges of the Seine and Marne rivers upstream the simulated domain, and of the Oise River at its confluence with the Seine River were 182, 94, and 101 $m^3\ s^{-1}$, respectively. This 5-year period is hydrologically contrasted (Table 1). The years 2007 and 2008 are the wettest of the 5-year period, with no significant low flow periods. The year 2009 is the less variable regarding daily discharges at the Paris gauging station (Fig. 2), with a low maximum daily discharge (528 $m^3\ s^{-1}$, see Table 1). The years 2010 and 2011 are both contrasted in terms of low and high flow occurrences. SRP dynamics can therefore be studied for a large range of hydrological conditions.

Table 1 Minimum discharges (Q_{min}), 10, 50, and 90 % discharge quantiles (Q_{10}, Q_{50}, and Q_{90}), and maximum discharges (Q_{max}) at the Paris gauging station (in $m^3\ s^{-1}$)

Period	Q_{min}	Q_{10}	Q_{50}	Q_{90}	Q_{max}
2007	116	149	222	582	955
2008	152	176	272	626	918
2009	87	107	153	334	528
2010	77	97	184	518	1,110
2011	66	86	128	580	992
1978–2011	43	101	211	690	1,790

Experimental procedures

Sampling campaigns

Eight sampling campaigns are carried out along the studied stretch, between May 2010 and August 2012 (Table 2). For these eight campaigns, carbon concentrations in the Seine River water column at Conflans, Sartrouville and Poissy are determined. Samples taken in 2012 (April, June and August) at four different locations are used to experimentally determine sorption equilibrium parameters. These three surveys are

Table 2 Dates of the sampling campaigns

Sampling point	C measurements	Determination of sorption isotherms		
	2010/05/04 2010/07/07 2010/10/04 2011/05/18 2011/08/25 2012/04/05 2012/06/20 2012/08/30	April 4–10 2012	June 18–20 2012	August 28–September 3 2012
Bougival			✔	✔
Conflans	✔	✔	✔	✔
Sartrouville	✔			
Poissy	✔			
Vernon			✔	
Poses		✔		✔

all performed during low flow periods. The measured daily river discharge at the Paris gauging station ranges from 140 to 162, from 163 to 206, and from 81 to 96 $m^3\ s^{-1}$ during the April, June, and August 2012 campaigns, respectively. The Seine River water is sampled from bridges with buckets and each sample is kept in a 10 L container. For the experiments, samples are stored in a refrigerator for one day before they are analyzed.

Analytical methods

The SRP concentrations are estimated by the Eberlein and Kattner (1987) method on filtrated water with a 0.7 µm-diameter glass fiber filter (GF/F) (AFNOR 2005). Total P (TP) is measured as SRP, after introduction of sulfuric acid in the water samples, and digestion of the sample with sodium persulphate in an autoclave (120 °C during 1 h), according to AFNOR (1994).

Total suspended matter (TSM) is determined by weighting the material collected on a pre-weighted GF/F filter, after drying at 105 °C for 4 h (Rodier 1984). The loss on ignition (assimilated to the organic matter content, OSM) is measured by a new weighting of the same filter after partial burning in oven at 450 °C during 4 h. The difference between TSM and OSM corresponds to the mineral suspended matter (MSM) content.

The particulate organic carbon (POC) contained in the suspended sediments (SS) is determined using an Elementar El vario cube analyser on 25 mm-diameter GF/F filters burnt at 450 °C. POC concentrations are obtained by multiplication of the POC content by SS concentrations. The dissolved organic carbon (DOC) is measured after filtration with a Bioritech OI Analytical 1030 analyser. Finally, the total organic carbon (TOC) is calculated as the sum of POC and DOC.

Before these various elementary measurements, water samples are decarbonated with chloridric acid.

Estimation of the SRP sorption equilibrium parameters

In the model, the different PIP forms are gathered in a simple PIP pool. The complex links between SRP and PIP are simplified and represented by a sorption equilibrium isotherm, with experimentally determined parameters.

The most commonly used equilibrium isotherms, both for aquatic and soil sciences, are the Langmuir and Freundlich isotherms (Dubus 1997; Limousin et al. 2007). The Langmuir isotherm assumes a homogeneous sorption surface, a uniform binding energy and a monolayer coverage (Stumm and Morgan 1981). It is represented by two parameters: the monolayer maximal sorption capacity and the equilibrium constant, linked to the binding energy (Dubus 1997). This isotherm model is extensively used to describe P sorption onto sediments. Many examples of adjustments to experimental data (Bubba et al. 2003; Wang and Li 2010; Jalali and Peikam 2012; Cao et al. 2011; Belmont et al. 2009) and implementation in models (Chao et al. 2010; Rossi et al. 2012) can be found in the literature.

In this study, sorption processes are represented by a Langmuir isotherm (Eq. 1), which matches most of the experimental data. This formalism requires two parameters: the maximal sorption capacity of P onto MSM (P_{ac} in mgP g^{-1}) and a half-saturation constant (K_{ps} in mgP L^{-1}).

$$\frac{[PIP]}{[MSM]} = P_{ac} \cdot \frac{[SRP]}{[SRP] + K_{ps}} \quad (1)$$

To determine both parameters, the effect of an addition of SRP in a natural water sample, which contains a concentrated suspension of riverine suspended sediments obtained by decantation, is evaluated after four hours of equilibration in the dark under

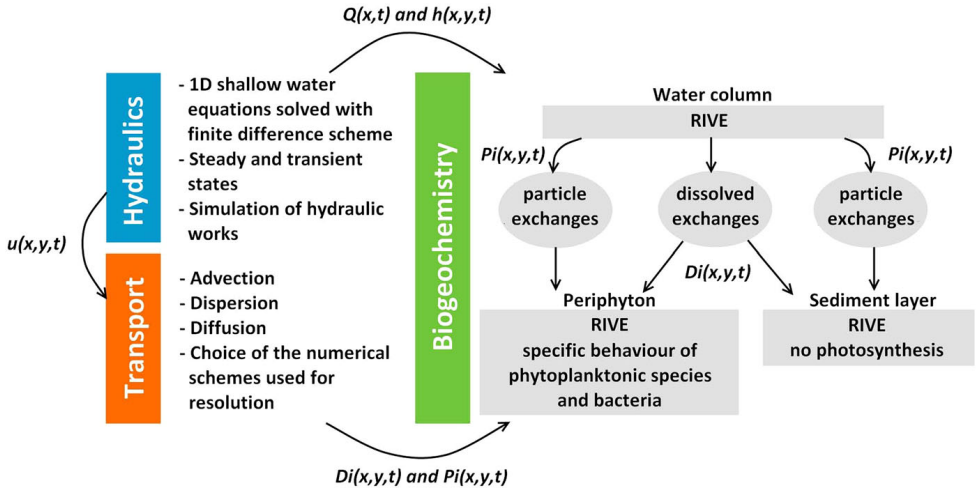


Fig. 3 Structure of the ProSe model. $u(x,y,t)$, $h(x,y,t)$, $P_i(x,y,t)$, and $D_i(x,y,t)$ are the flow velocity, the water height, and the fluxes of particulate species, and dissolved species at the point (x,y) and at time t, respectively. $Q(x,t)$ is the discharge at the x cross section at time t

agitation. Samples are over-concentrated in suspended sediments in order to avoid any detection limit issues. To extrapolate the experimental results for the pluri-annual simulation of SRP dynamics, it is assumed that, whatever the SS concentration, the P content of mineral SS is related to the SRP concentration by the same isotherm.

Different amounts of KH_2PO_4 are added in sub-samples to reach the final concentrations of 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75 and 1 mgP L^{-1}. 3/4 and 1/2 dilutions are also performed with demineralized water. A sample without SRP addition is used as a reference. The measured SRP concentration is plotted versus PIP + SRP = TIP (total inorganic P). Based on the Langmuir isotherm equation (Eq. 1), SRP concentration can be written:

$$[SRP] = \frac{1}{2}\left([TIP] - P_{ac}\cdot[MSM] - K_{ps}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{(P_{ac}\cdot[MSM] - [TIP] + K_{ps})^2 + 4\cdot K_{ps}\cdot[TIP]} \quad (2)$$

The two parameters of the Langmuir isotherm are fitted to minimize the mean square deviation of the theoritical SRP versus TIP curve with the observations.

The hydro-ecological model ProSe

The ProSe model (Even et al. 1998, 2004, 2007a; Flipo et al. 2004) simulates the hydro-ecological response of a river system to point sources or diffuse pollutions, in steady or transient states. The ProSe model consists in three modules (Fig. 3): a hydrodynamic module, a transport module and a biogeochemical module. The three modules are run consecutively at each time step.

The hydrodynamic module solves the 1D shallow water equations with a finite difference scheme. The transport module simulates the advection and dispersion of the different species (dissolved and particulate) within the river network.

The biogeochemical module is an adaptation of the RIVE model (Billen et al. 1994; Garnier et al. 1995, 2002). It simulates the different biogeochemical processes in three components of the river ecosystem—the water column, an uncompacted sediment layer, and a periphyton layer—and the exchanges between these three components—erosion and sedimentation of particulate species and diffusion of dissolved species (Flipo et al. 2004).

The sediment fluxes between the water column and the sediment layer are simulated based on the transport capacity concept and with an additional term expressing the power dissipated by river navigation used for re-suspension (Even et al. 2004; Vilmin et al. 2014). A simultaneous sedimentation and erosion formulation is used.

Most of the biogeochemical parameters of the ProSe and RIVE models were determined experimentally; the others were defined empirically based on a literature

review. The ProSe model was successfully applied to several case studies, most of them within the Seine River basin (Even et al. 1998, 2007a; Flipo et al. 2004, 2007), and in the Seine estuary (Even et al. 2000, 2007b).

Némery et al. (2005) and Garnier et al. (2005) showed that the sorption exchange processes between the PIP and SRP pools are very slow and that the equilibrium is never really reached. To describe precisely the exchanges between the PIP pool and the SRP pool, kinetic processes, which take the contact time of SRP with MSM into account, have to be represented. The introduction of too much complexity in the model is avoided by considering that the dissolved and solid P phases tend towards equilibrium at each time step. The potential PIP concentration at time t ($[PIP]_{\mathrm{pot}}(t)$) is assessed with a Langmuir equilibrium isotherm (Eq. 1). The new SRP concentration at time $t + dt$, where dt is the time step, is calculated by the means of a damping coefficient: $K_{dt} = 10$ min (Eq. 3).

$$[SRP](t+dt) = [SRP](t) - \min\Big([\mathrm{SRP}](\mathrm{t}), [\mathrm{PIP}]_{\mathrm{pot}}(\mathrm{t}) - [PIP](t)\Big) \cdot \frac{dt}{K_{dt} + dt} \quad (3)$$

where $\min(a, b)$ is the minimum value among a and b.

In the Seine River case study, the river network model is composed of 1,021 cells, 687 of which represent the Seine River. The cell lengths range from 25 to 500 m. The simulation time step is 10 min. 13 navigation dams are taken into account (Fig. 2) by the means of fixed water heads or of over- and underflow laws (Lencastre 1966).

Determination of the constitution of organic matter in the model boundary conditions

SRP concentrations are measured for river and WWTP boundary condition inflows; the other forms of P are indirectly determined. Inflowing PIP concentrations at the upstream boundary conditions, in tributaries and WWTP effluents are determined by the same Langmuir equilibrium isotherm as the one used to calculate sorption in the water column. The organic P forms are estimated based on correlations with total organic carbon (TOC) measurements for river boundary conditions (Servais et al. 1998) and biochemical oxygen demand (BOD) measurements for WWTP effluents (Tusseau-Vuillemin et al. 2002). TOC measurements are available on a daily basis at the river boundary conditions. TOC is split into different pools of organic matter (OM): particulate and dissolved, refractory and biodegradable. 80 % of the TOC constitutes the dissolved organic carbon (DOC) pool; the remaining 20 % represents the POC pool. This is consistent with the POC and DOC measurements carried out for the 2010–2012 sampling campaigns at Conflans, Sartrouville and Poissy (Table 3). For both of these pools, 70 % is considered refractory, in agreement with the proportion determined by Servais et al. (1998). In the model, refractory organic matter does not decay at all; biodegradable organic matter is divided in moderately ($K_d = 0.000225$ and 0.25 h^{-1} for particulate and dissolved organic matter, respectively, where K_d is the first order decay rate) and highly biodegradable pools ($K_d = 0.005$ and 0.75 h^{-1} for particulate and dissolved organic matter, respectively). These parameters are issued from Billen et al. (1994).

The CSO discharge flows are measured or estimated by several local institutions. TP, BOD, and TSM concentrations of CSO boundary conditions are estimated and provided by the SIAAP. The different P forms in the CSOs are determined with correlations, which are issued from former studies performed by consulting companies.

The amount of P contained in the different forms of OM is determined with the C/P ratio. Even though the Redfield ratio (C/P = 41 mgC mgP^{-1}, Redfield (1958)) is commonly used to describe organic matter in aquatic systems, measured C/P ratios can be highly variable. The Redfield ratio, originally determined for marine plankton, cannot be representative of all OM forms in aquatic systems. For example, Pujo-Pay et al. (2011) found C/P ratios of 94 mgC mgP^{-1} for particulate OM (POM) and 782 mgC mgP^{-1} for dissolved OM (DOM). Meybeck (1982), who studied the stoichiometry of world rivers, found a C/P ratio of DOM significantly larger than the C/P ratio of POM, with average ratios of 1,000 mgC mgP^{-1} for DOM and of 22 mgC mgP^{-1} for POM. Cross et al. (2005) even showed that, for one given OM type, the C/P ratio can be highly variable. For example, periphyton C/P ratio can range from 10 to 6,387 mgC mgP^{-1} and the C/P ratio of bacteria can range from 2 to 143 mgC mgP^{-1}. These authors also pointed out a dependence of the C/P ratio of POM on the particle size.

Table 3 Average values and standard deviations (σ) of the POC and DOC concentration measurements during the eight 2010, 2011 and 2012 sampling campaigns

Sampling point	Mean POC (mgC L^{-1})	σ_{POC} (mgC L^{-1})	Mean DOC (mgC L^{-1})	σ_{DOC} (mgC L^{-1})	Fraction of DOC in TOC %
Conflans	0.91	0.17	3.74	0.61	80.5
Sartrouville	0.73	0.15	3.07	0.57	80.9
Poissy	1.63	0.94	3.53	0.24	68.4

POC particulate organic C, *DOC* dissolved organic C, *TOC* total organic C

In this study, a C/P ratio of 100 mgC mgP^{-1} is used to describe the particulate organic compounds. This assumption is explicitely discussed in "Improvement of the simulation of the P cycle: assessing a variable C/P ratio?" subsection to justify its difference with the commonly adopted Redfield ratio (Redfield 1958). The P content of DOM is neglected, according to the extremely high C/P values found in the literature for DOM in riverine or marine systems.

Model evaluation tools

The simulated SRP concentrations are compared to measured concentrations at the 10 SIAAP monitoring stations. In addition to the plotted 5-year time series of measured and simulated SRP concentrations, basic statistical criteria are compared: the mean value, the standard deviation, the root mean square error (RMSE) between measured and simulated time series, the bias (average difference between simulated and observed concentrations), and the correlation coefficient. Meybeck and Moatar (2012) showed that the relationship between in-river concentrations and river discharge differ between low flow and high flow periods. The statistical criteria are therefore calculated for various hydrological conditions: for low flow ($Q < Q_{50}$, where Q is the daily discharge at the Paris gauging station and Q_{50} is the median daily discharge for the whole 2007–2011 period) and for high flow periods ($Q \geq Q_{50}$). For the 5-year studied period, the median daily discharge at the Paris gauging station, Q_{50}, equals 197 m^3 s^{-1}. This method was successfully applied by Vilmin et al. (2014) for sediment transport processes.

The temporal variograms of measured and simulated SRP concentrations are plotted to compare the variability of measured and simulated concentrations at various time scales (Polus et al. 2011; de Fouquet et al. 2012; Vilmin et al. 2014). The temporal variogram of the $O(t)$ variable (function of the time t) is calculated as follows:

$$\gamma^{O}(\tau) = \frac{1}{2} \cdot E\left[(O(t+\tau) - O(t))^2)\right] \quad (4)$$

τ is the time step, E corresponds to the probabilistic mean.

Table 4 Experimental sorption parameters of soluble reactive P onto mineral suspended matter

	P_{ac} (mgP g^{-1})	K_{ps} (mgP L^{-1})	$\sum r^{2*}$ (10^{-4} mgP^2 L^{-2})
April 2012			
Conflans	12.8	0.3	3.1
Poses	2.8	0.11	6.2
June 2012			
Bougival	2.3	6×10^{-5}	297.7
Conflans	12.8	0.01	13.4
Vernon	4.6	0.02	13.0
August 2012			
Bougival	4.8	0.08	30.8
Conflans	4.8	0.07	6.4
Poses	4.7	0.1	9.3

P_{ac} maximal sorption capacity, K_{ps} half-saturation constant of the Langmuir sorption isotherm

* Sum of the residuals for the least square method

Results

Experimental SRP sorption onto MSM equilibrium curve

The experimental measurement of SRP sorption onto suspended matter carried out in the lab provides the maximal sorption capacity onto MSM (P_{ac}) and the

Table 5 Langmuir isotherm parameters used in other studies of the literature

Source	Study site	P_{ac} (mgP g^{-1})	K_{ps} (mgP L^{-1})
Belmont et al. (2009)	Lake Isokpoga and Upper Chain of Lakes, Florida	0.00826–0.557 (aerobic) 0.0198–0.662 (anaerobic)	0.00180–0.926 (aerobic) 0.0286–16.7 (anaerobic)
Billen et al. (2007a)	Seine River (1993–2001)	5.5	0.7
Chao et al. (2010)	Mississippi Delta Lake	5.1	1.43
Huang et al. (2011)	East China Lakes	0.233–0.625	0.0333–0.0667
Jalali and Peikam (2012)	Abshineh river, Iran	0.303–3.03	1.89–200
Lopez et al. (1996)	Coastal areas in Balearic Islands	0.948–8.42	20.2–545
Schulz and Herzog (2004)	Müggelspree, German lowland river	0.03–0.067	0.008–1.42
Wang and Li (2010)	St. John's River, USA	0.0806	12.6
	St. Lucie Estuary, USA	0.453	2.21
	Lake Okeechobee, USA	0.0654	19.3
	Miami canals, USA	0.0679	15.4
	The Everglades wetlands, USA	0.160	6.25
	Florida Bay, USA	0.0967	15.5
Present study	Seine River (2012)	12.8*	0.01*

*In all cited studies, Langmuir parameters were determined for total SS. In the present study, Langmuir parameters are determined for mineral SS. In average, organic matter represents about 10 % of the total SS in the Seine River at high flow, 30 % of the total SS upstream the Seine Aval WWTP at low flow, and 40 % of the total SS downstream the Seine Aval WWTP at low flow. This means that, when given for total SS, P_{ac} values found in the present study range from 7.8 to 11.5 mgP g^{-1}

half-saturation constant (K_{ps}) (Table 4). Regarding the sum of residuals for the least square method, all the fits match the corresponding theoretical Langmuir isotherm, except for the June 2012 Bougival sample (Table 4).

The values of the Langmuir parameter sets, determined for three different dates at two to three different sampling points, are very variable, especially those of the K_{ps} parameter. Without accounting for the June 2012 Bougival water sample, the K_{ps} parameter ranges from 0.01 mgP L^{-1} for the June 2012 Conflans sample to 0.3 mgP L^{-1} for the April 2012 Conflans sample. The P_{ac} parameter ranges from 2.8 mgP g^{-1} for the April 2012 Poses sample to 12.8 mgP g^{-1} for the April 2012 Conflans sample. Sorption appears to be higher at the Conflans sampling point, which is the closest sampling point downstream the Seine Aval WWTP.

Simulation of the sorption processes

The Langmuir parameters are estimated for 4 sampling points along the simulated network and are all tested in the model. The parameter set, which provides the best match between observed and simulated SRP concentrations, is finally adopted and used for the rest of the study:

- $P_{ac} = 12.8$ mgP g^{-1},
- $K_{ps} = 0.01$ mgP L^{-1}.

The best parameter set is found for the June 2012 Conflans water sample, which shows that the Conflans sampling station is more representative than the three other sampling points (Bougival, Vernon, and Poses). Bougival is in fact located in a non-navigated river branch. Vernon and Poses are located at the entrance of the Seine estuary, where the impact of the Parisian effluents is considerably reduced. Given the large variability of the experimentally determined parameter sets, the impact of each of the Langmuir parameters is tested further below, in the "Discussion" section.

Without sorption, the SRP peaks during low flow periods (like during the summer 2010) are largely overestimated, which results in large discrepancies between simulated and observed concentrations (Table 6). The representation of SRP sorption on MSM leads to a better simulation of SRP in the water column along the simulated stretch (Fig. 4). The bias (mean difference between simulated and observed SRP concentrations) and the RMSE are indeed

Table 6 Statistical criteria of measured and simulated soluble reactive P concentrations for the 2007–2011 period

Station	Observations		Simulation without sorption					Simulation with sorption				
	$\overline{SRP}$	σ	$\overline{SRP}$	σ	ρ	Bias	RMSE	$\overline{SRP}$	σ	ρ	Bias	RMSE
2007–2011												
Choisy	0.065	0.029	0.064	0.021	0.06	−0.001	0.035	0.063	0.021	0.07	−0.002	0.034
Ivry	0.092	0.049	0.101	0.041	0.58	0.009	0.043	0.092	0.038	0.57	0.000	0.041
Suresnes	0.090	0.042	0.107	0.042	0.61	0.017	0.041	0.097	0.040	0.58	0.007	0.038
Argenteuil	0.087	0.036	0.117	0.050	0.64	0.030	0.049	0.094	0.039	0.60	0.007	0.035
Chatou	0.093	0.043	0.120	0.053	0.64	0.027	0.050	0.096	0.040	0.58	0.003	0.038
Bougival	0.092	0.039	0.123	0.054	0.65	0.031	0.051	0.098	0.038	0.52	0.007	0.038
Sartrouville	0.094	0.038	0.121	0.050	0.67	0.026	0.045	0.098	0.038	0.58	0.004	0.035
Conflans	0.115	0.061	0.164	0.068	0.60	0.049	0.076	0.140	0.061	0.57	0.025	0.062
Poissy	0.107	0.046	0.144	0.056	0.63	0.037	0.058	0.124	0.049	0.58	0.017	0.047
Triel	0.112	0.049	0.150	0.058	0.62	0.038	0.061	0.130	0.052	0.56	0.018	0.051
Total	0.097	0.045	0.125	0.053		0.028	0.054	0.106	0.045		0.010	0.044
Low flow												
Choisy	0.063	0.023	0.066	0.020	0.11	0.003	0.029	0.065	0.019	0.12	0.001	0.028
Ivry	0.113	0.053	0.117	0.040	0.57	0.004	0.045	0.108	0.037	0.55	−0.005	0.045
Suresnes	0.105	0.036	0.129	0.040	0.52	0.025	0.045	0.120	0.036	0.54	0.015	0.037
Argenteuil	0.103	0.036	0.141	0.045	0.56	0.038	0.054	0.116	0.033	0.48	0.012	0.037
Chatou	0.112	0.045	0.145	0.048	0.53	0.033	0.055	0.119	0.031	0.49	0.006	0.041
Bougival	0.108	0.041	0.149	0.050	0.58	0.040	0.059	0.121	0.031	0.39	0.012	0.042
Sartrouville	0.110	0.038	0.145	0.048	0.58	0.035	0.053	0.120	0.034	0.41	0.010	0.040
Conflans	0.137	0.064	0.198	0.064	0.57	0.061	0.085	0.173	0.055	0.52	0.037	0.069
Poissy	0.124	0.044	0.175	0.054	0.58	0.051	0.069	0.154	0.046	0.46	0.030	0.056
Triel	0.131	0.056	0.181	0.055	0.56	0.051	0.073	0.160	0.047	0.46	0.029	0.062
Total	0.114	0.046	0.150	0.050		0.037	0.061	0.130	0.041		0.016	0.049
High flow												
Choisy	0.066	0.034	0.062	0.022	0.05	−0.004	0.040	0.061	0.021	0.05	−0.006	0.040
Ivry	0.071	0.033	0.085	0.035	0.38	0.014	0.041	0.076	0.031	0.33	0.005	0.037
Suresnes	0.075	0.042	0.085	0.032	0.57	0.010	0.037	0.074	0.029	0.45	−0.001	0.039
Argenteuil	0.070	0.028	0.092	0.043	0.50	0.022	0.043	0.072	0.031	0.42	0.002	0.032
Chatou	0.073	0.031	0.093	0.045	0.55	0.020	0.043	0.072	0.033	0.36	−0.001	0.036
Bougival	0.074	0.028	0.096	0.042	0.51	0.022	0.043	0.075	0.031	0.33	0.001	0.034
Sartrouville	0.077	0.031	0.094	0.035	0.59	0.017	0.035	0.074	0.026	0.51	−0.003	0.029
Conflans	0.092	0.048	0.129	0.052	0.44	0.037	0.065	0.104	0.046	0.39	0.012	0.053
Poissy	0.093	0.042	0.117	0.041	0.54	0.025	0.047	0.099	0.036	0.55	0.006	0.038
Triel	0.093	0.033	0.119	0.043	0.50	0.026	0.047	0.100	0.038	0.47	0.007	0.037
Total	0.080	0.036	0.100	0.037		0.020	0.045	0.083	0.032		0.003	0.038

Low flow $Q < Q_{50}$, *high flow* $Q \geq Q_{50}$ (where Q is the daily discharge at the Paris gauging station and Q_{50} is the median value for the 2007–2011 period), $\overline{SRP}$ mean SRP concentrations (in mgP L^{-1}), σ standard deviation of SRP concentrations (in mgP L^{-1}), ρ correlation between simulated and observed concentrations

reduced when SRP sorption is taken into account for both low and high flow periods, and both upstream and downstream Seine Aval WWTP (Fig. 4; Table 6). The total bias and RMSE for all monitoring stations are reduced by 0.021 and 0.012 mgP L^{-1} during low flow periods and by 0.017 and 0.007 mgP L^{-1} during high

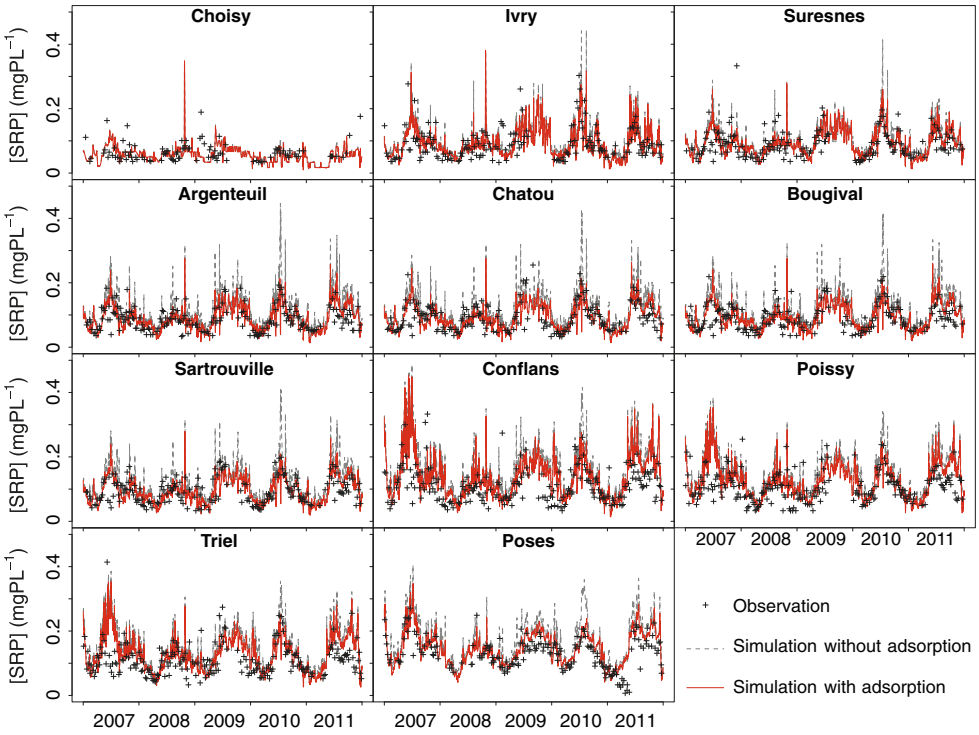


Fig. 4 Observed and simulated SRP time series at the SIAAP monitoring stations and at the Poses control station

flow periods, respectively. The simulated SRP concentrations are still overestimated downstream during the 2010–2011 winter period, when very low SRP concentrations are measured at Poses. These very low concentrations are never observed in the area impacted by the effluents.

Without the simulation of sorption processes, 10, 50 and 90 % quantiles of SRP concentrations are all overestimated by the model (Fig. 5a). The implementation of sorption processes in the model improves the estimation of SRP concentration quantiles over the 5-year study period. The 10 and 50 % quantiles of simulated SRP concentrations match the quantiles of observed concentrations for all the SIAAP monitoring stations between Ivry and Triel (Fig. 5b). In the scope of the European WFD, the status of water bodies is evaluated based on the 90 % concentration quantile (Polus et al. 2010). When the sorption processes are represented, the 90 % SRP concentration quantile is satisfactorily simulated upstream and slightly overestimated downstream the Seine Aval WWTP.

At the most upstream SIAAP monitoring station (Choisy), simulated quantiles do not match properly the quantiles of the observed concentrations. This might be due to discrepancies between the data set used as an upstream boundary condition (daily data provided by the SEDIF) and the weekly measurements at the SIAAP monitoring station, used for the model validation. Even though model results are compared to SIAAP measurements, the SEDIF time series is preferred as boundary condition, since it is more dense (926 measurements for the 5-year study period, instead of 120 measurements provided by the SIAAP). No co-kriging procedure, as proposed by Polus et al. (2011) for nitrate upstream concentrations, can be used to avoid deviations caused by differences in the sampling procedures between the SEDIF and SIAAP measurements. In fact, the correlation coefficient of the two measured SRP time series is only 0.27. However, this boundary condition has a short range longitudinal impact, since at Ivry (5 km downstream from Choisy) and Suresnes (25 km downstream from Choisy), SRP simulated time series match the observed ones (Figs. 4, 5; Table 6).

At an interannual time scale, a variographic analysis proves that the simulated variability of SRP concentrations is significantly improved by the introduction of the sorption processes in the model between Argenteuil and Triel (Fig. 6). The simulated variability

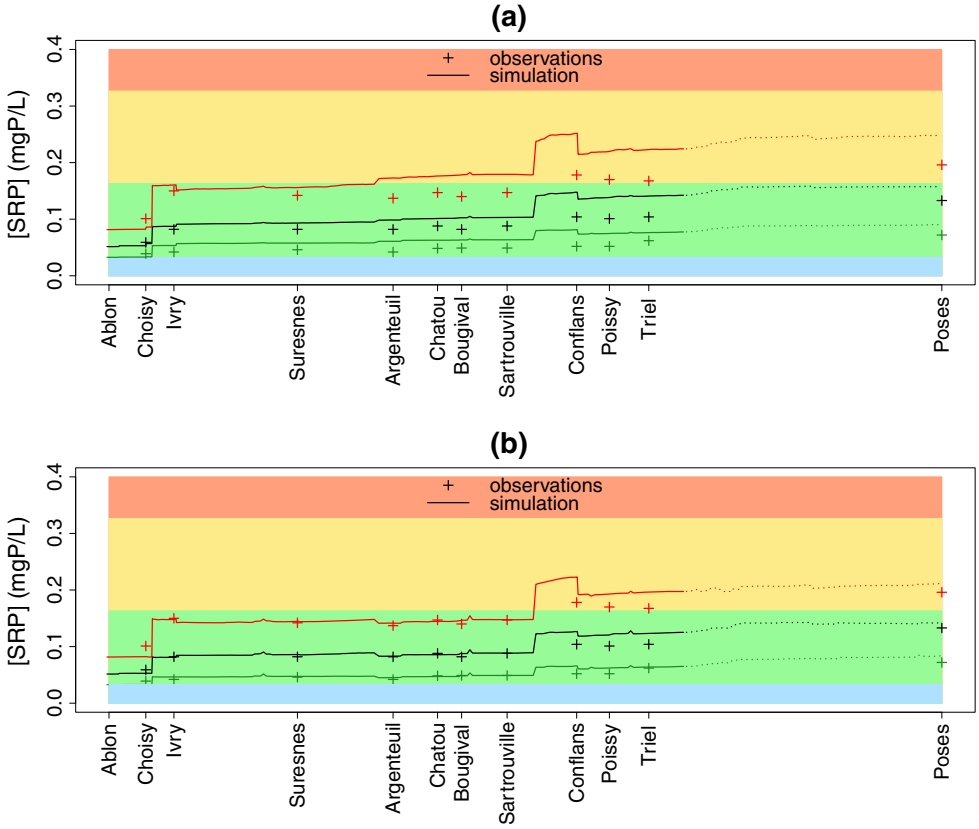


Fig. 5 10 % (*green*), 50 % (*black*) and 90 % (*red*) quantiles of observed and simulated SRP concentrations for the 2007–2011 period. The *blue*, *green*, *yellow* and *orange* areas correspond to the "high", "good", "moderate" and "poor" status regarding the European WFD. **a** without sorption, **b** with sorption. Ablon–Triel = 106 km, Triel–Poses = 119 km. (Color figure online)

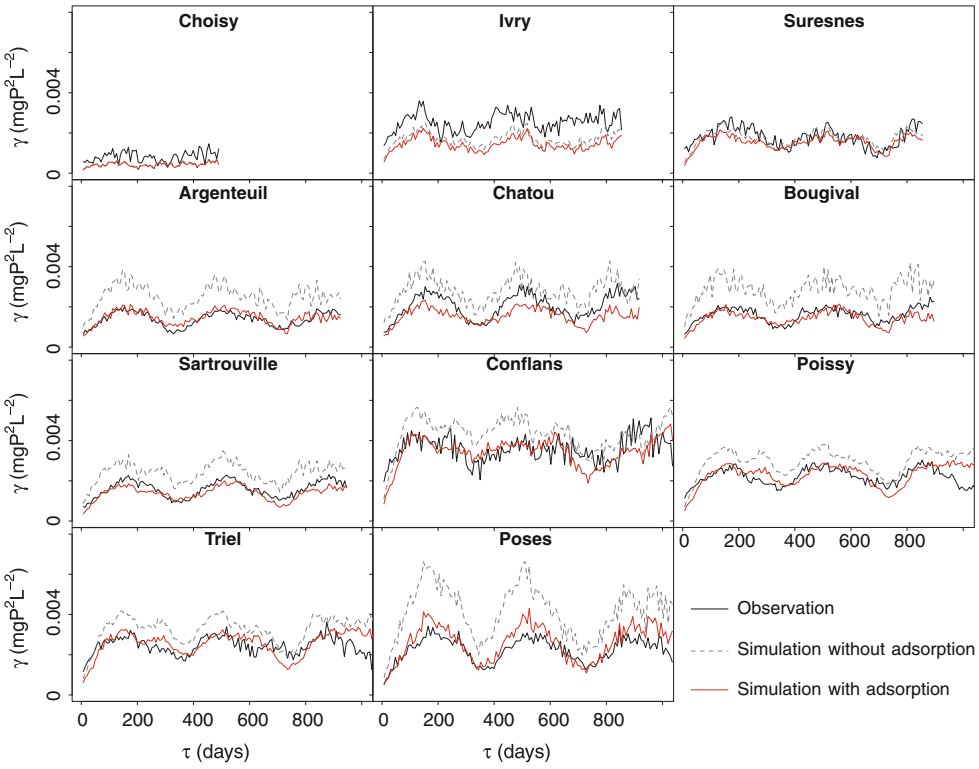


Fig. 6 Experimental temporal variograms of observed and simulated SRP time series at the SIAAP monitoring stations and at the Poses control station

with sorption is close to the variability of observed SRP concentrations for time scales ranging from one week to several years. The annual periodicity of SRP concentrations seems however to be slightly underestimated by the model between Argenteuil and Bougival. The variability of SRP concentrations is underestimated by the model at Choisy and Ivry, where discrepancies between the boundary conditions and the concentrations measured at the SIAAP monitoring stations are observed. These boundary-linked discrepancies are smoothed out 25 km downstream, at the Suresnes monitoring station (Fig. 6).

Discussion

Experimental determination of sorption parameters

The large variability of the Langmuir sorption parameters (Table 4) can be attributed to the imprecision of the method, linked to the equifinality of the adjustement procedure on the observed results (Beven 1989; Ebel and Loague 2006; Polus et al. 2011; Flipo et al. 2012).

The K_{ps} (0.01 mgP L^{-1}) value found in the present study is in the range of K_{ps} parameters found in the literature, which are extremely variable (Table 5). The maximum sorption capacity parameter (P_{ac} = 12.8 - mgP g^{-1}) is high compared to those determined in other studies (Table 5). However, it is in the same order of magnitude as the values determined by Billen et al. (2007a), Chao et al. (2010), and Lopez et al. (1996). The obtained sorption parameters can be compared to those estimated by Billen et al. (2007a) (P_{ac} = 5.5 mgP g^{-1} and K_{ps} = 0.7 mgP L^{-1}) on Seine River water samples for the 1993–2001 period. The maximal sorption capacity is about twice higher than the one determined by Billen et al. (2007a) for samples collected from 1995 to 2003. The differences regarding the K_{ps} parameter are greater. The half-saturation constant is indeed 70 times lower, which suggests that the particle sites that fix SRP are saturated for lower SRP concentrations. The parameters determined in the present study indicate higher sorption. This can be due to the generalization of the clarifloculation process in the Paris urban area major WWTPs. This process consists in the addition of ferric chloride and aluminum chloride to adsorb dissolved P before the elimination of suspended matter from the effluents. These compound additions can lead to an increase of the sorption capacity of the remaining particles in the treated effluents. The mean SS concentration in the Seine Aval effluent for the 2007–2011 period is 19 mg L^{-1}, which is of the same order of magnitude as the measured concentrations at the SIAAP in-river monitoring stations. In average, almost 75 % of the SS contained in the Seine Aval effluent is constituted by organic matter, whereas more than about 85 % of the SS is mineral at the most upstream in-river station (Choisy). The effluent can therefore impact the SS composition in the recieving water column. This can explain the higher maximum sorption capacity parameters determined for the Conflans sample at all sampling dates compared to the other samples.

Sensitivity of simulated SRP concentrations to Langmuir sorption isotherm parameters

Experimentally determined Langmuir parameters are found to be highly variable (Table 4). Depending on the sampling date, K_{ps} can be multiplied or divided by 30. It is for instance the case at Conflans, where the estimated K_{ps} equals 0.3 mgP L^{-1} for the April sample and 0.01 mgP L^{-1} for the June sample. The P_{ac} values estimated for the different collected samples range from 2.8 to 12.8 mgP g^{-1}. Therefore, it is important to evaluate the impact of the choice of a single parameter set on the simulated SRP concentrations at the monitoring stations.

As proposed by Dubus et al. (2003), the model sensitivity is assessed by comparing the relative variation in the model output (ΔSRP_{sim}) to the relative variation in the model input parameter (ΔIP), which are calculated as follows:

$$\Delta IP = 100 \cdot \frac{IP - IP_{ref}}{IP_{ref}} \quad (5)$$

$$\Delta SRP_{sim} = 100 \cdot \frac{SRP_{sim} - SRP_{sim,ref}}{SRP_{ref}} \quad (6)$$

IP and SRP_{sim} are the input parameter values (meaning the values of P_{ac} or K_{ps}) and the corresponding mean simulated SRP concentration at all 10 SIAAP monitoring stations. The "*ref*" index refers to the reference simulation, using P_{ac} = 12.8 mgP g^{-1} and K_{ps} = 0.01 mgP L^{-1}. Only one parameter is

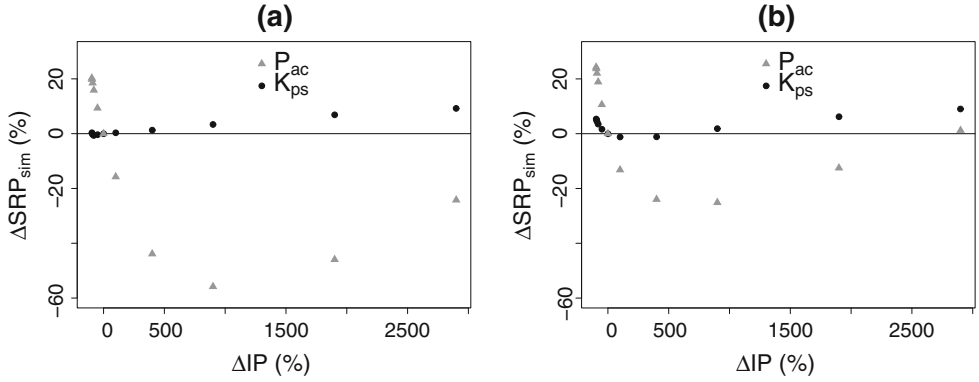


Fig. 7 Impact of K_{ps} and P_{ac} sorption parameters on the simulated SRP concentrations at the SIAAP monitoring stations. **a** low flow periods, **b** high flow periods

modified at a time, as proposed by Félix and Xanthoulis (2005) and Cladière et al. (2014), to evaluate the effect of both parameters independently. The range of tested parameter values is based on the variability of the K_{ps} parameter, which is the most variable of the two sorption parameters. The parameters of the reference simulation are multiplied and divided by 2, 5, 10, 20, and 30, to cover the range of experimental estimates of K_{ps} and P_{ac}.

SRP concentrations are sensitive to sorption parameters especially during low flow periods, for which SRP concentrations decrease by more than 50 % when P_{ac} is multiplied by 10 (Fig. 7a).

Conversely, SRP concentrations are less dependant on the Langmuir sorption parameters during high flow periods, when a multiplication of either one of the parameters by 10 leads to a reduction or an increase of SRP concentrations by less than 25 % (Fig. 7b).

The response of the model to the K_{ps} parameter for $\Delta IP < 0$ at high flow is different than at low flow. For high flow periods, an increase in K_{ps} leads to a decrease of SRP concentrations when $\Delta IP < 0$ (Fig. 7b). This is due to the impact of the upstream PIP concentration boundary condition. Indeed, since the upstream PIP concentrations are determined with the same isotherm as the one used for the sorption equilibrium in the water column, an increase of the K_{ps} parameter diminishes the upstream PIP concentrations, and therefore the TP entering the system. The impact of boundary conditions is also visible for high P_{ac} values, during both low flow and high flow periods: for $\Delta IP > 900$, an increase of the P_{ac} leads to an increase of simulated SRP concentrations (Fig. 7a, b).

These results show that the choice of the sorption parameter set influences the simulated SRP concentrations especially for low flow periods. This justifies the choice of the sampling dates, which are all at low flow, for the determination of the Langmuir isotherm parameters used for the simulation of the 5-year period of time.

Importance of the simulation of sorption processes in SRP fate models

Accounting for sorption processes in SRP fate models is essential to assess SRP concentrations in river systems accurately. The example of the Seine River system confirms that this process reduces both the values of SRP concentrations and their variability (Figs. 4, 6). The representation of sorption processes in the model allows the simulation of sorbed inorganic P (PIP) accumulation in river bed sediments, which is shown to be a major cause of P loss from the water column in streams and lakes (Reddy et al. 1999; Walling 1999; Selig and Schlungbaum 2002). It also leads to a more accurate simulation of P outflows from river systems, in which the particulate part is not negligible and can even be predominant (Némery and Garnier 2007a; Dorioz et al. 1998; James and Larson 2008). In the case of the Seine River, sorption seems to control SRP concentrations in the water column especially at high flow, when more than 70 % of the TP is composed of PIP. The importance of the interaction of P with sediments regarding the control of SRP concentrations can be found in the literature for other study areas (House and Denison 2002; James and Barko 2004; James and Larson 2008). The studies cited here focused on the fate of P in various systems: mountain watersheds with high SS concentrations (Dorioz et al. 1998), turbid rivers draining flat topology (James and Larson 2008), or slow flow

lowland rivers with lower SS concentrations (House and Denison 2002; Némery and Garnier 2007a). This shows the importance of interactions between SRP and sediments in a wide range of river systems. Biotic and abiotic P uptake in aquatic systems can be in the same order of magnitude (Stutter et al. 2010; Lotting and Stanley 2007). Abiotic processes are even shown to be predominant in some cases, especially at high flow (James and Larson 2008), and in systems with fine particles, which have the greatest sorption capacity (Lotting and Stanley 2007).

Improvement of the simulation of the P cycle: assessing a variable C/P ratio?

Even though the simulation of SRP concentrations is improved with the implementation of sorption processes in the model, errors on the simulated concentration quantiles remain downstream the Seine Aval WWTP. Since this error is located downstream the main WWTP, it seems that it can have two sources: (i) the fluxes linked to the various biogeochemical processes affecting SRP concentrations downstream the Seine Aval WWTP may be poorly estimated by the model, and/or (ii) the boundary condition describing the Seine Aval WWTP effluent may not be accurate.

Since the order of magnitude of simulated SRP concentrations is consistent with measurements along the whole simulated stretch and sorption is a major driver of SRP concentrations in the water column, the remaining error on simulated SRP concentrations is not due to the representation of biogeochemical processes in the water column. The most probable source of error is thus the method used to determine the concentrations of P forms in the WWTP effluents. First, the PIP fraction is calculated with the same Langmuir equilibrium isotherm as for the river water column, even though the composition of the suspended matter, which impacts their sorption capacity (Wang et al. 2009), is different in the river and in the effluents. Secondly, the method used to determine the different OM pools (dissolved or particulate, refractory or biodegradable), which are only based on correlations with TSM and BOD concentrations, may be a source of error, too. Finally, the proportion of organic P is assessed with the same C/P ratio for all types of organic matter.

This raises the question of which C/P ratio should be used in the model to accurately simulate the P speciation. The value of 100 mgC mgP^{-1}, chosen in this study, allows a good match between simulated and observed TP concentrations at the SIAAP monitoring stations. TP concentrations are well reproduced during low flow periods (Fig. 8a). For low flow periods, the scatter plot of simulated TP concentrations versus observed concentrations is aligned on the 1:1 line. Some discrepancies between simulated and observed TP concentrations remain for high flow periods, during which simulated TP concentrations are globally overestimated at the SIAAP monitoring stations (Fig. 8b). The overestimation of TP concentrations during high flow periods can be caused by an overestimation of the sorption of SRP onto MSM. The sorption isotherm used to model the fate of SRP at a pluri-annual scale in this study is in fact determined on low flow samples. It is assumed that SS have the same sorption capacity for all hydrological conditions. Yet, the sorption capacity of SRP on MSM may be different during low flow and during high flow, depending on the composition of the suspended matter. Némery (2003) showed that an increase of the river discharge induced a decrease of the fraction of fine particles (2–63 μm), and an increase of the fraction of coarse sediments (63–200 μm) in the Seine River. Moreover, Andrieux-Loyer and Aminot (2001) showed that Fe/Al-bound phosphate is significantly related to the proportion of fine fraction. Sorption of SRP might therefore be higher during low flow periods, when the fine fraction is greater. PIP concentrations at the upstream boundary conditions are estimated with the same Langmuir isotherm as the one used in the model. If the sorption capacity of MSM is overestimated during high flow periods, upstream PIP concentrations, and therefore upstream TP concentrations, are overestimated as well. The C/P ratio of the POM during high flow periods might also be higher than during low flow periods. In fact, during high flow events, dead plant material, with very high C/P ratios, can be transported by the flow. Cross et al. (2005) showed for instance that the C/P ratio for leaf litter can reach more than 10,000 mgC mgP^{-1}.

Anyhow, the C/P ratios found in the literature highlight the difficulty of using a single ratio to describe all the forms of OM (see "The hydro-ecological model ProSe" subsection). The introduction of variable C/P ratios in the model, depending on the biogeochemical species and their origins, would help to deal with the problem of the estimation of P

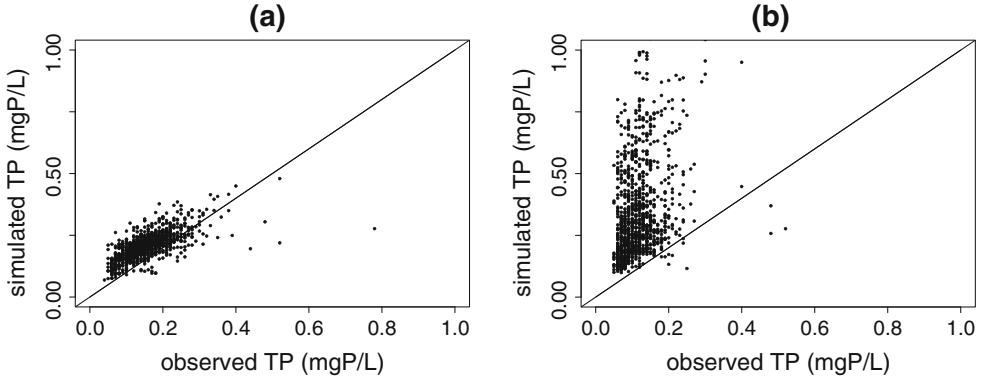


Fig. 8 Simulated versus observed TP concentrations at the SIAAP monitoring stations during **a** low flow and **b** high flow periods

speciation and of TP concentrations in the different P sources. A better evaluation of C/P ratios in the river network and in effluents and a better simulation of this ratio is a necessary step for model improvement. POM is mainly issued from the mortality of bacteria, plankton, and other living species, which explains its high P content, close to the P content of living species. DOM, and especially refractory DOM, has undergone degradation processes, during which P can be released. This can explain that the C/P ratios found in the literature are much higher for DOM than for POM. Implementing different C/P ratios to the different OM pools in the model would help to explore the impact of this difference of constitution between particulate and dissolved OM.

P fluxes in the river network

P inflows and outflows

46 % of the total SRP inflows is from anthropogenic sources (WWTPs, CSOs, dry weather effluents), while PIP inflows originate for 98 % from upstream drainage basins and tributaries (Table 7).

The simulations reveal that large P amounts are accumulated along the simulated stretch (1,900 kgP day^{-1}). SRP entering the system is partly sorbed onto MSM and leaves the system in the PIP pool or sediments onto the river bottom. This result at a stretch scale is in agreement with the results of Némery and Garnier (2007a) at the whole Seine basin scale, estimating that a part of the SRP entering the Seine River drainage basin is transferred from the dissolved to the particulate phase through sorption or phytoplankton uptake (7,400 kgP day^{-1}).

The total P outflow calculated here for the 2007–2011 period is inferior to the outflow calculated by Némery and Garnier (2007a) for the 2001–2002 hydrological period (by a factor of 1.5, about 14,800 kgP day^{-1} against 21,900 kgP day^{-1}). This difference is first due to the difference in the fluxes entering the system. The TP inputs for the 2007–2011 period (16,700 kgP day^{-1}) are indeed lower than the 21,900 kgP day^{-1} estimated by Némery and Garnier (2007a). This difference is due to a drastic decrease of point sources. Also, Némery and Garnier (2007a), using a budgeting approach, only took flood-plain and reservoir retention into account and assumed erosion fluxes to compensate sedimentation fluxes along the simulated reach.

The fluxes released by the Seine Aval WWTP during the 2007–2011 period represent only 20 % of the SRP and less than 10 % of the TP entering the system along the simulated reach. P point sources have drastically decreased during the last decades in the Seine River basin, as in other European river systems (Garnier et al. 2013; Neal et al. 2010a). Diffuse and urban P fluxes are thereby similar in the Seine River basin since the late 90's (Garnier et al. 2013). More than 30 % of the SRP and about one half of the TP entering the system come nowadays from the highly agricultural upstream Seine and Marne basins. The effluent of the largest WWTP of the Parisian urban area, one of the world's biggest, increases by 20 % the observed 90 % SRP concentration quantile in the Seine River (between the Sartrouville and Conflans monitoring stations, see Fig. 5). During the 2007–2011 period, 60 % of the SRP entering the system at high flow is issued from the upstream drainage basins and tributaries, while urban point sources constitute 55 %

Table 7 P sources along the simulated network and outflows in kgP day^{-1}

Source	Low flow			High flow			Average		
	SRP	PIP	POP	SRP	PIP	POP	SRP	PIP	POP
Upstream Seine River	489	527	53	1,168	6,746	179	829	3,636	116
Upstream Seine Aval WWTP									
Marne River	319	544	24	843	7,504	84	581	4,024	54
Other tributaries	12	7.0	0.5	43	58	2.5	27	32	1.5
WWTPs	569	28	11	577	40	18	573	34	14
CSOs & DW effluents	252	109	77	319	146	114	286	128	95
Seine Aval WWTP	751	92	89	1,119	134	129	935	113	109
Downstream Seine Aval WWTP									
Oise River	461	570	38	999	7,036	140	730	3,803	89
Other tributaries	126	81	2.9	175	196	6.5	151	138	4.7
WWTPs	29	0.6	1.4	37	0.7	2.0	33	0.6	1.7
CSOs & DW effluents	147	8.2	4.7	147	8.2	4.7	147	8.2	4.7
Sum of inflows	3,155	1,967	302	5,427	21,869	680	4,292	11,917	490
Outflows	3,119	1,092	289	5,212	19,260	591	4,166	10,176	440

SRP soluble rective P, *PIP* particulate inorganic P, *POP* particulate organic P, *WWTP* waste water treatment plant, *CSO* combined sewer overflow, *DW* dry weather

of the total SRP flux entering the system at low flow, when ecological sensitivity is at its highest due to high biological activity (Jarvie et al. 2006; Neal et al. 2010b). The results of this study show that, to further reduce SRP concentrations in the Seine River system, in order to match higher water quality standards all year round, stakeholders should focus together on how to diminish the upstream diffuse P sources together with urban point sources. This is in agreement with the conclusions of Mainstone and Parr (2002) and Crossman et al. (2013), who worked on UK river basins.

Impact of biogeochemical processes in the water column and in the uncompacted sediment layer

Inorganic P fluxes linked to biogeochemical processes, as mineralization and sorption, are of the same order of magnitude in the water column and in the sediment interstitial water (Fig. 9), which shows that biogeochemical processes are very intense in the sediment layer. As simulated by the model, large PIP amounts, including SRP adsorbed onto MSM, are stored in the sediment layer all along the simulated reach, independently from the hydrological settings (low or high flow). SRP returns to the water column by diffusion after desorption in the sediment layer.

Downstream the Seine Aval WWTP, these adsorption/desorption processes are intensified, and the fluxes linked to phytoplankton uptake and OM mineralization are higher. About twice more PIP per area of river bed is accumulated downstream the Seine Aval WWTP compared to upstream the WWTP (63 against 29 gP m^{-2} during low flow and 51 against 21 gP m^{-2} during high flow, respectively). This accumulation increases diffusive fluxes of SRP at the sediment–water interface downstream the Seine Aval WWTP, especially during high flow periods. 81 mgP day^{-1} m^{-2} of SRP are released by the sediment layer downstream the Seine Aval WWTP at high flow (against 24 mgP day^{-1} m^{-2} at low flow), while only 23 mgP day^{-1} m^{-2} are released upstream (against 17 mgP day^{-1} m^{-2} at low flow).

Intensity of the exchanges between the water column and the bed sediments depends mainly on the hydrological conditions (Fig. 9). During low flow periods, SRP uptake by phytoplankton in the water column and mineralization fluxes are more than 10 times higher than during high flow, since light and temperature conditions are favourable for phytoplankton and bacterial activities (Takahashi et al. 1973; Servais and Garnier 1993; Hoch and Kirchman 1993; Garnier et al. 1995). During high flow periods, particle exchanges at the sediment–water interface by sedimentation and erosion are increased four fold. SRP production by mineralization is smaller, probably because high flow periods coincide with low temperatures and therefore low mineralizing bacteria activity. Since suspended matter concentrations are much higher during high flow periods, sorption fluxes are also greater (3.4 times greater than during low flow

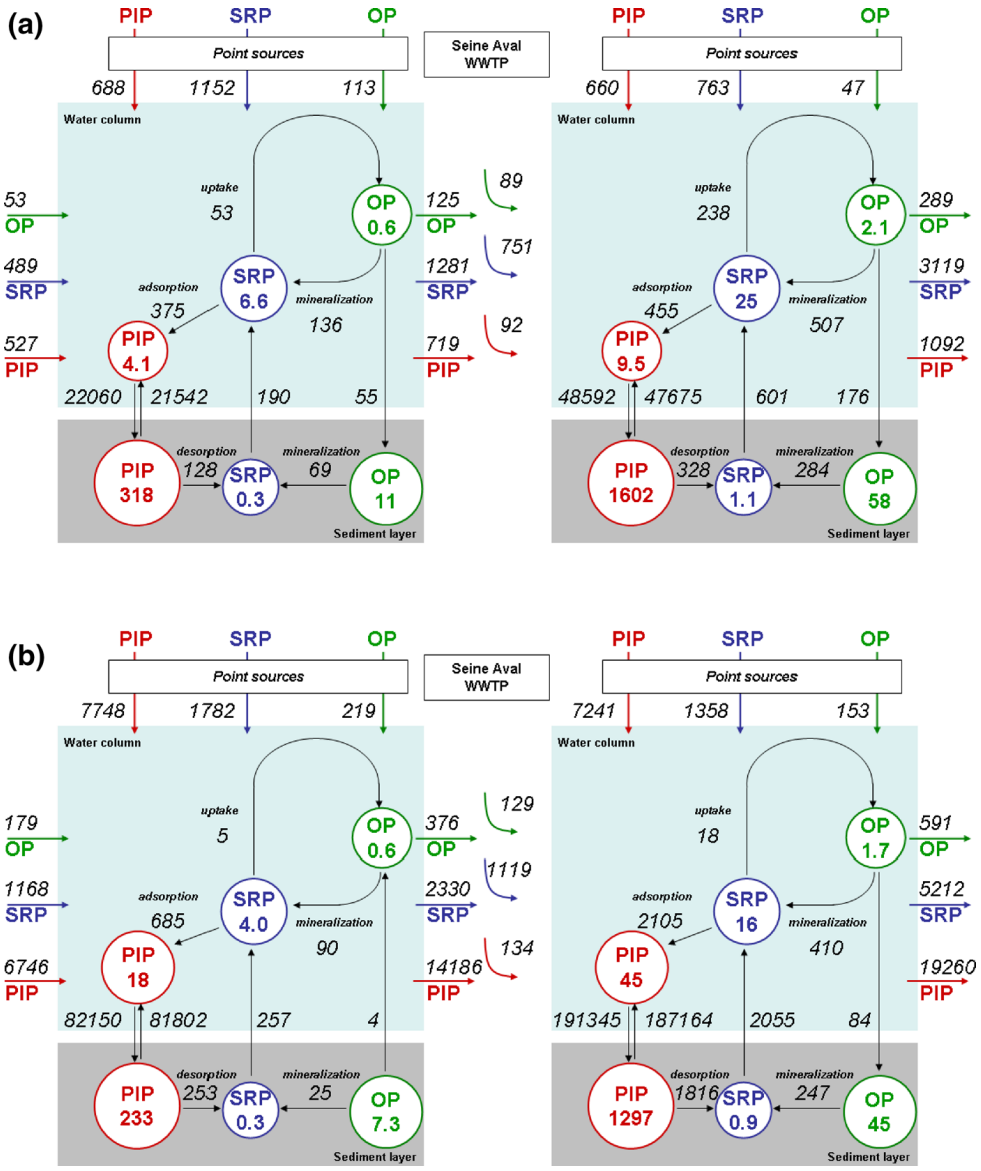


Fig. 9 P masses (in TP) and fluxes (in kgP day^{-1}) in the water column and sediment layer during **a** low flow and **b** high flow periods, upstream and downstream the Seine Aval WWTP. Surface area of the river bed: 1.10×10^7 m^2 upstream the Seine Aval WWTP and 2.55×10^7 m^2 downstream the Seine Aval WWTP

periods) and prevail on all other biogeochemical processes affecting SRP concentrations. Besides sorption processes, SRP concentrations in the water column are also driven by diffusion at the sediment–water interface, and direct erosion of the sediment layer by the stream power of the flow (Vilmin et al. 2014). Diffusive and erosive fluxes are 2.9 times higher during high flow than during low flow, which means that 75 % of the release of SRP by the sediment layer occurs during high flow periods.

After comparison with results from previous studies on SRP concentrations and exchanges at the sediment–water interface (Garban et al. 1995; Thouvenot et al. 2007), our simulation for the 2007–2011 period shows that the SRP concentrations in the Seine River downstream the Seine Aval WWTP are 6 times lower than they were in the 1990s. Also, mean SRP concentrations in the interstitial water upstream and downstream the Seine Aval WWTP are now similar (between 1 and 2 mgP L^{-1}), whereas the values were from 5 to 10 times greater downstream the WWTP than upstream the WWTP in 1992 (Garban et al. 1995).

In the 90s, Garban et al. (1995) measured mean diffuse SRP fluxes at the sediment–water interface of 3.7 TP day^{-1} (tons of P per day) between the Seine Aval WWTP and Poses. Thouvenot et al. (2007) calculated fluxes of 2.6 to 2.8 mgP m^{-2} h^{-1} at

Porcheville, 40 km downstream the Seine Aval WWTP, for the same period. The simulated diffuse SRP fluxes at the sediment–water interface for the 2007–2011 period are of the same order of magnitude as those found in these two former studies. With the ProSe model, for the 5-year study period, we obtain that 1.3 TP day^{-1} are released between the Seine Aval WWTP and Poses (*i.e.* 2.1 mgP m^{-2} h^{-1}). This 5-year average value is much lower than values found during special events. The SRP release reaches for instance 10 TP day^{-1} in December 2010, when discharge rates over 850 m^3 s^{-1} are observed at the Paris gauging station. Therefore, even though SRP concentrations have decreased since the 90s, due to a reduction of the fluxes of anthropogenic P entering the river system, SRP exchanges at the sediment–water interface are still of the same order of magnitude. Nowadays, diffusive fluxes at the sediment–water interface, together with sorption processes, control SRP concentrations in the water column at high flow and are of the same order of magnitude as biotic fluxes at low flow.

Conclusion

We have evaluated the sorption interactions between SRP and MSM for the Seine River water and determined Langmuir sorption equilibrium parameters that we have implemented in the ProSe hydro-ecological model. The variability of the Langmuir parameters, depending on the localization and the date of the sampling, has lead to a sensititivity analysis, that shows that SRP concentrations are particularly sensitive to the maximum sorption capacity parameter during low flow periods. The implementation of sorption processes in the model significantly improves the simulation of SRP concentrations in the water column. Concentration quantiles, especially the 90 % quantile, which is used to determine the water quality of water bodies regarding the European WFD, are well simulated. The hydro-ecological model therefore constitutes a reliable management tool regarding the simulation of SRP concentrations when sorption processes are taken into account. A better estimation of organic P in WWTP effluents could further improve the model results.

The comparison of the intensity of the different P sources shows that only 20 % of the SRP and less than 10 % of the TP entering the simulated Seine River system originates from the Seine Aval WWTP effluent. This effluent leads to an increase of the 90 % quantile of SRP concentrations in the Seine River by 20 %. The water quality of the Seine River upstream the Seine Aval WWTP is at the upper limit of the European WFD "good" ecological status regarding SRP concentrations. To improve the water quality of the Seine River in terms of SRP concentrations, measures to reduce diffuse P inflows in the upstream Seine drainage basin are therefore also necessary.

About 700 tons of P are accumulated in the system each year, and more PIP is accumulated downstream the Seine Aval WWTP than upstream the WWTP (twice more per river bed area), which leads to higher sediment–water exchange fluxes during high flow periods. During high flow periods, the particulate and diffuse exchanges at the sediment–water interface are very high and SRP concentrations are mainly driven by sorption and sediment transport processes, while during low flow periods, there is a share between biotic and abiotic processes.

The case of SRP simulation in the Seine River highlights the need of a good representation of hydro-sedimentary and sorption processes in any hydro-ecological model possibly used for water quality management.

Acknowledgments This research project was funded by the Carboseine, R2DS Île-de-France and the PIREN-Seine research programs. The authors are part of the Federation Île-de-France for Research on the Environment (FIRE FR3020 CNRS & UPMC). We are grateful to SIAAP (Public Sewage Company of the Greater Paris Area), to VNF (National Organisation for River Navigation) and to SEDIF (Syndicat des Eaux d'Île-de-France) for the data they supplied. We thank the ProSe PIREN-SIAAP working group for the enriching discussions on P simulation. We also wish to acknowledge the contribution of Chantal de Fouquet on the variographic analysis of the results. The authors would finally like to thank the two anonymous reviewers of the paper for their constructive comments.

References

AFNOR (1994) NFT90-023 Qualité de l'eau—Dosage des orthophosphates, des polyphosphates et du phosphore total (Méthode spectrophotométrique). AFNOR

AFNOR (2005) NFT90-023 Qualité de l'eau—Dosage du phosphore—Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium. AFNOR

Andrieux-Loyer F, Aminot A (2001) Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. Estuar Coast Shelf Sci 52:617–629

Avilés A, Rodero J, Amores V, de Vicente I, Rodriguez MI, Niell FX (2006) Factors controlling phosphorus speciation in a Mediterranean basin (River Guadalfeo, Spain). J Hydrol 331:396–408

Belmont MA, White JR, Reddy KR (2009) Phosphorus sorption and potential phosphorus storage in sediments of Lake Istokpoga and the Upper Chain of Lakes, Florida, USA. J Environ Qual 38:987–996

Beven K (1989) Changing ideas in hydrology. The case of physically-based model. J Hydrol 105:157–172

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

Billen G, Garnier J, Deligne C, Billen C (1999) Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication. Sci Total Environ 243(244):43–52

Billen G, Garnier J, Ficht A, Cun C (2001) Modeling the response of water quality in the Seine River estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. Estuaries 24(6B):977–993

Billen G, Garnier J, Rousseau V (2005) Nutrient fluxes and water quality in the drainage network of the Scheldt basin over the last 50 year. Hydrobiologia 540(1–3):47–67

Billen G, Garnier J, Mouchel JM, Silvestre M (2007a) The Seine system: introduction to a multidisciplinary approach of the functioning of a regional river system. Sci Total Environ 375:1–12

Billen G, Garnier J, Némery J, Sebilo M, Sferratore A, Barles S, Benoit P, Benoît M (2007b) A long-term view of nutrient transfers through the Seine River continuum. Sci Total Environ 375:80–97. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.005

Bubba MD, Arias C, Brix H (2003) Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. Water Res 37:3390–3400

Cao Z, Zhang X, Ai N (2011) Effect of sediment on concentration of dissolved phosphorus in the Three Gorges Reservoir. Int J Sediment Res 26:87–95

Caraco NF (1995) Phosphorus in the global environment, chap 14. In: Influence of human populations on P transfers to aquatic systems: a regional scale study using large rivers. Wiley, pp 235–244

Chao X, Jia Y, Shields FD Jr, Wang SS, Cooper CM (2010) Three-dimensional numerical simulation of water quality and sediment-associated processes with application to a Mississippi Delta lake. J Environ Manag 91:1456–1466

Cladière M, Bonhomme C, Vilmin L, Gasperi J, Flipo N, Tassin B (2014) Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River—part 1: determination of in-situ biodegradation rate constants. Sci Total Environ 468–469:1050–1058. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.028

Cotner JB, Wetzel RG (1992) Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. Limnol Oceanogr 37(2):232–243

Cross WF, Benstead JP, Frost PC, Thomas SA (2005) Ecological stoichiometry in freshwater benthic systems: recent progress and perspectives. Freshw Biol 50:1895–1912

Crossman J, Whitehead PJ, Futter MN, Jin L, Shahgedanova M, Castellazzi M, Wade AJ (2013) The interactive responses of water quality and hydrology to changes in multiple stressors, and implications for the long-term effective management of phosphorus. Sci Total Environ 454–455:230–244

Dorioz JM, Cassel EA, Orand A, Eisenman KG (1998) Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed. Hydrol Process 12:285–309

Dubus I (1997) La rétention du phosphore dans les sols: principe d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. Tech. rep, ORSTOM, Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération

Dubus I, Brouw CD, Beulke S (2003) Sensitivity analysis for four pesticide leaching models. Pest Manag Sci 59:962–982

Ebel BA, Loague K (2006) Physics-based hydrologic-response simulation: seeing through the fog of equifinality. Hydrol Process 20:2887–2900

Eberlein K, Kattner G (1987) Automatic method for the determination of orthophosphate and dissolved phosphorus in the marine environment. Frezenius Z Anal Chem 326:354–357

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, Mouchel JM, Servais P, Le Hir P, Thouvenin B, Poulin M, Garnier J (2000) Suspended matter and ecological behaviour of rivers and estuaries. Conceptual and numerical modelling. Verh Intern Verein Limnol 27:238–241

Even S, Poulin M, Mouchel JM, Seidl M, Servais P (2004) Modelling oxygen deficits in the Seine river downstream of combined sewer overflows. Ecol Model 173:177–196

Even S, Mouchel JM, Servais P, Flipo N, Poulin M, Blanc S, Chabanel M, Paffoni C (2007a) Modeling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. Sci Total Environ 375(1–3):140–151. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.007

Even S, Thouvenin B, Bacq N, Billen G, Garnier J, Guézennec L, Blanc S, Ficht A, Hir PL (2007b) An integrated modelling approach to forecast the impact of human pressure in the Seine estuary. Hydrobiologia 588(1):13–29. doi:10.1007/s10750-007-0649-y

Fauvet G, Claret C, Marmonier P (2001) Influence of benthic and interstitial processes on nutrient changes along a regulated reach of a large river (Rhône River, France). Hydrobiologia 441:121–131

Félix R, Xanthoulis D (2005) Sensitivity analysis of mathematical model "erosion productivity impact calculator" (EPIC) by approach one-factor-at-a-time (OAT). Biotechnol Agron Soc Environ Int 9:179–190

Flipo N, Even S, Poulin M, Tusseau-Vuillemin MH, Améziane T, Dauta A (2004) Biogeochemical modelling at the river scale: plankton and periphyton dynamics—Grand Morin case study, France. Ecol Model 176:333–347

Flipo N, Rabouille C, Poulin M, Even S, Tusseau-Vuillemin M, Lalande M (2007) Primary production in headwater streams of the Seine basin: the Grand Morin case study. Sci Total Environ 375:98–109. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.015

Flipo N, Monteil C, Poulin M, de Fouquet C, Krimissa M (2012) Hybrid fitting of a hydrosystem model: long term insight

into the Beauce aquifer functioning (France). Water Resour Res 48(W05):509. doi:10.1029/2011WR011092
de Fouquet C, Flipo N, Létinois L, Malherbe L, Polus-Lefebvre E, Poulin M, Ung A (2012) Which relation between deterministic simulations and observations? In: Ninth international geostatistics congress, Oslo, Norway, 11–15 June 2012
Froelich PN (1988) Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism. Limnol Oceanogr 33(4):649–668
Garban B, Ollivon D, Poulin M, Gaultier V, Chesterikoff A (1995) Exchanges at the sediment–water interface in the river Seine, downstream from paris. Water Res 29(2):473–481
Garnier J, Billen G, Coste M (1995) Seasonal succession of diatoms and chlorophycae in the drainage network of the river Seine: observations and modelling. Limnol Oceanogr 40(4):750–765
Garnier J, Billen G, Hannon E, Fonbonne S, Videnina Y (2002) Modeling transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. Estuar Coast Shelf 54:285–308
Garnier J, Némery J, Billen G, Théry S (2005) Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne river system: modelling the role of exchangeable phosphorus. J Hydrol 304:397–412
Garnier J, Brion N, Callens J, Passy P, Deligne C, Billen G, Servais P, Billen C (2012) Modeling historical changes in nutrient delivery and water quality of the Zenne River (1790s–2010): the role of land use, waterscape and urban wastewater management. J Mar Syst 128:62–76. doi:10.1016/j.jmarsys.2012.04.001
Garnier J, Passy P, Thieu V, Callens J, Silvestre M, Billen G (2013) Biogeochemical dynamics in major river-coastal interfaces. Linkages with global change. In: Fate of nutrients in the aquatic continuum of the Seine River and its estuary: modeling the impacts of human activity changes in the watershed. Cambridge University Press, Cambridge, pp 530–553
Heathwaite AL, Johnes PJ, Peters NE (1996) Trends in nutrients. Hydrol Process 10(2):263–293
Hecky RE, Kilham P (1988) Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichments. Limnol Oceanogr 33(4):796–822
Hoch MP, Kirchman DL (1993) Seasonal and inter-annual variability in bacterial production and biomass in a temperate estuary. Mar Ecol Prog Ser 98:283–295
House WA (2003) Geochemical cycling of phosphorus in rivers. Appl Geochem 18:739–748
House WA, Denison FH (2002) Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed-sediments. Environ Sci Technol 36:4295–4301
House WA, Denison FH, Armitage PD (1995) Comparison of the uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment. Water Res 29:767–779
Houser JN, Richardson WB (2010) Nitrogen and phosphorus in the Upper Mississippi River: transport, processing, and effects on the river ecosystem. Hydrobiologia 640:71–88
Huang L, Fu L, Jin C, Gielen G, Lin X, Wang H, Zhang Y (2011) Effect of temperature on phosphorus sorption to sediments from shallow eutrophic lakes. Ecol Eng 37(10):1515–1522
Jalali M, Peikam EN (2013) Phosphorus sorption–desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan, Iran, related to their composition. Environ Monit Assess 185(1):537–553
James WF, Barko JW (2004) Diffusive fluxes and equilibrium processes in relation to phosphorus dynamics in the Upper Mississippi River. River Res Appl 20(4):473–484
James WF, Larson CE (2008) Phosphorus dynamics and loading in the turbid Minnesota River (USA): controls and recycling potential. Biogeochemistry 90:75–92
Jarvie HP, Jürgens MD, Williams RJ, Neal C, Davis JJ, Barrett C, White J (2005) Role of river bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two major eutrophic UK river basins: the Hampshire Avon and Herefordshire Wye. J Hydrol 304:51–74
Jarvie HP, Neal C, Withers PJA (2006) Sewage-effluent phosphorus: a greater risk to river eutrophication then agricultural phosphorus? Sci Total Environ 360:246–253
Kalbacher T, Delfs JO, Shao H, Wang W, Walther M, Samaniego L, Schneider C, Kumar R, Musolff A, Centler F, Sun F, Hildebrandt A, Liedl R, Borchardt D, Krebs P, Kolditz O (2012) The IWAS-ToolBox: software coupling for an integrated water resources management. Environ Earth Sci 65:1367–1380
La Jeunesse I (2001) Etude intégrée dynamique du phosphore dans le système bassin versant—lagune de Thau (mer Méditerranée, Hérault). PhD thesis, Université d'Orléans—Ifremer
Lancelot C, Gypens N, Billen G, Garnier J, Roubeix V (2007) Testing an integrated river–ocean mathematical tool for linking marine eutrophication to land use: the phaeocystis-dominated Belgian coastal zone (Southern North Sea) over the past 50 years. J Mar Syst 64:216–228. doi:10.1016/j.jmarsys.2006.03.010
Lei X, Cui B, Zhao H (2012) Study on the simulation of nutrient release from river inner source and its application—a case study of Guangzhou-Foshan river network, China. Procedia Environ Sci 2:1380–1392
Lencastre A (1966) Manuel d'hydraulique générale. Collection du centre de recherches et d'essais de Chatou, Eyrolles
León LF, Soulis ED, Kouwen N, Farquhar GJ (2001) Nonpoint source pollution: a distributed water quality modeling approach. Water Res 35(4):997–1007
Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M (2007) Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurements. Appl Geochem 22:249–275
Liu Y, Villalba G, Ayres RU, Schroder H (2008) Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. J Ind Ecol 12(2):229–247
Lopez P, Lluch X, Vidal M, Morguì JA (1996) Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. Estuar Coast Shelf Sci 42:185–196
Lotting NR, Stanley EH (2007) Benthic sediment influence on dissolved phosphorus concentrations in a headwater stream. Biogeochemistry 84:297–309
Mainstone CP, Parr W (2002) Phosphorus in rivers—ecology and management. Sci Total Environ 282–283:25–47
Melack JM (1995) Phosphorus in the Global Environment, chap 15. In: Transport and transformations of P, fluvial and lacustrine ecosystems. Wiley, pp 245–254

Meybeck M (1982) Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. Am J Sci 282(4):401–450
Meybeck M, Moatar F (2012) Daily variability of river concentrations and fluxes: indicators based on the segmentation of the rating curve. Hydrol Process 26:1188–1207
Neal C, Heathwaite AL (2005) Nutrient mobility within river basins: a European perspective. J Hydrol 304:477–490. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.07.045
Neal C, Jarvie HP, Love A, Neal M, Wickham H, Harman S (2008) Water quality along a river continuum subject to point and diffuse sources. J Hydrol 350:154–165. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.10.034
Neal C, Jarvie HP, Williams R, Love A, Neal M, Wickham H, Harman S, Armstrong L (2010a) Declines in phosphorus concentration in the upper River Thames (UK): links to sewage effluent cleanup and extended end-member mixing analysis. Sci Total Environ 408:1315–1330
Neal C, Jarvie HP, Withers PJA, Whitton BA, Neal M (2010b) The strategic significance of wastewater sources to pollutant phosphorus levels in English rivers and to environmental management for rural, agricultural and urban catchments. Sci Total Environ 408:1485–1500
Neal C, Bowes M, Jarvie HP, Scholefield P, Leeks G, Neal M, Rowland P, Wickham H, Harman S, Armstrong L, Sleep D, Lawlor A, Davies C (2012) Lowland river water quality: a new UK data resource for process and environmental management analysis. Hydrol Process 26:949–960. doi:10.1002/hyp.8344
Némery J (2003) Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la Seine des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation. PhD thesis, Université Paris VI—Pierre et Marie Curie
Némery J, Garnier J (2007a) Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): agricultural and hydrographic P budgets. J Geophys Res 112:1–14. doi:10.1029/2006JG000331
Némery J, Garnier J (2007b) Typical features of particulate phosphorus in the Seine estuary (France). Hydrobiologia 588:271–290. doi:10.1007/s10750-007-0669-7
Némery J, Garnier J, Morel C (2005) Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. Biogeochemistry 72(1):35–66
Parliament Council of the European Union (2000) Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau
Passy P, Gypens N, Billen G, Garnier J, Thieu V, Rousseau V, Callens J, Parent JY, Lancelot C (2013) A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. J Mar Syst 128:106–122
Polus E, de Fouquet C, Flipo N, Poulin M (2010) Spatial and temporal caracterization of "river water bodies". Revue des Sciences de l'Eau/J Water Sci 23(4):415–429
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. Hydrol Process 25(2):217–233. doi: 10.1002/hyp.7838
Pujo-Pay M, Conan P, Oriol L, Cornet-Barthaux V, Falco C, Ghiglione JF, Goyet C, Moutin T, Prieur L (2011) Integrated survey of elemental stoichiometry (C, N, P) from the western to eastern Mediterranean Sea. Biogeosciences 8:883–899
Reddy KR, Kadlec RH, Flaig E, Gale PM (1999) Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. Crit Rev Environ Sci Technol 29(1):83–146
Redfield AC (1958) The biological control of chemical factors in the environment. Am Sci 64:205–221
Richter S, Völker J, Borchardt D, Mohaupt V (2013) The water framework directive as an approach for integrated water resources management: results from the experiences in Germany on implementation, and future perspectives. Environ Earth Sci 69:719–728
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
Rodier J (1984) L'analyse de l'eau, 7^{e} édn. DUNOD, Paris
Rossi CG, Heil DM, Bonumà NB, Williams JR (2012) Evaluation of the Langmuir model in the soil and water assessment tool for a high soil phosphorus condition. Environ Model Softw 38:40–49
Schulz M, Herzog C (2004) The influence of sorption processes on the phosphorus mass balance in a eutrophic German Lowland River. Water Air Soil Pollut 155(1–4):291–301
Seitzinger S, Mayorga E, Bouwman A, Kroeze C, Beusen A, Billen G, Drecht GV, Dumont E, Fekete B, Garnier J (2010) Global river nutrient export: a scenario analysis of past and future trends. Global Biogeochem Cycles 24:GB0A08. doi:10.1029/2009GB003587
Selig U, Schlungbaum G (2002) Longitudinal patterns of phosphorus and phosphorus binding in sediment of a lowland lake–river system. Hydrobiologia 472:67–76
Servais P, Garnier J (1993) Contribution of heterotrophic bacterial production to the carbon budget of the River Seine (France). Microb Ecol 25:19–33
Servais P, Billen G, Garnier J, Idlafkih Z, Mouchel J, Seidl M, Meybeck M (1998) Carbone organique: origine et biodégradabilité. In: La Seine en son bassin. Elsevier, pp 483–525
Smil V (2000) Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. Annu Rev Energy Environ 25:53–88
Steen I (1998) Phosphorus availability in the 21st century. Management of a non-renewable resource. Phosphorus Potassium 217:25–31
Stumm W, Morgan JJ (1981) Aquatic chemistry, 2nd edn. Wiley, New York
Stutter MI, Demars BOL, Langan SJ (2010) River phosphorus cycling: separating biotic and abiotic uptake during short-term changes in sewage effluent loading. Water Res 44:4425–4436
Takahashi M, Fujii K, Parsons TR (1973) Simulation study of phytoplankton photosynthesis and growth in the Fraser river estuary. Mar Biol 19:102–116
Thouvenot M, Billen G, Garnier J (2007) Modelling nutrient exchange at the sediment–water interface of river systems. J Hydrol 341:55–78
Turner RE, Rabalais NN (1994) Coastal eutrophication near the Mississippi river delta. Nature 368:619–621
Tusseau-Vuillemin MH, Garnier J, Servais P, Laroche L (2002) Charges domestiques spécifiques et rejets de station d'épuration. Tech. rep, PIREN-Seine

Vervier P, Bonvallet-Garay S, Sauvage S, Valett HM, Sanchez-Pérez JM (2009) Influence of the hyporheic zone on phosphorus dynamics of a large gravel-bed river, Garonne River, France. Hydrol Process 23:1801–1812

Vilmin L, Flipo N, de Fouquet C, Poulin M (2014) Pluri-annual sediment budget in a navigated river system: the Seine River (France). Sci Total Environ. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.110

Wade AJ, Whitehead PG, Butterfield D (2002) The integrated catchments model of phosphorus dynamics (INCA-P), a new approach for multiple source assessment in heterogeneous river systems: model structure and equations. Hydrol Earth Syst Sci 6(3):583–606

Wagener T, Sivapalan M, Troch PA, McGlynn BL, Harman CJ, Gupta HV, Kumar P, Rao PSC, Basu NB, Wilson JS (2010) The future of hydrology: an evolving science for a changing world. Water Resourses Research 46(W05):301. doi:10.1029/2009WR008906

Walling DE (1999) Linking land use, erosion and sediment yields in river basins. Hydrobiologia 410:223–240

Walling DE, Webb BW, Russell MA (1997) Sediment-associated nutrient transport in UK rivers. IAHS-AISH Publication 243:69–81

Wang Q, Li Y (2010) Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. J Soils Sediments 10(6):1159–1173

Wang Y, Shen Z, Niu J, Liu R (2009) Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. J Hazard Mater 162(1):92–98

Wetzel RG (1983) Limnology, 2nd edn. Saunders College Publishing

Withers PJA, Jarvie HP (2008) Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review. Sci Total Environ 400:379–395

Yuan Z, Liu X, Wu H, Zhang L, Bi J (2011) Anthropogenic phosphorus flow analysis of Lujiang County, Anhui Province, Central China. Ecol Modell 222:1534–1543

Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles

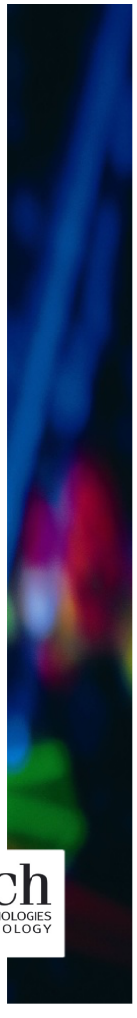
RÉSUMÉ : Dans le contexte des nouvelles exigences en termes de qualité des eaux du surface, les modèles hydro-biogéochimiques s'avèrent être des outils indispensables pour compléter notre compréhension du fonctionnement du milieu ou prévoir l'impact sur la qualité de l'eau de nouvelles mesures. L'objectif de cette recherche est de compléter notre compréhension du fonctionnement biogéochimique de la Seine en tirant parti de l'outil de modélisation PROSE pour quantifier l'effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de carbone et de nutriments exportés à l'estuaire. Dans une première étape, différents processus sont implémentés, calibrés et validés indépendamment, grâce à des jeux de données disponibles sur un linéaire de 220 km (de Paris jusqu'à l'estuaire), à différents pas de temps, pour la période 2007-2012. Ces améliorations sont réalisées grâce à l'utilisation directe de résultats expérimentaux, à l'extrapolation de résultats de couplage entre expériences de laboratoire et modélisation biogéochimique, ou encore grâce à l'analyse de mesures haute fréquence *in-situ*. Le modèle PROSE est ensuite utilisé pour établir un bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine dans cette zone fortement anthropisée. L'effet des processus pélagiques et benthiques sur les différents cycles biogéochimiques (carbone, azote, phosphore) est quantifié, pour différentes conditions hydrologiques, en amont et en aval de la plus grosse station d'épuration de l'agglomération parisienne. La précision spatio-temporelle du modèle est ensuite utilisée pour évaluer l'effet de la fréquence d'échantillonnage sur l'estimation des critères de qualité de l'eau au sens de la Directive Cadre sur l'Eau européenne. Les résultats soulignent l'importance d'une représentation précise des processus physiques (hydrodynamique et processus hydro-sédimentaires) pour la simulation des flux biogéochimiques dans le milieu et des échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau dans les modèles de qualité de l'eau. Ce travail illustre enfin toute l'utilité des modèles hydro-biogéochimiques pour venir en appui au suivi du milieu dans le cadre des objectifs actuels d'amélioration de la qualité des milieux aquatiques.

MOTS-CLÉS : modélisation hydro-biogéochimique, processus hydro-sédimentaires, nutriments, métabolisme écosystémique, compartiments pélagique et benthique, hydrosystème Seine

Modelling the biogeochemical functioning of the Seine River from Paris to the estuary at different temporal scales

ABSTRACT: Hydro-biogeochemical models are essential to complete our knowledge of the functioning of aquatic systems. They can moreover be used to forecast the impact of new management strategies on the future water quality. The aim of this thesis is to improve our understanding of the biogeochemical functioning of the Seine River downstream the Paris urban area by quantifying the effect of pelagic and benthic processes on the carbon and nutrient export to the estuary. Various processes are first implemented in the PROSE model, calibrated, and validated independently for the 2007-2012 period. For each one of these processes, appropriate methodologies are used. These methodologies include the direct use of experimentally obtained parameters, the upscaling of results from coupled laboratory experiments and stand-alone biogeochemical modelling, or the analysis of high frequency in-situ measurements. Different datasets, which are available at various time steps, allow the validation of these processes along the whole 220 km simulated stretch (from Paris to the entrance of the Seine River estuary). Once validated, the PROSE model is then used to assess the biogeochemical functioning of the Seine River along this highly anthropized stretch. The impact of pelagic and benthic processes on the different biogeochemical cycles (carbon, nitrogen, and phosphorus) is quantified for different hydrological conditions, up- and downstream the major waste water treatment plant of the Paris urban area. The model is then used to assess the effect of the monitoring frequency on the estimation of the water quality as defined by the European Water Framework Directive. The results highlight the importance of a detailed representation of physical processes for an accurate simulation of in-river biogeochemical fluxes and of exchanges at the sediment-water interface in water quality models. Having in mind the present targets for the improvement of the quality of water bodies, this work illustrates the importance of hydro-biogeochemical modelling as an essential complement to water quality monitoring strategies.

KEYWORDS: hydro-biogeochemical modelling, hydro-sedimentary processes, nutrients, ecosystem metabolism, pelagic and benthic compartments, Seine River hydrosystem



MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY