UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE E.M.S.T.U.

Laboratoire E.A. 6293 GéoHydrosystèmes COntinentaux (GéHCO)

THÈSE présentée par

Camille MINAUDO

4 Décembre 2015 à Tours

pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université François - Rabelais de Tours**

Discipline/Spécialité : **Géosciences Environnement**

Analyse et modélisation de l'eutrophisation de la Loire

THÈSE encadrée par :		
Florentina MOATAR	directrice	Professeur, Université de Tours
Nathalie GASSAMA	co-directrice	Maitre de conférences HDR, Université de Tours
RAPPORTEURS :		
Jean-Pierre DESCY		Professeur, Université de Namur, Belgique
Thomas HEIN		Professeur, Université de Vienne, Autriche

JURY :	
Gilles BILLEN	Directeur de Recherche, UMR CNRS METIS, Paris
Florence CURIE	Maitre de conférences, Université de Tours
Jean-Pierre DESCY	Professeur, Université de Namur, Belgique
Chantal GASCUEL	Directrice de Recherche, INRA, Rennes
Nathalie GASSAMA	Maitre de conférences HDR, Université de Tours
Thomas HEIN	Professeur, Université de Vienne, Autriche
Florentina MOATAR	Professeur, Université de Tours
Julien NÉMERY	Maitre de conférences, Grenoble INP
Membre invité :	
Olivier COULON	Chef de projet, Agence de l'Eau Loire-Bretagne, Orléans

« Le phytoplancton du fleuve est pauvre en espèces et en individus »

Jean des Cilleuls, 1928.
Le Phytoplancton de la Loire dans la région Saumuroise,
Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie.

photo utilisée en couverture de manuscrit :
C. Minaudo, La Loire à Chaumont, Juillet 2015

Remerciements

Encadrement de thèse, collaborations professionnelles, mots de soutien et d'encouragement, discussions légères ou passionnées pour simplement décrocher le cerveau du boulot,… Les personnes qui ont contribué à ma thèse sont nombreuses, et je tiens ici à les remercier chaleureusement. Je suis heureux de pouvoir mentionner ici le nom de ceux qui ont œuvré dans l'ombre ou la lumière, toujours à mes côtés.

Tout d'abord, je remercie Thomas Hein et Jean-Pierre Descy d'accepter d'examiner mon travail.

J'adresse également mes remerciements à mes encadrantes, Florentina, Nathalie et Florence, pour l'aide et la confiance qu'elles ont su m'apporter tout au long de mon travail. La diversité de leurs compétences m' a permis d'aborder mon sujet de thèse avec différents regards, d'autant plus que mon travail fait appel à plusieurs thématiques de recherche qui se complètent, mais qui ne sont pas toujours pratiquées ensemble. Un grand merci, en particulier, pour leurs remarques sur mon manuscrit de thèse, qui m' a véritablement aidé à être plus précis et direct dans mon discours.

Ma thèse m' a permis d'établir des collaborations fortes, et je remercie profondément Michel Meybeck, Alexandra Coynel, Henri Etcheber, Maria Leitao, Andras Abonyi, Gilles Billen, Olivier Coulon et Yann Jullian pour leurs expertises et leur extrême gentillesse. Les discussions que nous avons eu ensemble m'ont largement aidé à avoir une vision complète et détaillée du fonctionnement biogéochimique de la Loire.

Par ailleurs, le suivi à échelle journalière de la qualité de l'eau de la Loire a mobilisé de nombreuses personnes. Les « agents préleveurs » ont courageusement prélevé et conditionné à eux seuls près de 3300 échantillons quelque soit la météo (de l'amont vers l'aval : André Dubois, les deux Bruno, Laurence Lanctin, Yannick Bennet, Hervé Couet, Didier Louvel). Les personnes qui ont ensuite analysé les innombrables échantillons ont abattu un énorme travail (Laureline Gorse, Eric Imbert, Isabelle Pene, Anne-Marie Lançon, Nathalie Le Bris). Ce suivi a demandé un véritable effort, mais ceci a permis d'acquérir des données de qualité et apporte à ma thèse un atout majeur. Je suis donc extrêmement reconnaissant à tous pour vos efforts et votre rigueur. Merci !

Je souhaite également remercier Odile Soulignac de la STEP de l'agglomération de Tours (La Grange

David) pour avoir accepté sans hésiter d'aller fouiller dans les archives pour retrouver des données anciennes des rejets de phosphore de l'agglomération tourangelle, et cela avec une superbe bonne humeur ! Ces données sont précieuses et je suis heureux de les présenter dans ce manuscrit. J'ai également échangé avec Emma Gouze, Cécile Doukouré et Philippe Gosse d'EDF R&D, et je vous remercie pour nos discussions à propos des suivis en continu de l'oxygène dissous dans la Loire. Jean-Philippe Vidal a également été de bon conseil pour le traitement des données SAFRAN, et Dominique Thiéry a été d'une rapidité exemplaire pour faire tourner le modèle EROS réactualisé sur la période récente, et me permettre ainsi d'utiliser mon modèle numérique.

J'ai eu la chance de réaliser cette thèse au laboratoire GéHCO, dans une ambiance excellente. Je me souviendrai toujours, de ma première venue à Tours pour visiter le laboratoire : les « Ca-mille ! Ca-mille ! Ca-mille !… » que vous-tous aviez scandé en tapant du point sur la table après m'être présenté au cours du pot de départ de l'un d'entre vous, m'ont tout de suite donné le ton des années à venir. J'étais extrêmement heureux de passer trois ans en la compagnie de personnes aussi touchantes que vous, venant d'endroits si différents, et faisant route vers des horizons si multiples.

Dans ce laboratoire, on rencontre des grands voyageurs, des fous de la Touraine, des montagnards, des marins, des artistes, des pragmatiques, des timides, des extravertis, des bons blagueurs, des philosophes, des champions de contrepèterie, des amoureux du cailloux, des poètes, des sans-gêne, des discrets, des cinéphiles, des festivaliers, des sportifs, des actifs, des militants, des naturalistes, surtout des gens d'ailleurs, mais finalement tous un peu d'ici.

On entend des rires à gorge déployée, des fous-rires jusqu'aux larmes, des « ça va ma poulette ? » dans le couloir complétés par des « Oui et toi mon bichon ? » depuis l'un des bureaux, des « Kikoo… », des accents qui chantent ou des expressions venues de lointains terroirs. On entend aussi des machines qui scient, qui tapent, qui tamisent, qui mélangent, qui injectent, qui mesurent, qui chauffent, qui refroidissent. On entasse des caisses d'échantillons de sable ou des carottes sédimentaires, on sait célébrer comme il se doit les arrivées et départ de tous, on sait faire la fête, se déguiser, déguster du bon vin, faire des championnats de pétanque, ou des concours de palets Bretons et de Molki.

J'ai rencontré beaucoup de gens qui me sont aujourd'hui fort précieux, et c'est à eux que je dédie cette thèse.

Parmi ceux-là, j'ai rencontré ma merveilleuse Lauren, qui, d'une main tendue dans le noir, a transformé ma vie et la fait rayonner. Merci pour ton soutien constant et sans faille, d'être *such a glass half full person* en toute circonstance et en toute simplicité.

Ma famille et mes amis m'ont aussi largement accompagné dans cette aventure académique, bien qu'il ne soit pas toujours facile de comprendre qu'un montagnard comme moi puisse se pencher avec passion sur les problèmes rencontrés dans les rivières d'un lointain plat-pays. Je vous remercie du fond du cœur pour vos mots d'encouragement, et pour m'offrir souvent l'opportunité de sortir la tête hors de l'eau.

Je ne peux clore cette section de Remerciements sans mentionner Archive, Sibelius, Bach, Mendelssohn, Ez3kiel, Hans Zimmer, James Horner et John Williams pour avoir accompagné ma thèse en musique et aider à ma concentration. Si l'on doit la mise en page de ce manuscrit au logiciel InDesign, je ne remercie en revanche pas ce logiciel d'avoir planté trois jours avant la date limite de rendu du manuscrit, m'obligeant à refaire toute la mise en page de A à Z !

« Tu verras, c'est génial quand t'écris les remerciements de ta thèse ! » m'avait-on promis à plusieurs reprises.

C'est vrai, j'y ai pris grand plaisir !

Résumé

La contamination des milieux aquatiques par des apports urbains ou agricoles d'azote ou de phosphore peut, sous certaines conditions, faire proliférer la biomasse phytoplanctonique. Ce phénomène, l'eutrophisation, a des conséquences néfastes pour la santé des écosystèmes fluviaux et soulève également des enjeux sanitaires, sociaux-économiques et sécuritaires.

Le fleuve de la Loire (France) est particulièrement sensible à l'eutrophisation, avec une forte pression agricole et urbaine, des étiages prononcés, et une morphologie fluviale à chenaux multiples qui ralentit l'écoulement, laissant pleinement au phytoplancton le temps de se développer. En effet, la Loire présentait dès la fin des années 1970 des conditions particulièrement eutrophes, avec dans sa partie basse (Loire Moyenne et Aval) des concentrations extrêmes de phytoplancton (> 250 µg L^{-1} de chlorophylle *a* pendant l'été). L'estuaire de la Loire était alors reconnu comme une zone régulièrement en anoxie l'été, du fait de la dégradation des quantités considérables de matière organique labile.

Dans ce contexte, ce travail a pour objectif d'étudier les conditions physiques et chimiques qui causent dans la Loire ces développements excessifs de phytoplancton, et de mettre en évidence les modifications des équilibres biogéochimiques qui en résultent. L'analyse des variables de l'eutrophisation a été conduite sur plusieurs niveaux d'échelle temporelle et spatiale, sur la base de longues chroniques de qualité de l'eau (1980-2012), de données acquises à échelle journalière pendant la thèse (2012-2014), et d'un modèle numérique biogéochimique à résolution horaire.

Dans un premier temps, la trajectoire de l'eutrophisation a été mise en évidence entre 1980 et 2012. Depuis les conditions hypereutrophes des années 1980, la biomasse phytoplanctonique qui se développe en période estivale a été réduite d'un facteur 3 dans la Loire et dans ses affluents, de manière concomitante avec la baisse généralisée d'un facteur 2 des teneurs en phosphore biodisponible. La Loire est toujours classée comme eutrophe, puisqu'une quantité considérable de phytoplancton peut encore se développer et impacter la qualité de l'écosystème. Les signes sont néanmoins nettement moins alarmants qu'ils n'étaient dans les années 1980 grâce aux mesures de réduction des rejets de phosphore. Ces évolutions fortes ont eu une incidence directe sur l'équilibre biogéochimique du fleuve

et sur les dynamiques spatio-temporelles des variables de l'eutrophisation. L'identification des relations qui relient fortement les matières en suspension et les pigments chlorophylliens au carbone organique particulaire a permis de reconstituer les évolutions spatiales de la composition et des flux de carbone organique du fleuve depuis 1980. La production de carbone organique particulaire autochtone, qui était considérable dans les années 1980-90, est aujourd'hui largement limitée, mais constitue toujours une part significative des flux de carbone organique entrant dans l'estuaire en période estivale.

Les processus de contrôle du développement phytoplanctonique ont été mis en évidence sur la base d'un suivi à échelle journalière de l'ensemble des variables-clés de l'eutrophisation (nutriments, pigments chlorophylliens, comptage et identification du phytoplancton et paramètres physicochimiques) réalisé pendant trois ans (Nov. 2011 - Oct. 2014), à trois stations différentes. Les variations de débit contrôlent à la fois positivement et négativement la dynamique du phytoplancton. Les conditions d'étiage établissent des conditions physiques favorables au développement du phytoplancton (long temps de parcours, faible hauteur d'eau, sédimentation des particules en suspension). Au contraire, des débits plus forts contraignent fortement la biomasse (dilution de la colonie de phytoplancton, réduisant les chances de survie des espèces, diminution du temps de parcours de la masse d'eau, apport de sédiments en suspension qui augmente la turbidité et donc diminue l'énergie lumineuse disponible). Paradoxalement, les apports de matières en suspension en période de bloom perturbent fortement la biomasse phytoplanctonique mais aussi rechargent le système en phosphore particulaire, qui sera ensuite partiellement transformé en phosphore dissous biodisponible et aussitôt absorbé, dès que les conditions physiques le permettront.

Enfin, la modélisation à pas de temps fin des processus biogéochimiques conforte l'analyse effectuée sur les données journalières. Cette approche par modélisation identifie clairement le phénomène de limitation du phytoplancton par le phosphore et souligne la forte variabilité temporelle des métriques de l'eutrophisation, remettant en cause les suivis réglementaires de la qualité des eaux exécutés avec une fréquence mensuelle. Le modèle montre aussi l'importance de la prise en compte des populations de *Corbicula* dans le fonctionnement biogéochimique du fleuve puisque ce mollusque bivalve invasif réduirait significativement la biomasse phytoplanctonique, ce qui influerait donc directement les cycles des nutriments, de l'oxygène et du carbone.

Le système de la Loire est donc en perpétuelle recherche d'équilibre, essayant de s'adapter aux pressions

anthropiques changeantes. L'attention se tourne aussi vers l'eutrophisation des zones marines côtières, d'autant plus que les espèces d'algues en milieu marin sont sensibles à la disponibilité en azote et que les flux de nitrate exportés vers l'estuaire de la Loire continuent d'augmenter légèrement.

Abstract

Under certain conditions, the nutrients enrichment of water bodies by urban or agricultural sources can result in an excessive phytoplankton development. This phenomenon, eutrophication, has many undesirable effects on the aquatic ecosystem and also raises human health issues as well as socio-economic and safety concerns.

The River Loire (France), is especially sensible to eutrophication, with a significant urban and agricultural pressure, low water levels in summer, and its multiple channels morphology slowing down the water velocity. All these factors combined favor phytoplankton development. Indeed, the Loire River was known to be highly eutrophic at the end of the 1970s, especially in its lower reaches (Middle and Lower Loire) with extreme phytoplankton growth (chorophyll *a* concentration up to 250 µg L^{-1} in summer). The Loire estuary was often in state of anoxia in summer, as a result of biodegradation of large quantities of labile organic matter.

In this context, this thesis aims at studying the physical and chemical causes and consequences that result from excessive phytoplankton growth in the Loire River. The analysis identified some parameters characterizing river eutrophication and was conducted on several spatial and temporal scales. This was based on long-term water quality time-series (1980-2012), a daily survey carried out during this work (2012-2014), and the numerical modeling of the river biogeochemical functioning with an hourly resolution.

First, the eutrophication evolution was evidenced from 1980 onwards. Phytoplankton developments in summer were divided by a factor of 3 in the Loire River and in the main tributaries, synchronously with the generalized reduction of bioavailable phosphorous by a factor of 2. The Loire River is still eutrophic, as large amounts of phytoplankton still grow and affect the water quality. However, controlling and limiting phosphorous sources greatly reduced the extent of phytoplankton blooms. These trajectories clearly affected the river biogeochemistry and highly changed the spatio-temporal dynamics of the eutrophication variables. Some strong relationships were evidenced between suspended solids, pigments and particulate organic carbon and allowed to reconstitute unmeasured algal and detrital particulate organic carbon, and estimate the total organic carbon fluxes from 1980 onwards. Some large quantities of organic carbon had autochthonous origins in the 1980s and 90s and still represent

a significant amount of the fluxes entering the estuarine zone in summer.

The interactions between phytoplankton development, biogeochemical processes and hydrological events were clearly evidenced in the Loire River, based on an original survey of the key-parameters (nutrients, chlorophyll pigments, phytoplankton, physico-chemical variables), carried out during three years at a daily scale and at three different locations. The hydrological variations impacted both positively and negatively the phytoplankton dynamic and assemblage. Low discharge levels set up favorable physical conditions for phytoplankton growth (long water travel time, limited water depth, suspended particles sedimentation). Conversely, higher discharge levels highly limited the phytoplankton biomass (dilution of the colony, wash-out, limited travel time, remobilization of suspended sediments increasing turbidity). Paradoxically, some minor river flow variations in summer played two opposed roles, first disturbing the phytoplankton by diluting the biomass and remobilizing suspended sediments, but also indirectly supplying the system with more available phosphorus immediately used by the phytoplankton biomass.

The high temporal modelling of the biogeochemical processes in the Middle Loire supported and completed the analysis conducted on daily data. The phosphorous limitation was clearly evidenced, and the high temporal variability of the main parameters characterizing eutrophication were clearly highlighted, questioning the monthly frequency of the water quality regulatory survey in rivers. The model also pointed out the significant role played by *Corbicula* invasive clams in the river biogeochemical functioning, substantially reducing the phytoplankton biomass, and thus impacting the nutrients, oxygen and carbon cycles.

Thus, the Loire ecosystem is permanently trying to adapt to a changing level of anthropogenic pressures. Eutrophication processes have reduced in the River system but keep affecting the coastal zone, especially because algal species in marine environment are sensible to nitrogen bioavailability and nitrate exports to the Loire estuary are still slightly increasing.

Table des matières

Remerciements i
Résumé v
Abstract ix
Glossaire des abréviations 29

Introduction 33

Chapitre I – Etat des connaissances sur l'eutrophisation et Problématiques de la thèse 39

I.1. « Eutrophisation » : de quoi parle-t-on ? 39
I.2. Les processus de l'eutrophisation 40
I.2.1. Causes et conséquences de l'eutrophisation 40
I.2.2. Classification des niveaux trophiques 43
I.2.3. Mécanismes de l'eutrophisation dans les rivières 44
I.3. Vers une restauration des masses d'eau eutrophisées ? 46
I.3.1. Contrôle des apports ponctuels 47
I.3.2. Contrôle des apports diffus 48
I.3.3. Trajectoires de restauration des masses d'eau 49
I.4. Les modèles numériques hydro-biogéochimiques 51
I.5. Problématiques de la thèse 54
I.5.1. Quels verrous subsistent pour l'étude de l'eutrophisation dans les rivières ? 54
I.5.2. Choix du site d'étude – La Loire, un fleuve eutrophisé 56

Chapitre II – Stratégie d'étude 61

II.1. Site d'étude 61
II.1.1. Caractéristiques physiques et hydrologiques de la Loire 61
II.1.2. Pressions agricoles et urbaines dans le bassin de la Loire en lien avec l'eutrophisation 65

II.1.2.1. Pressions actuelles 65
II.1.2.2. Evolution pluri-décennale des pressions urbaines et agricoles 68
II.1. Données 70
II.1.1. Données acquises 70
II.1.1.1. Suivi de l'eutrophisation de la Loire à pas de temps fin (2011-2014) 70
II.1.1.2. Corbicules et macrophytes 74
II.1.2. Données externes 74
II.1.2.1. Débits 74
II.1.2.2. Données long-terme de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne 75
II.1.2.3. Données en continu : température de l'eau, O2 et pH 76
II.1. Modélisation numérique de la biogéochimie de la Loire 78

Chapitre III – Evolution de l'eutrophisation de la Loire depuis 1980 81

Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980-2012) 85
III.1. Introduction 86
III.2. Study area and data compilation 87
III.2.1. Geographical and physical characteristics 87
III.2.2. River monitoring datasets 90
III.3. Methods 91
III.3.1. Data pre-processing 91
III.3.2. Building up spatio-temporal diagrams 92
III.3.3. Time series decomposition 92
III.4. Results 93
III.4.1. Long term trends and longitudinal distributions of Chl. a and nutrients 93
III.4.2. Seasonal shifts across the longitudinal distribution of Chl. a and nutrients 96
III.4.3. Analysis of the main tributaries variations and their impacts on the Loire long-term trends 98

III.4.4. Seasonal amplitudes of Chl. a, nutrients, O2 and pH in the Middle Loire 99
III.5. Discussion 101
III.5.1. Role of agricultural and urban pressures on the Loire long-term variations 101
III.5.2. Nutrient limitation variation since 1980 103
III.5.3. Daily O2 and pH amplitudes as indicators of eutrophication mitigation 104
III.6. Conclusions 105

Chapitre IV – Impact de l'eutrophisation sur la dynamique du carbone organique 109

Using recent high-frequency surveys to reconstitute 35 years of organic carbon variations in an eutrophic lowland river 115
IV.1. Introduction 116
IV.2. Sites location and methods 118
IV.2.1. Study area 118
IV.2.2. Datasets 118
IV.2.2.1. High frequency survey data sets 119
IV.2.2.2. Long term datasets 120
IV.2.2.3. Water discharge time series 120
IV.2.3. Partitioning organic carbon 121
IV.2.4. Estimating POC concentrations from TSS and total pigments datasets 122
IV.2.5. Fluxes calculations 122
IV.3. Results 124
IV.3.1. High frequency variability of Q, TSS, total pigments and organic C concentrations during Nov.2011-Nov.2013 124
IV.3.1.1. Selection and characterization of hydrological and biological events 124
IV.3.1.2. Fluxes budget and TOC composition 127
IV.3.2. Reconstituting organic carbon loads of the past (1980-2013) 129
IV.3.2.1. Cross-validation of POC load estimation based on TSS and pigments series 129
IV.3.2.2. Uncertainties due to sampling frequency 129

IV.3.2.3. Annual TOC loads evolution since 1980 130
IV.4. Discussion 132
IV.4.1. TOC evolution in a river mitigating from eutrophication 132
IV.4.2. The interest of high-frequency surveys over an extended river course 135
IV.5. Conclusion 136

Chapitre V – Fonctionnement biogéochimique actuel de la Loire à échelle journalière 139

Daily scale interactions between phytoplankton development, biogeochemical processes and hydrological events in a P-limited eutrophic lowland river 143
V.1. Introduction 144
V.2. Method 145
V.2.1. Study area and stations location 145
V.2.2. Daily discharge data 146
V.2.3. Sampling and analytical procedure 146
V.2.4. Hourly dissolved O2 and water temperature 147
V.2.5. Selection of specific hydrological and biological events 148
V.2.6. Fluxes calculation 148
V.3. Results 148
V.3.1. River discharge and temperature 148
V.3.2. Total suspended solids 151
V.3.3. Total pigment, phytoplankton and dissolved oxygen 151
V.3.4. Spatio-temporal variations and speciation of organic carbon and nutrients 154
V.3.5. Influence of the main tributaries on the Lower Loire 156
V.4. Discussion 156
V.4.1. Hydrological control on phytoplankton development 156
V.4.1.1. Phytoplankton growth depends first on hydrological conditions 156
V.4.1.2. Unclear correlation between pigments concentration and phytoplankton biomass 157
V.4.1.3. Phytoplankton activity impacts the river biogeochemistry when allowed by discharge conditions 157

V.4.1.4. Storm events in summer impact both negatively and positively phytoplankton....160
V.4.1.5. Sedimentation losses of diatoms or competition with green algae?....161
V.4.2. Several signs of macrophytes abundance and activity.... 162
V.4.3. Abnormal phytoplankton sizes and morphologies: an adaptation to a changing environment? 163
V.5. Conclusions 164

Chapitre VI – Modélisation numérique du fonctionnement biogéochimique de la Loire Moyenne à haute résolution spatiale et temporelle.... 167
VI.1. Développement du modèle 168
VI.1.1. Couplage T-NET – RIVE 168
VI.1.1.1. Description du modèle thermique T-NET....169
VI.1.1.2. Description du modèle biogéochimique RIVE....170
VI.1.2. Conduite du calcul dans le modèle 173
VI.1.2.1. Initialisation des variables....173
VI.1.2.2. Calcul au nœud amont pour les variables du compartiment EAU 173
VI.1.2.3. Propagation du signal vers l'aval 174
VI.2. Forçages du modèle 176
VI.2.1. Données météorologiques.... 176
VI.2.2. Hydrodynamique 177
VI.2.3. Morphologie des cours d'eau.... 178
VI.2.4. Apports diffus 178
VI.2.4.1. Travaux antérieurs....178
VI.2.4.2. Nouvelle estimation des apports diffus de MES et de phosphore....182
VI.2.5. Apports ponctuels 185
VI.2.6. Données utilisées en entrée de la zone d'étude (Saint Satur, S1) 186
VI.2.7. Données de validation 187
VI.3. Test de performance du modèle.... 187

VI.4. Résultats 188
VI.4.1. Temps de calcul du modèle et dispersion numérique 188
VI.4.2. Chroniques simulées à Cinq Mars (S2) pour les principaux paramètres 188
VI.4.3. Représentation Lagrangienne des résultats 191
VI.4.4. Bilan de flux pour chaque composante des principaux paramètres 194
VI.5. Analyse critique du modèle 200
VI.5.1. Liens de dépendance entre les variables du modèle 200
VI.5.2. Calage de la dynamique des MES et du phosphore 202
VI.5.3. Sensibilité aux apports diffus de surface 205
VI.5.4. Impact des populations de *Corbicula* sur la biogéochimie de la Loire 208
VI.6. Conclusion 209

Chapitre VII - Conclusion générale 213
VII.1. Les métriques de l'eutrophisation 213
VII.2. Trajectoires passée et future de l'eutrophisation de la Loire 217

Bibliographie 221
Annexe A – Example of very small phytoplankton sizes 245
Annexe B – Unusual pennates shapes 246
Annexe C – Schémas conceptuels des processus du modèle RIVE par paramètre 247
Annexe D – Liste des publications et communications 255

Liste des Figures

Fig. I. 1. Evolution de la consommation mondiale en engrais inorganiques phosphatés et azotés depuis 1950. Données issues de Smil (2000) et de Frink et al. (1999). 41

Fig. I. 2. Evolution des concentrations en nitrate (haut), orthophosphates et chlorophylle-a (bas) dans le Rhin à Bimmen, des années 1950 à 2000 (d'après Hartmann et al. (2007) et Friedrich and Pohlmann (2009)). 42

Fig. I. 3. Evolution du traitement des eaux usées urbaines en Europe depuis 1990. Agence Environnementale Européenne (2012). 47

Fig. I. 4. Evolution mensuelle et moyenne mobile sur un an des concentrations en nitrates de la Tamise à Hampton (juste en amont de Londres) depuis 1870. Modifié d'après Howden et al. (2010). 49

Fig. I. 5. Evolution des concentrations en phosphore total dans le lac Léman depuis 1957. Modifié d'après Anneville et al. (2002) 49

Fig. I. 6. Représentation schématique des échelles spatiales et temporelles abordées dans le travail de thèse. 59

Fig. II. 1. Grands bassins versants et occupation du sol du bassin de la Loire. Trois barrages sont situés en Loire Amont et Allier (G : Grangent, V : Villerest, N : Naussac). 62

Fig. II. 2. Caractéristiques géologiques et géographiques (altitude, surface drainée, occupation du sol et densité de population) du bassin de la Loire selon un profil longitudinal entre la source et Montjean-sur-Loire. Géologie simplifiée : Lino et al. (2000) ; hydrologie : Banque Hydro ; occupation du sol : Corine Land Cover (2006) ; population : INSEE (2008) ; vues aériennes : Google maps (2014). 63

Fig. II. 3. Profil longitudinal des débits mesurés et temps de parcours estimés pour une situation d'étiage (haut) et de crue (bas) calculés à partir des données observées pour les débits et des résultats de simulation du module hydrodynamique de T-NET (Beaufort et al. 2015) au cours de l'année hydrologique 2011-2012 64

Fig. II. 4. Evolution des températures estivales dans la Loire Moyenne (moyenne Juin-Août) depuis 1980. D'après Moatar and Gailhard (2006). 65

Fig. II. 5. Rejets ponctuels des stations d'épuration des effluents domestiques et industriels : nombre d'équivalents habitants, rejets d'azote total et de phosphore total. Données AELB 2010. 66

Fig. II. 6. Apports diffus de silice calculés selon les travaux de Meybeck (1986) à partir de la lithologie simplifiée du bassin. 67

Fig. II. 7. Surplus d'azote et de phosphore calculés par le modèle NOPOLU pour l'année 2010 sur le bassin de la Loire à Montjean (données d'après Snoubra 2013). 67

Fig. II. 8. Evolution de la charge de phosphore produite par l'agglomération de Tours et des rejets de phosphore issus de la station d'épuration de la Grange David (400 000 équivalent-habitant) depuis 1992. 69

Fig. II. 9. Evolution des surplus d'azote pour le département du Loir et Cher représentatif des cultures céréalières intensives. D'après Poisvert et al., soumis. 69

Fig. II. 10. Sites suivis au cours de la thèse. Stations 1 à 3 : suivis quotidien ou tous les 3 jours de la biogéochimie et des corbicules. Stations A à I : échantillonnage des corbicules au cours de l'été 2014. Les macrophytes n'ont été échantillonnés qu'aux stations 1 et 2 au cours de l'été 2014. La station H correspond aussi au suivi horaire de la centrale nucléaire d'Avoine. . 71

Fig. II. 11. Variations hydrologiques de la Loire à Tours (Mirabeau) et à Montjean au cours des années 2011-2014. Les valeurs médianes sont calculées sur les périodes de données disponibles à chaque station (1998-2014 et 1863-2014 à Tours et Montjean respectivement). De manière similaire, les courbes enveloppes min et max correspondent aux probabilités de non-dépassement pour des évènements d'une période de retour de 5 ans. 75

Fig. II. 12. Exemple de critique des données long-terme de l'AELB. Concentration en orthophosphate à Orléans. 77

Fig. II. 13. Schéma de construction simplifié du modèle biogéochimique mis en œuvre. 79

Fig. II. 14. Description spatiale du réseau hydrographique de la zone modélisée selon une topologie de réseau. 79

Fig. III. i. Schéma conceptuel des dynamiques saisonnières en 1990 et 2010 des principales métriques de l'eutrophisation, pour différents secteurs du bassin de la Loire et à l'exutoire des principaux affluents. 83

Fig. III. ii. Schéma conceptuel de l'évolution de l'eutrophisation depuis 1980 dans la Loire Moyenne selon les périodes hivernale (Novembre à Mars) et estivale (Avril à Octobre). 83

Fig. III. 1. Loire River Basin. Dark circles: sites of regulatory surveys. White circles: Nuclear Power Plants sampling sites. A to E: regulatory survey stations at tributaries outlets. G, V, N: three major dams, respectively Grangent, Villerest and Naussac. The estuarine influence begins downstream of station 21. 88

Fig. III. 2. Longitudinal profiles of summer median Chl. a (a), winter median PO43- (b) and NO3- (c). Averages for three periods, in relation to % arable land (2006) and population density (2008) tested as eutrophication control variables. Uncertainty bars are due to sampling frequency. Arrows and capital letters (A to E) represent confluences with major tributaries (Fig. 1). 94

Fig. III. 3. Spatio-temporal diagrams of monthly median levels of Chl. *a* (a), PO_4^{3-} (b) and NO_3^- (c) during three periods along a longitudinal profile. Dotted vertical lines correspond to the monitoring stations (Fig.1). 97

Fig. III. 4. Trends and seasonal components at station 18 of Chl. a (a), phosphate (b) and nitrate (c). Corresponding time series of monthly medians of both daily min and max of O2 (d) and pH (e) and their amplitude dynamics at station 19 (i.e. delta O2 and delta pH). Daily average water temperature (f, grey line) and summer percentile 90% temperature (black circles) at station 19 and summer 10% percentile discharge (white circles) at station 18 since 1980. 100

Fig. III. 5. Variations of total nitrogen over total phosphorus molar ratios ranges during *summer* and *winter* in the Middle Loire (station 18) since 1980 and compared to the Redfield limit (dotted line). Each patch is composed at the bottom by the percentile 10% of the recorded data and percentile 90% at the top, and y-axis is logarithmic. 104

Fig. IV. i. Schéma conceptuel d'identification des relations du modèle construit..... 110

Fig. IV. ii. Schéma conceptuel de validation du modèle de prédiction/reconstitution des concentrations en COP à partir des séries de concentration en MES et pigments totaux. 111

Fig. IV. iii. Evolution spatiale de la composition du carbone organique dans la Loire Moyenne et Aval en période hivernale (haut) et estivale (bas). Flux moyens journaliers calculés à partir des données à échelle journalière..... 113

Fig. IV. iv. Evolution spatiale et temporelle long-terme (1980-2013) de la composition du carbone organique dans la Loire Moyenne et Aval. Flux reconstitués selon le modèle de prédiction des concentrations en COP à partir des concentrations en MES et en pigments totaux (Fig. IV.i)..... 114

Fig. IV. 1. Study area and sampling stations locations. 119

Fig. IV. 2. Example of POC to pigments ratios at station 2 highlighting the ground-level used to calculate autochthonous POC. 121

Fig. IV. 3. Example of the autochthonous TSS assessment at station ORL based on the relationship between TSS and total pigments (1980-2012). 121

Fig. IV. 4. High-frequency recorded data at the three stations highlighting the selected hydrological and biological events during the period of study..... 125

Fig. IV. 5. Calculated POC composition at the three stations during the period of study. Dark shades correspond to the computed algal POC and grey shades to the detrital POC. White dots represent the observed total phytoplankton biomass. 126

Fig. IV. 6. Fluxes duration curves of TSS, pigments, DOC and POC at station 2. 128

Fig. IV. 7. Performances of the POC estimation compared to the observations at the three stations with a focus on the station 2. The total POC flux errors are also indicated for each station. 129

Fig. IV. 8. Reconstituted algal and detrital POC loads and computed DOC loads highlighting in grey the uncertainties due to a varying sampling frequency at stations S1, ORL, S2 and S3 since 1980. Black dots represent the mean annual water discharge and dotted lines are the reconstituted DOC fluxes from the regression between DOC and Q (see Tab. III.4). 131

Fig. IV. 9. Seasonal evolution from 1980 onwards at station 2 of the TOC composition (DOC, detrital and algal POC) and the TSS composition (allochthonous and autochthonous TSS). Panels on the right (2012-2013) were computed from the high-frequency datasets... 133

Fig. V. i. Schéma des processus biogéochimiques mis en évidence dans ce chapitre. Les flèches en pointillés concernent des hypothèses formulées non vérifiables avec le jeu de données acquis. 141

Fig. V. ii. Correspondance entre biomasse phytoplanctonique et concentration en pigments totaux issue du suivi à haute fréquence temporelle 2011-2014. A gauche, relation linéaire sur toutes les valeurs, à droite, relation linéaire sur les valeurs pour lesquelles les diatomées (DIA) dominent. 142

Fig. V. 1. Fig. 1 Loire River basin. Stations 1 to 3: daily water sampling for the period Nov. 2011-Oct. 2014. Stations A: Dissolved O2 and water temperature continuously recorded upstream the nuclear power plant water intake..... 146

Fig. V. 2. Survey results overview, at stations 1, 2, 3 and dissolved oxygen and water temperature at station A (nuclear power plant hourly records) between November 2011 and October 2014..... 149

Fig. V. 3. Variations of phytoplankton (total pigment and phytoplankton biomass) and water temperature (10 years daily average T avg, and continuous records T), TSS, Q, DSi, NO3, PO4 and delta O2 at S2 during summers 2012, 2013 and 2014. Dash line rectangle in

summer 2013 corresponds to the close-up figure 5 152

Fig. V. 4. Impact of phytoplankton activity assessed by total pigment concentration on TSS, POC and PO4 concentrations..... 158

Fig. V. 5. Dynamic of discharge, phosphorus (TP and PO4) and TSS concentrations at S2 during a selected period in spring 2013..... 160

Fig. V. 6. Centric diatoms size repartition and orthophosphate concentration at S2 during summer 2013. Grey arrows indicate samples with deformed pennates diatoms (see section 4.3 and Appendix 2 for further details)..... 164

Fig. VI. 1. Schéma de construction du couplage RIVE – T-NET. 169

Fig. VI. 2. Performances du modèle T-NET sur un grand cours d'eau (a et c), et sur un petit cours d'eau (b et d) au cours de l'année 2009 (haut) avec un zoom sur le mois de juillet (bas). D'après Beaufort et al. (2015a)..... 170

Fig. VI. 3. Schéma simplifié des processus modélisés par RIVE (Vilmin 2014). 171

Fig. VI. 4. Description du réseau hydrographique selon une topologie de réseau et objets EAU et SEDIMENT pris en compte dans le modèle..... 171

Fig. VI. 5. Conduite du calcul dans le modèle selon une topologie de réseau. 175

Fig. VI. 6. Découpage de la zone d'étude pour la simulation hydrologique EROS et le calcul des apports diffus. 177

Fig. VI. 7. Comparaison des concentrations moyennes interannuelles 2005-2011 observées sur des cours d'eau de tête de bassin (ordre de Strahler <2) avec les concentrations des apports diffus de surface forcés en entrée du modèle pour les paramètres MES, NO3, PIT et SIO. NB : les estimations de PIT sont comparées à des données de phosphore total observé. 181

Fig. VI. 8. Comparaison des concentrations moyennes interannuelles 2000-2010 observées dans les nappes libres du bassin avec les concentrations des apports diffus souterrains forcés en entrée du modèle pour le nitrate et la silice dissoute. 181

Fig. VI. 9. Modification apportées aux apports diffus de surface de MES et de PIT. 183

Fig. VI. 10. Apports diffus de surface et souterrains sur la zone d'étude calculés à partir de l'usage des sols et de la lithologie et injectés dans le modèle. 184

Fig. VI. 11. Rejets ponctuels dans la zone d'étude. Données AELB 2010..... 185

Fig. VI. 12. Résultats du modèle à l'exutoire de la zone d'étude (S2) pour les principaux paramètres. 190

Fig. VI. 13. Résultats de simulation à S1 et S2 pour l'oxygène dissous (OXY) et certaines des variables benthiques : couche de sédiment fluide potentiellement érodable (SED), teneur en phosphore inorganique benthique déposé (BPI) et en silice biogénique benthique déposée (BBS). 191

Fig. VI. 14. Evolution longitudinale Lagrangienne en période hivernale et estivale des concentrations simulées en phytoplancton, nitrate, silice dissoute, phosphore inorganique total, orthophosphate, MES et oxygène dissous..... 193

Fig. VI. 15. Evolution longitudinale Lagrangienne en période hivernale et estivale des biomasses zooplanctoniques et bactériennes hétérotrophes simulées. 194

Fig. VI. 16. Bilan de flux des MES entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2)..... 196

Fig. VI. 17. Bilan de flux de phosphore inorganique total entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2)..... 196

Fig. VI. 18. Bilan de flux des algues vertes et diatomées entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2)..... 197

Fig. VI. 19. Bilan de flux de nitrate entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2)..... 198

Fig. VI. 20. Bilan de flux de silice dissoute entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2). 198

Fig. VI. 21. Bilan de flux d'oxygène dissous entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2). 199

Fig. VI. 22. Liens de dépendance entre les principales variables du modèle biogéochimique. Les boites grises symbolisent des variables du compartiment EAU au contraire des boites auréolées gris foncé qui représentent les variables du compartiment benthiques. Les boites rouges symbolisent des procédures de calcul. Les connecteurs par défaut sont bleus, ceux liés au phytoplancton sont verts, et les noirs sont en lien avec la dynamique des MES. 201

Fig. VI. 23. Schéma conceptuel des processus et variables en lien avec le calcul d'un incrément pour la variable phosphore inorganique total (PIT). Prelease : minéralisation par le zooplancton et les bactéries hétérotrophes, UptakeBact : prélèvement de phosphore par la biomasse bactérienne, UptakePhyto : prélèvement de phosphore par la biomasse phytoplanctonique, seimPIT : sédimentation du phosphore inorganique particulaire, FlxPO4 : flux de PO4 entre le benthos et la colonne d'eau, eros BPI : apport de phosphore par érosion de sédiments chargés en phosphore. 202

Fig. VI. 24. Comparaison des concentrations de MES simulées avant et après les modifications apportées aux paramètres de dynamique sédimentaire. 203

Fig. VI. 25. Comparaison des iso-valeurs de PO4 calculées à partir de MES et PIT pour différents jeux de coefficients d'adsorption, déterminés numériquement ou expérimentalement dans le cas de la modélisation de la Seine. 204

Fig. VI. 26. Comparaison des bilans de flux de MES et de PIT au cours de la période hivernale 2013 (évènement H2), avant et après les modifications apportées aux apports diffus et aux paramètres de transport des particules. 206

Fig. VI. 27. Comparaison des simulations de phytoplancton et de PO4 dans le cas où la densité de population des corbicules est partout égale à 0, 1 et 2 gC L^{-1}..... 209

Fig. VII. 1. Concentration en pigments totaux mesurées par l'agence de l'eau (points) et comparées aux données du suivi 2011-2014 à la station 2. 213

Fig. VII. 2. Exemple d'estimation des concentrations et des flux de pigments totaux à partir des données en continu d'oxygène dissous (variable proxy O2). Données des suivis journaliers et AELB respectivement à Cinq Mars et Villandry, et données d'oxygène dissous en amont de la centrale nucléaire d'Avoine (EDF). 214

Fig. A. 1. Example of very small phytoplankton sizes (See Chap. VI for further details)..... 245
Fig. A. 2. Unusual pennates shapes (see Chap. VI for further details)..... 246
Fig. A. 3. Schéma des processus modélisés pour la variable BAG 247
Fig. A. 4. Schéma des processus modélisés pour la variable BAP..... 247

Fig. A. 5. Schéma des processus modélisés pour la variable BBS..... 247
Fig. A. 6. Schéma des processus modélisés pour la variable BFE 247
Fig. A. 7. Schéma des processus modélisés pour la variable BPI 248
Fig. A. 8. Schéma des processus modélisés pour la variable CYA 248
Fig. A. 9. Schéma des processus modélisés pour la variable DIA 248
Fig. A. 10. Schéma des processus modélisés pour la variable DSS 248
Fig. A. 11. Schéma des processus modélisés pour la variable FEA..... 249
Fig. A. 12. Schéma des processus modélisés pour la variable FEL 249
Fig. A. 13. Schéma des processus modélisés pour la variable GRA..... 249
Fig. A. 14. Schéma des processus modélisés pour la variable HB1..... 249
Fig. A. 15. Schéma des processus modélisés pour la variable HB2..... 250
Fig. A. 16. Schéma des processus modélisés pour la variable HB3..... 250
Fig. A. 17. Schéma des processus modélisés pour la variable HD1 250
Fig. A. 18. Schéma des processus modélisés pour la variable HD2 250
Fig. A. 19. Schéma des processus modélisés pour la variable HD3 251
Fig. A. 20. Schéma des processus modélisés pour la variable HP1..... 251
Fig. A. 21. Schéma des processus modélisés pour la variable HP2..... 251
Fig. A. 22. Schéma des processus modélisés pour la variable HP3..... 251
Fig. A. 23. Schéma des processus modélisés pour la variable MES 252
Fig. A. 24. Schéma des processus modélisés pour la variable NAT 252
Fig. A. 25. Schéma des processus modélisés pour la variable NH4..... 252
Fig. A. 26. Schéma des processus modélisés pour la variable NIT 252
Fig. A. 27. Schéma des processus modélisés pour la variable NO2..... 253
Fig. A. 28. Schéma des processus modélisés pour la variable NO3..... 253
Fig. A. 29. Schéma des processus modélisés pour la variable OXY..... 253
Fig. A. 30. Schéma des processus modélisés pour la variable PIT..... 253
Fig. A. 31. Schéma des processus modélisés pour la variable SED..... 254
Fig. A. 32. Schéma des processus modélisés pour la variable SIB..... 254
Fig. A. 33. Schéma des processus modélisés pour la variable SIO..... 254

Liste des Tableaux

Tab. I. 1. Caractéristiques moyennes des niveaux trophiques pour les lacs, les rivières et les milieux marins, d'après Smith et al. (1999). Ntot, azote total; Ptot, phosphore total; Chl a, chlorophylle *a*; Secchi, transparence de l'eau mesurée au disque de Secchi. 44

Tab. I. 2. Description de quelques exemples de modèles de qualité de l'eau pour des rivières ou des bassins versants..... 53

Tab. II. 1. Rejets de STEP (effluents domestiques et industriels) en moyenne annuelle pour l'année 2010. Données AELB..... 66

Tab. II. 2. Préparations et méthodes analytiques des échantillons pour l'ensemble des paramètres suivis 72

Tab. III. i. Métriques identifiées et testées soit comme facteur de contrôle (Ctrl) de la biomasse phytoplanctonique, soit comme conséquence des blooms (Csq). Les tendances long-terme et les amplitudes saisonnières calculées sont issues du modèle de régression harmonique dynamique (DHR). 82

Tab. III. 1. Loire main stem stations characteristics. Kilometric point (KP): distance from headwaters; Drained area; Q: average annual discharge; population density in 2008; arable land as percentage of the drained catchment; API: agricultural pressure indicator = (pasture + forest) / (pasture + forest + arable land) expressed in percentage. See paragraph 1.2. for source information..... 88

Tab. III. 2. Major tributaries station characteristics..... 89

Tab. III. 3. Long term trends at three stations representative of the Upper, Middle and Lower Loire.94

Tab. III. 4. Seasonality analysis and changes since 1980 at three stations representative of the Upper, Middle and Lower Loire..... 97

Tab. III. 5. Annual medians, DHR-model seasonal amplitudes and nutrients flux contributions of the main tributaries..... 99

Tab. IV. 1. Hydrological and biological characteristics (discharge min Q_{min}, average $\overline{Q}$, max Q_M and total pigments 90th percentile $pigmts_{90\%}$) during the two years of measurements and during the selected events..... 119

Tab. IV. 2. Key coefficient values necessary for the POC reconstitution. As indicated, these coefficients were determined using some different period of records. The relation between detrital POC and detrital TSS was established using the 2012 year for predicting the 2013 year, and using the 2012-2013 period for reconstituting POC concentration since 1980. ... 121

Tab. IV. 3. TSS, DOC, POC, detrital POC and algal POC exports (in 10^3 t per event duration) at the three stations for a selection of hydrological and biological events..... 127

Tab. IV. 4. Correlation coefficients (R) assessed from the correlation between cumulative discharge fluxes and TOC, POC, DOC, algal POC and detrital POC annual loads during the period 1980-2012. Numbers of couples (n) used for each correlation are specified in brackets. 131

Tab. V. 1. Dataset overview over the period of study (15th Nov. 2011 to 31st Oct. 2014). Minimum, mean, and maximum of discharge (*Q*), suspended solids (*SS*), Chlorophyll-*a* (*Chl-a*),

pheopigment (*Pheo*), *POC* expressed in percentage in the suspended solids (*POC%*) or in mg L^{-1} (*POC)*, *DOC*, nitrogen species (*TN, NO3, DON*), phosphorus (*TP, PO4*), silicate (*DSi*), and phytoplankton biomass grouped by chlorophytes (*Green*), diatoms (*Diatom*), cyanophytes (*Cyanos*) and others (*Others*) 150

Tab. V. 2. Main phytoplankton taxa in the samples for each station. *n*: number of times the corresponding taxon was among the top 5 dominating species and *frequ* the associated frequence; *max*: maximum biomass measured (µgC L^{-1}). Example: *Fragilaria* was found at S3 9 times in the top 5 dominating species, i.e. it was in the top 5 for 17% of the samples, and the maximum biomass measured of it was 100 µgC L^{-1}. 153

Tab. V. 3. Average daily total pigment, NO3, PO4 and POC fluxes and average discharge during the selected events at the three stations. Some missing samples at S3 during B2 unfortunately did not allowed the flux calculation for this event. 159

Tab. VI. 1. Nom des variables primaires calculées par le modèle biogéochimique et leurs définitions. 172

Tab. VI. 2. Initialisation des variables benthiques. 173

Tab. VI. 3. Caractéristiques des forçages du modèle. 176

Tab. VI. 4. Apports diffus de surface par classe d'usage des sols pour les variables concernées selon les résultats du projet ICC-Hydroqual (Calens et al. 2010). Les valeurs sont exprimées en µmol L^{-1} sauf pour FEC qui est exprimé en nb d'individus L^{-1}. STH : surface toujours en herbe. 180

Tab. VI. 5. Apports diffus souterrains par classe d'usage des sols selon les résultats du projet ICC-Hydroqual (Calens et al. 2010). 180

Tab. VI. 6. Répartition des flux ponctuels selon la provenance des rejets. 186

Tab. VI. 7. Nombre de couples modèle – mesure sur la période modélisée en fonction des différentes variables mesurées. Le phosphore total mesuré ne peut pas être comparé aux valeurs modélisées, puisque la part organique du phosphore n'est pas prise en compte dans le modèle. 187

Tab. VI. 8. Comparaison des flux modélisés à S2 aux flux calculés à partir des données mesurées au cours de périodes à dominance hydrologique (H1, H2, H3) ou biologique (B1, B2, B3). 199

Tab. VI. 9. Résultats des simulations en fonction des jeux de paramètre d'adsorption du phosphore choisis. Les indications '(+)' ou '(-)' symbolisent respectivement une surestimation ou une sous-estimation des valeurs simulées. 205

Tab. VII. 1. Principales variables et métriques caractérisant l'eutrophisation en rivière identifiées et définies selon différents niveaux d'échelle temporelle. 215

Tab. VII. 1. (Suite) 216

Glossaire des abréviations

AELB	Agence de l'Eau Loire Bretagne
Chl *a*	chorophylle *a*
COD	carbone organique dissous
COP	carbone organique particulaire
COT	carbone organique total
DBO5	Demande biologique en oxygène à 5 jours
MES	matières en suspension
NO3	nitrate
O2	oxygène dissous
pigmts tot.	pigments totaux = chlorophylle *a* + phéopigments
PO4	orthophosphate
Ptot	Phosphore total
RMSE	« Root mean square Error » : racine de l'écart quadratique moyen
STEP	Station d'épuration





double page précédente :
L. Valverde, La Loire, Décembre 2014

Introduction

Au début des années 1950, la « révolution verte » a rapidement modernisé et intensifié l'agriculture pour augmenter la production agricole mondiale et sortir des grandes crises alimentaires d'après-guerre. En quelques années, l'agriculture productiviste s'impose dans les pays industrialisés par le remembrement, la conversion de grandes surfaces de prairies et forêts en terres agricoles, la mise en place des réseaux de drainage et d'irrigation des parcelles, la mécanisation et l'utilisation généralisée d'intrants (amendements, fertilisants, pesticides). Entre 1950 et 1990, l'utilisation mondiale de fertilisants a été multipliée par huit (Frink et al. 1999; Smil 2000). Si la productivité a été très nettement augmentée, les conséquences environnementales ont suivi. Le ruissellement et le lessivage des terres arables artificiellement fertilisées a entrainé une augmentation sans précédent des apports en nutriments dans les masses d'eau de surface et souterraines (Matson et al. 1997). De manière synchrone à ces changements ruraux, l'urbanisation toujours croissante a augmenté le rejet direct dans les milieux aquatiques d'eaux usées domestiques et industrielles peu traitées, et rapidement contaminé les eaux de surface en matière organique plus ou moins biodégradable.

L'enrichissement trop important des masses d'eau en nutriments perturbe les équilibres biogéochimiques régissant les écosystèmes en provoquant la prolifération de la biomasse algale. Ce phénomène indésirable, l'eutrophisation, s'est rapidement répandu dans le monde depuis 1950, dans les lacs, les rivières, les estuaires et les écosystèmes marins côtiers (Smith 2003). L'eutrophisation a des conséquences importantes sur le plan environnemental puisqu'elle agit sur les premiers maillons de la chaine trophique mais également sur les plans sociaux-économiques, sanitaires et sécuritaires puisqu'elle impacte toutes les activités humaines en interaction avec la qualité de l'eau (potabilisation, pêche, pisciculture, agriculture, tourisme) et peut être responsable de phénomènes physiques tels le colmatage des prises d'eau à usage agricole ou pour le refroidissement des centrales nucléaires.

De nombreux efforts en Europe et en Amérique du Nord ont été menés pour réduire la pollution en nutriments en améliorant les pratiques agricoles dans les zones les plus touchées, en limitant l'utilisation de produits phosphorés (lois sur les lessives), en augmentant le taux de raccordement des effluents domestiques et industriels vers les stations d'épuration, et en améliorant le rendement du traitement des eaux usées. Ces efforts semblent avoir été bénéfiques pour de nombreuses masses d'eau, mais le

phénomène persiste dans certaines rivières (Hardenbicker et al. 2014) et devient extrêmement préoccupant pour certains littoraux (Smetacek and Zingone 2013).

Si les signes d'une eutrophisation généralisée semblent diminuer depuis 1990 dans les milieux aquatiques de surface, ceux-ci restent bouleversés par les changements récents. D'une part, les conditions climatiques évoluent. En période estivale, on constate une diminution des débits et une hausse de la température de l'eau (e.g. Moatar and Gailhard 2006), ce qui impacte la qualité de l'eau (Whitehead et al. 2009). D'autre part, il n'est absolument pas certain que le chemin inverse à l'eutrophisation soit celui qui ramène le système vers les conditions existantes avant l'apparition du phénomène. D'ailleurs, il semble que de nouvelles problématiques aient émergé comme par exemple l'invasion de nombreux cours d'eau européens par les mollusques filtreurs *Corbicula* spp.(Brancotte and Vincent 2002; Pigneur et al. 2014). La propagation de ces bivalves a pu être favorisée par la présence d'une biomasse phytoplanctonique abondante. Ces espèces, initialement originaires d'Asie, auraient été introduites en Europe via les eaux de ballastes des bateaux de commerce. Elles auraient déstabilisé l'écosystème initial, et joueraient un rôle considérable dans la limitation des blooms phytoplanctoniques (Pigneur et al. 2014). Parallèlement, les populations de macrophytes auraient profité de l'éclaircissement de la colonne d'eau procuré par la baisse de concentration en phytoplancton pour se développer, avantageant des espèces invasives comme par exemple en Europe *Elodea nuttallii* (Hussner 2012).

Pour la plupart des grands fleuves d'Europe, les évolutions interannuelles de la qualité des masses d'eau au cours de ces dernières décennies sont relativement connues. Cependant, très peu d'études ont identifié l'évolution des cycles journaliers et saisonniers des facteurs de contrôle de l'eutrophisation alors que ceux-ci sont particulièrement marqués dans les systèmes eutrophisés (Moatar et al. 1999). Dans ce sens, le suivi des milieux aquatiques imposé par l'Union Européenne, en général exécuté à une fréquence mensuelle, pourrait ne pas être suffisant pour qualifier l'état écologique et chimique des fleuves eutrophes. Des données récoltées sur plusieurs années avec une fréquence d'échantillonnage élevée, et l'analyse de l'ensemble des paramètres clés manquent cruellement pour mettre en évidence les variations temporelles fines des processus physiques et biogéochimiques à l'œuvre.

Le fleuve Loire présentait déjà des conditions eutrophes marquées dès les premières mesures de la production primaire réalisées à la fin des années 1980 (Khalansky 1973; Khalansky 1976; Crouzet 1983; Khalansky 1983; Meybeck et al. 1988). Les signes d'eutrophisation étaient particulièrement extrêmes

dans la Loire Moyenne (Lair and Reyes-Marchant 1997; Moatar et al. 1999; Moatar et al. 2001). Pour cette dernière, plusieurs études récentes ont montré une forte diminution des teneurs en phosphore accompagnée par une forte baisse des concentrations en chlorophylle *a* (Gosse et al. 1990; Oudin et al. 2009; Floury et al. 2012). Les signes d'eutrophisation apparaitraient donc moins forts aujourd'hui mais, comme le montrent Brancotte and Vincent (2002), le bassin de la Loire n'a pas été épargné par l'invasion des mollusques filtreurs *Corbicula*, observés pour la première fois en 1990 dans l'estuaire.

Les objectifs de ce travail sont les suivants :

- Etudier et présenter dans le détail l'évolution de l'eutrophisation dans le bassin de la Loire depuis 1980, à l'échelle interannuelle et saisonnière,
- Evaluer les conséquences de l'eutrophisation sur les cycles biogéochimiques du fleuve,
- Présenter l'état des conditions trophiques actuelles et mettre en évidence les processus qui régissent aujourd'hui la dynamique des nutriments et du phytoplancton dans la Loire,
- Modéliser ces processus dans la Loire Moyenne avec une résolution spatiale et temporelle fine

Ce manuscrit comporte ainsi sept chapitres qui s'articulent de la façon suivante :

- **Chapitre I : « Etat des connaissances et problématiques »**. Ce chapitre définit l'évolution du concept d'eutrophisation d'un point de vue historique et présente l'état de l'art actuel sur ce phénomène. Les questions scientifiques de ce travail sont identifiées et les zones d'étude définies.
- **Chapitre II : « Stratégie d'étude »** présente les caractéristiques du bassin versant de la Loire en lien direct avec sa problématique d'eutrophisation, les données acquises et utilisées et la modélisation numérique mise en place pour répondre aux questions scientifiques.
- **Chapitre III : « Etude de l'évolution de l'eutrophisation dans le bassin de la Loire depuis 1980 »** sous la forme d'un article publié dans la revue Biogeosciences
- **Chapitre IV : « Impact de l'eutrophisation de la Loire sur la dynamique du carbone organique depuis 1980 »** sous la forme d'un article soumis dans la revue Environmental Monitoring and Assessment
- C**hapitre V : « Fonctionnement biogéochimique actuel de la Loire Moyenne et Aval à échelle journalière »** sous la forme d'un article soumis dans la revue Hydrobiologia. Les données de cor-

bicules et macrophytes acquises sont également présentées en fin de chapitre.

- **Chapitre VI : « Modélisation numérique du fonctionnement biogéochimique de la Loire Moyenne à haute résolution spatiale et temporelle »** présente le modèle numérique construit et les premiers résultats obtenus.
- **Chapitre VII : « Conclusion »** discute de manière synthétique les principaux résultats de la thèse, et apporte des éléments d'ouverture pour les recherches futures.

Afin de faciliter la lecture du manuscrit, chaque chapitre constitué d'un article en anglais est précédé d'une synthèse en français, accompagnée de figures conceptuelles permettant de présenter les principaux résultats établis dans l'article, et d'éléments complémentaires non présentés dans les articles.

Chapitre I – Etat des connaissances sur l'eutrophisation et Problématiques de la thèse

I.1. « Eutrophisation » : de quoi parle-t-on ?

Le mot « eutrophe » a pour la première fois été mentionné par le botaniste allemand Weber (1907). Il cherchait à qualifier l'évolution de la végétation aquatique des tourbières qui s'élèvent progressivement et dont les nutriments sont peu à peu lessivés. Le système passe ainsi de conditions très riches en nutriments (eutrophe), vers un stade intermédiaire (mésotrophe), puis est finalement très peu nourri en nutriments (oligotrophe). Dans ce sens, on parle donc d'oligotrophisation (Hutchinson 1973).

Ces premiers pas dans la classification des niveaux trophiques ont ensuite été poursuivis par le limnologue Naumann qui, en 1919, cherchait à caractériser les conditions trophiques dans des lacs suédois sur la base des niveaux de concentration en phosphore, azote et calcium, de ses observations faites sur le phytoplancton et de la transparence de l'eau. Cependant, cette classification n'était que qualitative, aucune valeur-seuil pour chaque catégorie n'ayant été proposée. Et surtout, elle restait subjective. En effet, un observateur qualifiait une masse d'eau d'oligotrophe, mésotrophe, ou eutrophe, par simple comparaison avec les conditions connues dans d'autres systèmes, ou bien par comparaison avec un état de référence subjectif du système étudié.

L'eutrophisation est un processus naturel : lors du comblement des lacs à l'échelle des temps géologiques par sédimentation des matières en suspension entrantes, les apports en nutriments se mélangent à une masse d'eau progressivement réduite. La concentration en nutriments augmente peu à peu et favorise sous certaines conditions le développement de la biomasse aquatique végétale.

C'est au cours de la deuxième moitié du XXème siècle que le mot « eutrophisation » a pris son sens actuel. L'augmentation généralisée des pressions anthropiques sur les milieux aquatiques, à partir des années 1960, a rapidement causé des augmentations extrêmes des teneurs en nutriments (azote et phosphore en particulier puisqu'ils peuvent limiter naturellement le développement végétal) et donc favorisé le développement excessif de la végétation aquatique dans les lacs et réservoirs, dans les grands

fleuves tempérées et leurs estuaires, ainsi que dans les milieux océaniques côtiers. Le terme « eutrophisation » correspondait alors à la déstabilisation des écosystèmes aquatiques par l'augmentation des concentrations en nutriments d'origine anthropique.

La Directive Européenne de 1991 sur les rejets d'eau usée en milieu urbain (EEC 1991a) définit l'eutrophisation en intégrant les conséquences biologiques associées aux modifications des apports en nutriments :

"Enrichment of water by nutrients, especially compounds of nitrogen and/or phosphorus, causing an accelerated growth of algae and higher forms of plant life to produce an undesirable disturbance to the balance of organisms present in the water and to the quality of the water concerned."

I.2. Les processus de l'eutrophisation

I.2.1. Causes et conséquences de l'eutrophisation

Les travaux de Vollenweider (1968) ont permis de mettre en évidence le lien direct entre les pressions agricoles et urbaines et l'eutrophisation observée dans les lacs et les rivières.

A la fin de la Seconde Guerre Mondiale, la production et la consommation d'engrais minéraux a été fortement intensifiée pour augmenter la production agricole des pays industrialisés (Fig. I.1) par l'extraction massive des gisements de phosphore et l'utilisation du procédé Haber-Bosch permettant la production industrielle d'engrais azotés. En seulement 30 ans, l'utilisation d'engrais azotés et phosphatés a été multipliée par huit. L'utilisation d'engrais minéraux à l'échelle mondiale augmente toujours : Smil (2000) prévoit l'utilisation mondiale de 21-22.106 tonnes de phosphore inorganique par an pour 2050 ce qui entrainerait une très forte pression sur les gisements restants (Smil 2000; Déry and Anderson 2007). De même, Frink et al. (1999) estiment dans leur scénario le plus optimiste que la demande en engrais azotés sera de 160.106 tonnes d'azote par an en 2050, soit environ deux fois la consommation actuelle.

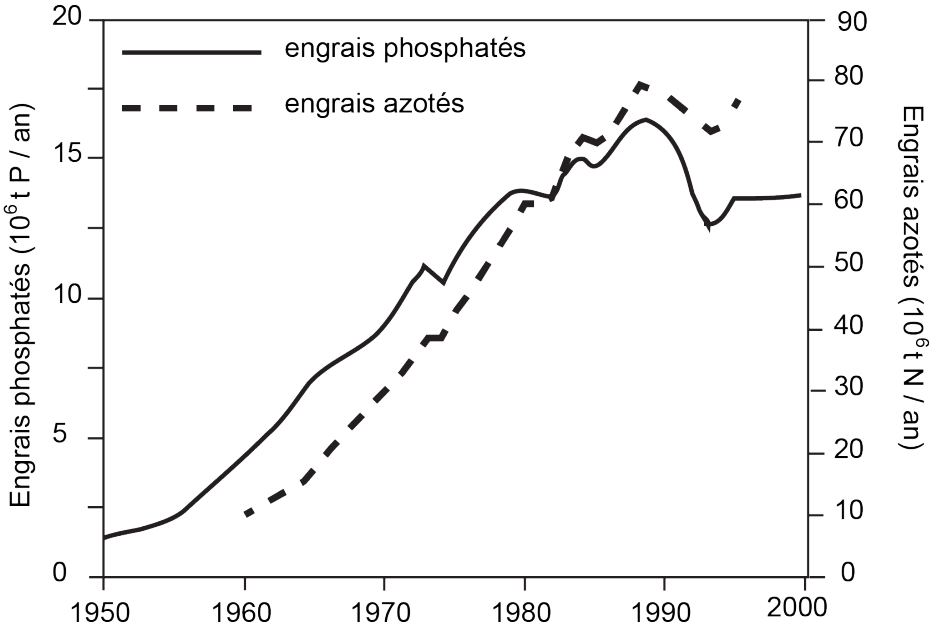


Fig. I. 1. Evolution de la consommation mondiale en engrais inorganiques phosphatés et azotés depuis 1950. Données issues de Smil (2000) et de Frink et al. (1999).

La forte disponibilité en phosphore minéral a conduit à son utilisation pour des procédés industriels (agroalimentaire, métallurgie,…) mais aussi pour des usages communs comme les détergents pour les lessives, bientôt généralisés dans tous les foyers.

Le lessivage des sols agricoles fertilisés à l'aide d'engrais minéraux et le rejet d'eaux usées peu, voire pas traitées issues des zones urbaines directement dans les cours d'eau a rapidement eu des conséquences environnementales majeures (Matson et al. 1997; Smith 2003). Dès les années 1960, une augmentation des concentrations en azote et phosphore a été observée dans un grand nombre de masses d'eau comme par exemple le Rhin, où les teneurs en nitrate et orthophosphates sont respectivement passées en moyenne annuelle de 1 mgN L^{-1} et 60 µgP L^{-1} à 3,5 mgN L^{-1} et 400 µgP L^{-1} entre 1954 et 1976 (Hartmann et al. 2007, Fig. I.2).

Les écosystèmes ont immédiatement répondu aux modifications d'apports en nutriments, et on recense dès les années 1960 les premiers symptômes de l'eutrophisation dans les lacs, les rivières, les estuaires et les milieux océaniques côtiers (Vollenweider 1968).

Les principaux effets d'une eutrophisation dans les milieux aquatiques sont un véritable bouleversement pour l'écosystème initial, avec notamment les effets suivants (Smith et al. 1999; Smith 2003;

Hilton et al. 2006) :

- Eau trouble et teinte de l'eau en vert ou marron, signe d'un développement excessif de phytoplancton en suspension dans la colonne d'eau et possiblement de cyanobactéries.
- Développement excessif d'algues benthiques et constitution d'un épais biofilm sur le fond et sur la végétation aquatique fixée.
- Développement excessif des espèces macrophytiques, fixées ou flottantes, pouvant se développer jusqu'à recouvrir totalement la surface libre.
- Très fortes variations d'oxygène dissous et de pH dans une même journée pendant les blooms, avec une sous-oxygénation marquée la nuit pouvant, dans le cas des rivières, plonger le système dans des conditions anoxiques.
- Perte de biodiversité de l'écosystème initial pour tous les maillons de la chaine trophique en fonction de l'adaptabilité des différentes espèces.
- Mise en place de conditions favorisant le développement par opportunisme d'espèces végétales et animales invasives (e.g. *Elodea nuttallii, Corbicula* spp.).

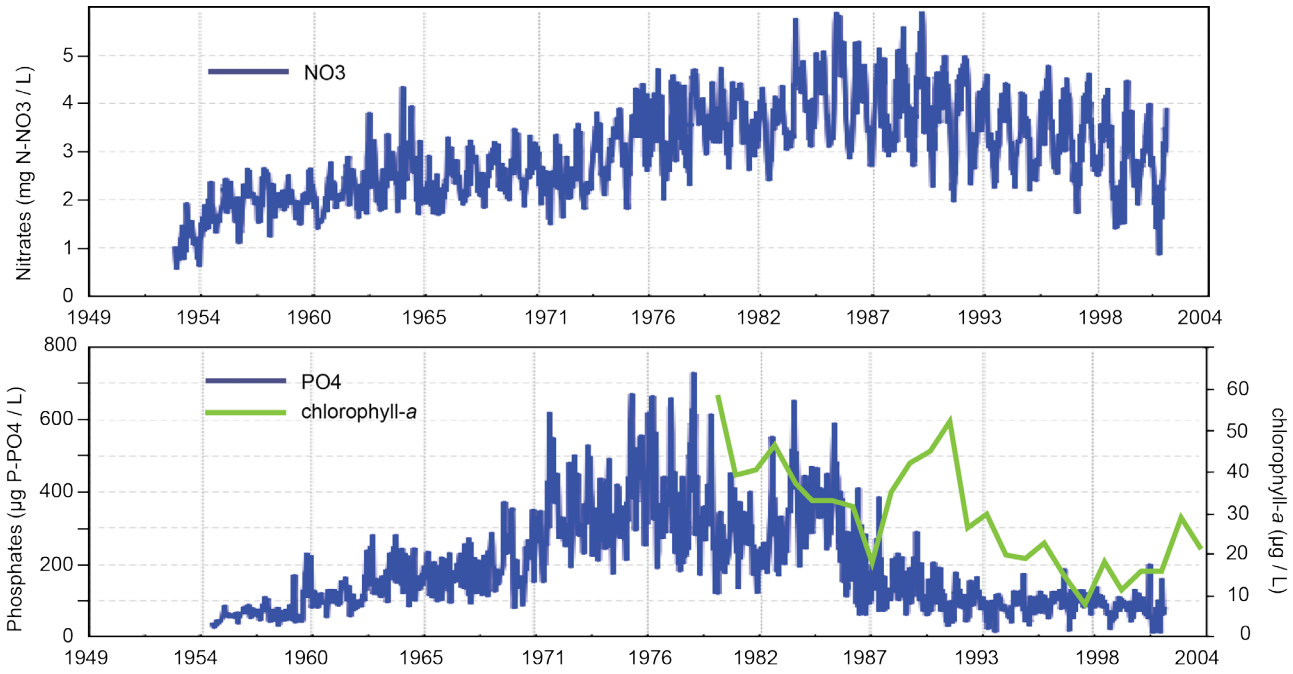


Fig. I. 2. Evolution des concentrations en nitrate (haut), orthophosphates et chlorophylle-a (bas) dans le Rhin à Bimmen, des années 1950 à 2000 (d'après Hartmann et al. (2007) et Friedrich and Pohlmann (2009)).

Les enjeux pour le contrôle et la limitation de l'eutrophisation sont non seulement environnementaux mais aussi socio-économiques. A titre d'exemple, Pretty et al. (2003) ont évalué que le coût des

dommages sociaux et écologiques de l'eutrophisation dans les eaux continentales de l'Angleterre et du Pays de Galles est d'environ à 105-160 millions de dollars par an du fait :

- du coût supplémentaire de la potabilisation de l'eau ;
- de la dépréciation de la valeur de la masse d'eau, impactant à la fois les activités touristiques récréatives (allant jusqu'à l'interdiction de la baignade), mais aussi la valeur des propriétés privées situées au bord de la masse d'eau ;
- des effets négatifs sur le biota du système écologique initialement en place nécessitant des frais de restauration des milieux aquatiques.

Par ailleurs, les enjeux peuvent être sécuritaires et les nuisances pourraient être dramatiques dans le cas du possible colmatage des prises d'eau pour le refroidissement de certaines industries et notamment des centrales nucléaires.

I.2.2. Classification des niveaux trophiques

Les premiers travaux qui ont porté sur l'eutrophisation d'origine anthropique des milieux aquatiques se sont basés sur la typologie initiée par Weber (1907) et reprise par Naumann (1919), bien qu'elle ne soit que qualitative et souffre d'un manque de clarté. Un certain nombre de valeurs-seuils de différentes variables entre chaque niveau trophique ont alors été proposées en fonction des types de milieux (lac, rivière, estuaire, marin côtier). Les principaux indicateurs étaient la transparence de l'eau (mesurée à l'aide d'un disque de Secchi) et les concentrations en azote, phosphore et en pigments chlorophylliens (utilisés comme proxy de la biomasse phytoplanctonique), à partir des travaux de Vollenweider (1968) sur plus d'une centaine de lacs nord-américains, et légèrement modifiés ensuite (Dodds et al. 1998 ; Smith et al. 1999 ; Reynolds 2006). D'autres indicateurs des niveaux trophiques ont été proposés comme le Trophic Diatom Index (Kelly 1998 ; Kelly and Whitton 1998), reposant sur l'étude du microphytobenthos, ou le Mean Trophic Rank (Holmes 1996), basé sur l'observation des macrophytes. Il n'y a malheureusement aucun consensus sur l'utilisation de ces différents indicateurs, en partie du fait que chaque masse d'eau réagit différemment aux variations d'apports en nutriments (Hilton et al. 2006) et, bien que des valeurs-limites pour les différents indicateurs aient été proposées, le caractère subjectif de la qualification des systèmes reste présent. Le Tableau I.1 présente les caractéristiques moyennes des différents niveaux trophiques pour les lacs, les rivières et les milieux marins côtiers selon de Smith et

al. (1999). Pour les rivières, les valeurs sont issues des travaux de Dodds et al. (1998).

Tab. I. 1. Caractéristiques moyennes des niveaux trophiques pour les lacs, les rivières et les milieux marins, d'après Smith et al. (1999). Ntot, azote total; Ptot, phosphore total; Chl a, chlorophylle *a*; Secchi, transparence de l'eau mesurée au disque de Secchi.

Système	Niveau trophique	Ntot (mg L^{-1})	Ptot (µg L^{-1})	Chl a (µg L^{-1})	Secchi (m)
Lacs	Oligotrophe	<0.35	< 10	< 3.5	> 4
	Mésotrophe	0.35 – 0.65	10 – 30	3.5 – 9	2 – 4
	Eutrophe	0.65 – 1.20	30 – 100	9 – 25	1 – 2
	Hypereutrophe	> 1.20	> 100	> 25	< 1
				Chl a en suspension (µg L^{-1})	Chl a benthique (µg L^{-1})
Rivières	Oligotrophe	<0.70	< 25	< 10	< 20
	Mésotrophe	0.70 – 1.5	25 – 75	10 – 30	20 – 70
	Eutrophe	> 1.50	> 75	> 30	> 70
				Chl a (µg L^{-1})	Secchi (m)
Marin	Oligotrophe	<0.26	< 10	< 1.0	> 6
	Mésotrophe	0.26 – 0.35	10 – 30	1 – 3	3 – 6
	Eutrophe	0.35 – 0.40	30 – 40	3 – 5	1.5 – 3
	Hypereutrophe	> 0.40	> 40	> 5	< 1.5

I.2.3. Mécanismes de l'eutrophisation dans les rivières

Les blooms de phytoplancton dans les rivières n'ont lieu que lorsqu'un certain nombre de conditions sont réunies (Krogstad and Lovstad 1989 ; Reynolds et al. 1994 ; Reynolds and Descy 1996 ; Reynolds 2006 ; Istvánovics and Honti 2012). Celles-ci comprennent :

- des vitesses d'écoulement faibles pour un temps de parcours long et une turbulence limitée,
- une turbidité limitée (matières en suspension issues des transferts de particules depuis les sols et reprise des dépôts de sédiments sur le fond du cours d'eau),
- des températures et un rayonnement solaire incident suffisants,
- des nutriments en quantité suffisante.

L'identification des espèces phytoplanctoniques est de grande importance. Les quantités de nutriments absorbées peuvent être différentes pour une quantité de biomasse développée identique mais issue de

différents taxons. Par ailleurs, le temps nécessaire à la division cellulaire peut varier de plusieurs jours entre les espèces, et possiblement être supérieur au temps de parcours de la masse d'eau.

Le broutage par le zooplancton et les mollusques filtreurs peut abattre une partie non négligeable de la biomasse phytoplanctonique (Jeppesen et al. 2007). De même, les cellules peuvent sédimenter pendant des périodes hydrologiques très calmes. Une partie seulement de ce phytoplancton déposé pourra survivre jusqu'aux prochaines fluctuations de vitesse d'écoulement et sera éventuellement remise en suspension et transférée vers l'aval (Reynolds 2006). Il peut arriver lors des blooms que le phytoplancton limite lui-même son développement en obscurcissant la colonne d'eau au cours de son développement (self-shading). La mortalité des cellules et leur décomposition constitue bien sûr l'une des limites au développement de la biomasse phytoplanctonique, d'autant plus que le taux de mortalité peut brusquement augmenter par infection du phytoplancton par certains parasites (*Fungi*, bactéries ou virus) sous certaines conditions.

Une augmentation de débit peut obscurcir la colonne d'eau par apport de matières en suspension, et limiter la photosynthèse du phytoplancton. Même sans transport solide associé, un apport de débit liquide dans la masse d'eau dilue la biomasse phytoplanctonique et réduit les chances de survie de la biomasse initiale. Enfin, une variation rapide de débit peut tout simplement chasser la biomasse plus rapidement hors du système, sans lui laisser le temps de se développer. Néanmoins, les variations hydrologiques conditionnent les apports de nutriments qu'ils soient ponctuels (dilution des rejets) ou diffus (ruissellement et lessivage des sols sur lesquels ont été épandu des engrais). Le débit joue donc directement et indirectement un rôle prépondérant dans l'eutrophisation des rivières, conférant à l'étude de ces systèmes un degré de complexité supplémentaire par rapport à l'étude des lacs. L'analogie entre l'eutrophisation dans les lacs et celle des rivières a pourtant souvent été faite. En particulier, il apparait que l'on peut souvent comparer les conditions physiques et biogéochimiques des fleuves en période d'étiage à celles des lacs peu profonds (Reynolds et al. 1994). En revanche, la biomasse développée dans les rivières apparait souvent plus faible que celle développée dans des lacs aux compositions chimiques comparables.

La biomasse de phytoplancton, observée en un point de la rivière, est donc finalement la résultante de l'ensemble des processus ayant eu lieu en amont le long du parcours de la masse d'eau qui favorisent ou limitent les divisions cellulaires. Autrement dit, la croissance de la population de départ par division

cellulaire doit être significativement supérieure aux pertes de cellules lors du transport de l'amont vers l'aval pour que la biomasse totale augmente (Lair and Reyes-Marchant 1997). La biomasse de départ dans les fleuves (appelée inoculum) ne provient pas forcément du phytoplancton benthique qui se développe en tête de bassin. L'inoculum de départ proviendrait plutôt des lacs et réservoirs, ou bien des zones d'eau hydrauliquement mortes dans la partie basse des cours d'eau qui, lorsqu'elles sont reprises par des débits plus importants, délivrent dans le cours d'eau principal une population de départ qui aura l'opportunité de se développer au gré de son voyage vers l'aval, si les conditions restent favorables (Reynolds et al. 1994; Reynolds and Descy 1996; Hilton et al. 2006; Honti et al. 2010).

I.3. Vers une restauration des masses d'eau eutrophisées ?

De nombreux travaux ont démontré l'eutrophisation des rivières d'Europe comme le Danube (Hartmann et al. 2007; Istvánovics and Honti 2012), la Meuse (Descy et al. 1987; Descy and Gosselain 1994), le Rhin (Van Den Brink et al. 1993; Hartmann et al. 2007), la Seine (Garnier et al. 1995), l'Ebre (Ibanez et al. 2008), l'Elbe (Lehmann and Rode 2001) ou la Loire (Crouzet 1983; Lair and Reyes-Marchant 1997). En Amérique du Nord, Smith (2003) estime que la majorité des grandes rivières sont touchées par l'eutrophisation, en particulier l'Ohio, le Mississippi, le Saint Laurent et la rivière Hudson (Wehr and Descy 1998; Sellers and Bukaveckas 2003; Bukaveckas et al. 2011). L'ensemble de ces fleuves étaient déjà eutrophes au début des années 1980, avec des concentrations en phosphore extrêmes, comme dans le Rhin en 1979 qui présentait une moyenne annuelle de phosphore total de 650 µgP L^{-1} (Fig. I.2).

Plusieurs techniques ont été proposées pour la restauration des lacs eutrophisés, avec en premier lieu le contrôle des apports en nutriments et d'autres méthodes comme la réoxygénation de l'hypolimnion des lacs par brassage de la masse d'eau (Prepas and Burke 1997; Gerling et al. 2014), la fauche des macrophytes (Klapper 2003; Xu et al. 2014), la biomanipulation (Moss et al. 1996; Reynolds 2006), la désactivation du phosphore réactif soluble par ajout de produits chimiques (tels le Phoslock à base de sels de lanthane, la zéolite modifiée, ou l'alun, Zamparas and Zacharias 2014), ou bien encore l'évacuation des sédiments de fond qui peuvent constituer un stock important de phosphore (Moss et al. 1996). Ces dernières méthodes, purement curatives, ne peuvent être appliquées raisonnablement dans les rivières sans des conséquences graves sur les niveaux plus élevés de la chaine trophique.

I.3.1. Contrôle des apports ponctuels

Les efforts de contrôle des apports en nutriments ont ciblé les rejets des stations d'épuration, en améliorant les taux de collecte des eaux usées et en mettant en place des traitements secondaires puis tertiaires (Fig. I.3), nettement plus adaptés pour abattre les concentrations en azote et en phosphore. A l'échelle de l'Europe, les efforts ont commencé dès les années 1970, dans les pays scandinaves et du centre de l'Europe, et plus tardivement dans les autres régions. La Directive Cadre Européenne visant à réduire l'impact des rejets ponctuels des stations d'épuration date de 1991 (EEC 1991b). De la même manière, la réglementation visant à limiter l'usage domestique et industriel des lessives phosphatées a fortement contribué à réduire les rejets de phosphore, mais n'a pas été appliquée uniformément dans l'Union Européenne. En France, les détergents textiles phosphatés ne sont interdits que depuis 2007 pour les produits ménagers et depuis 2012 seulement pour les détergents lave-vaisselle domestiques et les lessives à usage industriel.

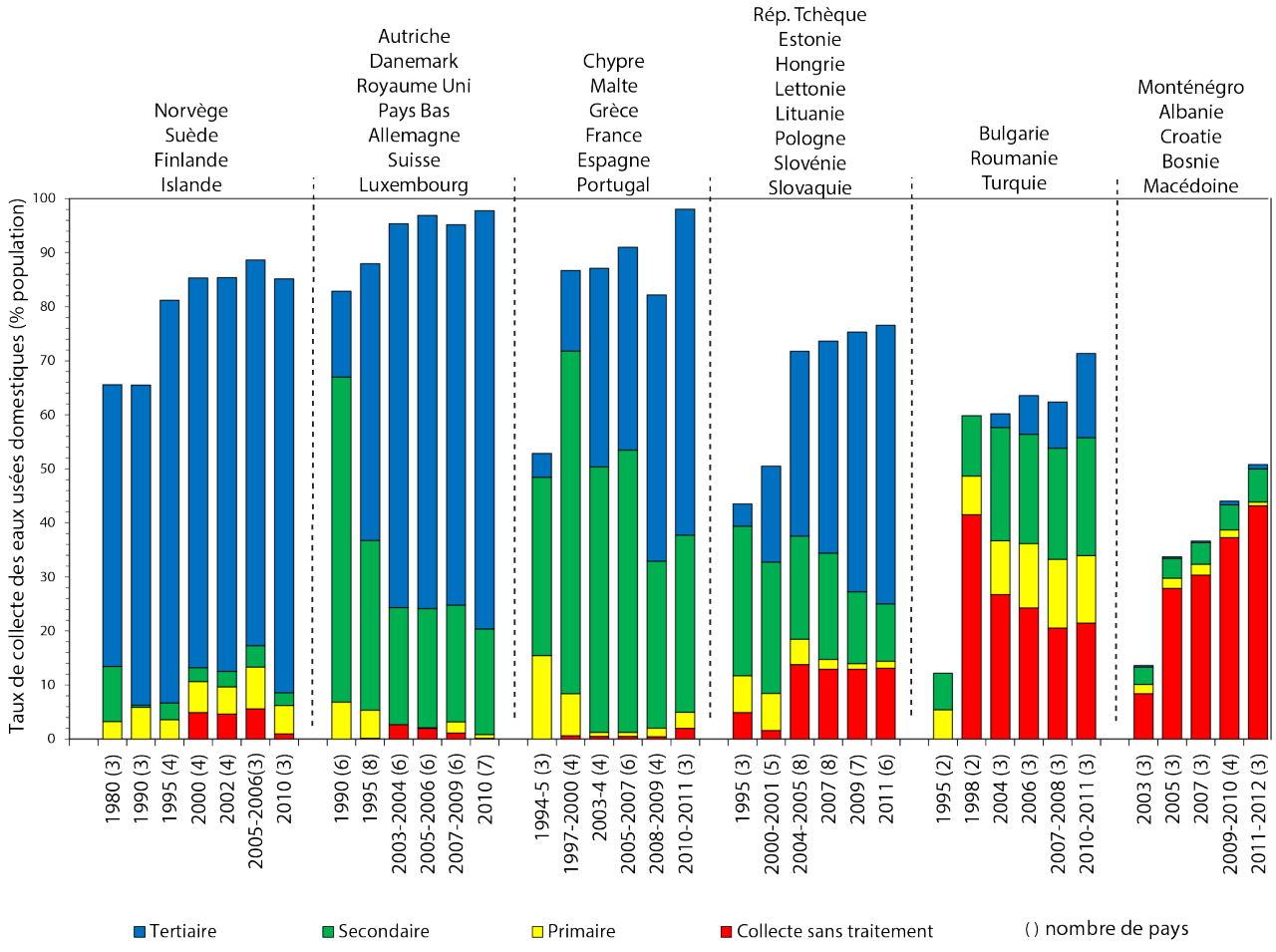


Fig. I. 3. Evolution du traitement des eaux usées urbaines en Europe depuis 1990. Agence Environnementale Européenne (2012).

I.3.2. Contrôle des apports diffus

La maitrise des apports de nutriments dans les milieux aquatiques porte aussi sur les apports diffus. Dans un grand nombre de cours d'eau, la majorité des apports en nitrate est due au ruissellement et au lessivage sur les sols agricoles fertilisés. La forte biodisponibilité de cet azote serait grandement responsable des blooms algaux en milieu marin côtier, les « marées vertes », qui touchent encore de nombreuses plages dans le monde (Ye et al. 2011), de manière spectaculaire en Chine, au Sierra Leone, en Bretagne et, récemment, dans les Caraïbes (Charlier et al. 2007; Smetacek and Zingone 2013). De nombreuses mesures ont été mises en place pour contrer ces phénomènes extrêmes, à commencer par la Directive Cadre Nitrates (EEC 1991b) imposant aux Etats membres de l'Union Européenne de modifier les pratiques d'agriculture dans les zones les plus vulnérables via l'application d'un code des bonnes pratiques. Malgré la réduction de l'application des engrais azotés pour la plupart du territoire européen, l'impact sur la qualité des masses d'eau n'est que très peu visible (Bouraoui and Grizzetti 2011). Ce résultat décevant peut en partie être lié au fait que le temps de réponse des systèmes entre un changement de pratique agricole, le transfert à travers les aquifères et une véritable diminution de concentration en nitrates dans les cours d'eau peut atteindre plusieurs décennies (Behrendt et al. 2002; Jackson et al. 2008).

Howden et al. (2010) exposaient très clairement les limites des mesures environnementales prises par l'Europe pour réduire les concentrations en nitrate dans les cours d'eau, sur la base d'un suivi mensuel du nitrate depuis 1870 dans la Tamise (Fig. I.4). Selon les auteurs, l'augmentation de NO3 observée dans les années 1970 suite à l'intensification des pratiques agricoles et la mise en place des réseaux de drainage apparait irréversible. Les auteurs insistent sur le fait que la conversion en terres arables drainées d'une part importante de la surface de prairies et forêts joue un rôle majeur dans le maintien des niveaux de concentration en nitrate élevés. Une telle conversion aurait fait chuter considérablement la teneur en matière organique des sols, qui met des décennies à se reconstituer, et permis le relargage de l'azote minéral initialement contenu dans les sols. De plus, les réseaux de drainage assèchent les sols ce qui limite le phénomène de dénitrification dans les sols et surtout transfère plus rapidement l'azote à travers le réseau hydrographique, limitant cette fois la dénitrification riparienne. Ainsi, les efforts de réduction d'application d'engrais minéraux depuis 1991 ne réduisent visiblement pas les concentrations en nitrate.

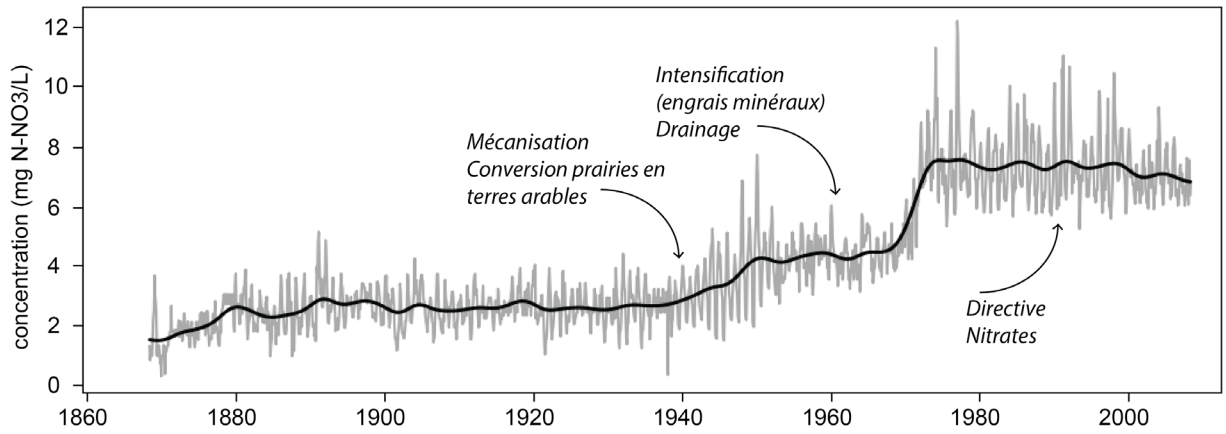


Fig. I. 4. Evolution mensuelle et moyenne mobile sur un an des concentrations en nitrates de la Tamise à Hampton (juste en amont de Londres) depuis 1870. Modifié d'après Howden et al. (2010).

I.3.3. Trajectoires de restauration des masses d'eau

Il existe à ce jour de nombreux exemples de lacs pour lesquels une meilleure maitrise des apports en phosphore ponctuel et diffus en entrée a permis de contrer les phénomènes d'eutrophisation (Jeppesen et al. 2005) comme par exemple dans le lac Léman (Anneville and Pelletier 2000; Anneville et al. 2002 ; Lazzarotto and Rapin 2007) dont la dynamique du phosphore est illustrée Figure I.5 De manière similaire, de nombreux articles recensent une forte diminution des teneurs en phosphore dans les rivières à partir des années 1990 (Hartmann et al. 2007; Billen et al. 2007; Ibanez et al. 2008; Friedrich and Pohlmann 2009; Bowes et al. 2011; Bouraoui and Grizzetti 2011; Istvánovics and Honti 2012; Floury et al. 2012; Hardenbicker et al. 2014).

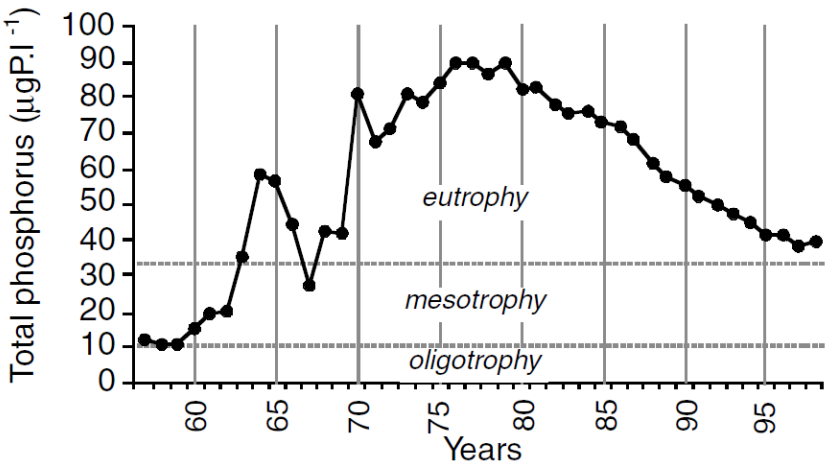


Fig. I. 5. Evolution des concentrations en phosphore total dans le lac Léman depuis 1957. Modifié d'après Anneville et al. (2002).

Simultanément à ces modifications d'apports en nutriments, les épisodes de blooms algaux ont fortement et rapidement diminués à l'exception de l'Elbe où, malgré les efforts de réduction de la pollution, les concentrations en phosphore restent conséquentes (phosphore total > 200 µP L^{-1}) et occasionnent encore des blooms de phytoplancton au-delà de 150 µg chlorophylle-a L^{-1} (Hardenbicker et al. 2014). Comme l'indique Jarvie et al. (2013), le contrôle des apports ponctuels de phosphore n'est pas toujours suffisant pour réduire le phénomène d'eutrophisation en eau douce. Cela peut être lié au lent déstockage du phosphore des sols issu des anciennes pratiques agricoles, à un découplage temporel entre les apports de phosphore et la réponse de la biomasse algale, ou au fait que les trajectoires de restauration ne soient pas forcément linéaires, avec des paliers à franchir, ou plusieurs états d'équilibre possibles.

La baisse générale du phénomène d'eutrophisation dans les rivières semble être accompagnée par le retour des macrophytes (Hilton et al. 2006), offrant des nouveaux habitats et une source de nourriture à la population piscicole (Grenouillet et al. 2000). Cependant, la chute de la turbidité occasionnée par l'abattement du phytoplancton profiterait aussi aux espèces invasives ou envahissantes comme *Elodea nuttallii*, *Myriophyllum spicatum*, *Ranunculus* ou encore *Ludwigia* (Hussner 2012). La capacité à pomper les nutriments contenus dans les sédiments permet aux macrophytes fixés de continuer à prospérer et à se développer même quand l'un des nutriments soluble a été épuisé dans la masse d'eau (Carignan and Kalff 1980 ; Hood 2012), bien que la croissance de ces espèces soit soumise à de nombreuses limites physiques (Carr and Chambers 1998). Le développement trop important des macrophytes soulève les mêmes enjeux socio-économiques que l'excès de phytoplancton, avec les problématiques de nuisances aux activités de pêche, à l'industrie du tourisme, et la dépréciation de la valeur esthétique et économique de la masse d'eau. La probabilité de colmatage des prises d'eau est importante et peut avoir des conséquences sécuritaires fortes lorsqu'il s'agit par exemple de refroidir des réacteurs nucléaires.

Depuis les années 1980, les masses d'eau européenne ont été colonisées par les mollusques bivalves filtreurs *Corbicula* (Brancotte and Vincent 2002). Originaire d'Asie, *Corbicula* a été initialement introduite aux Etats-Unis de manière accidentelle et fut découverte en 1938. On en retrouve maintenant dans la plupart des lacs et rivières d'Amérique du Nord (Strayer 1999) et du Sud (Cataldo and Boltovskoy 1998) ainsi qu'en Afrique. En Europe, *Corbicula* a pour la première fois été observé en France,

dans la basse Dordogne ainsi que dans le Tage au Portugal. Très vite, ce mollusque a envahi l'intégralité des réseaux hydrographiques, en utilisant notamment les canaux d'irrigation et de navigation pour se propager d'un bassin versant à l'autre (Brancotte and Vincent 2002). Il est fort probable que les conditions eutrophes retrouvées dans les années 1980 dans de nombreux fleuves aient favorisées la propagation rapide de *Corbicula* et conduit à des densités de population extrêmes. Il semble même que ces mollusques aient joué un rôle non négligeable dans l'abattement d'une partie de la biomasse phytoplanctonique comme cela a été démontré récemment dans la Meuse par Pigneur et al. (2014). La présence d'une telle espèce exotique est indésirable puisqu'elle cause le déclin des mollusques initialement présents, perturbe la dynamique des nutriments par excrétion et relargage dans la colonne d'eau des nutriments depuis le sédiment, et contribue à la perte de biodiversité des milieux aquatiques (Strayer 1999; Vaughn and Hakenkamp 2001).

I.4. Les modèles numériques hydro-biogéochimiques

On dénombre aujourd'hui un grand nombre de modèles numériques de la qualité de l'eau des rivières. Ils reposent en général sur le concept de continuum fluvial, qui implique que les conditions hydro-biogéochimiques en un point d'un cours d'eau sont le résultat de tous les processus ayant opéré en amont. Sans être exhaustives, les synthèses de Arheimer et al. (2003), Flipo (2005) et Vilmin (2014) identifient les modèles selon les degrés de complexité des processus pris en compte pour la qualité de l'eau et des sédiments. Certains modèles sont mécanistes (AQUASIM, CE-QUAL, DESERT, MIKE11, ProSe, QSIM, WQRRS), c'est à dire qu'ils reposent sur une description précise des lois physiques et chimiques régissant le système. D'autres sont semi-mécanistes ou conceptuels (QUAL 2EU, QUASAR, Riverstrahler, SIMCAT, TOMCAT), c'est-à-dire que la description des processus pris en compte est simplifiée (références dans le Tableau I.2). En général, le transport des différentes espèces biogéochimiques est calculé avec des équations d'advection-diffusion, ou dans les cas simplifiés, uniquement avec des équations d'advection. L'hydrodynamique et la thermie ne sont pas toujours prises en compte par les modèles, ce qui nécessite alors un couplage avec des modèles adaptés, ou bien les paramètres hydrodynamiques et thermiques deviennent des forçages qui doivent être renseignés.

Les modèles mécanistes sont en général appliqués à échelle locale ou uniquement sur des tronçons mais permettent de simuler la dynamique des espèces biogéochimiques à haute résolution temporelle ($\Delta t = 5 - 60$ min). A l'inverse, les modèles conceptuels permettent de modéliser la qualité des cours

d'eau à échelle régionale pour des bassins versants de plus de 100 000 km², et sur de longues périodes mais avec un pas de temps moins performant, comme par exemple avec RIVERSTRAHLER appliqué sur de grands bassins et sur plusieurs décennies à échelle décadaire (i.e. $\Delta t = 10$ jours).

Les modèles actuels tendent à prendre en compte un grand nombre de processus décrits par de nombreux paramètres. Certains de ces paramètres doivent être estimés sur la base de procédures expérimentales sur site, en conditions contrôlées, ou ajustés numériquement. Les processus décris dans les modèles tiennent compte selon différents degrés de complexité de l'érosion et de la sédimentation des particules, ce qui permet potentiellement de modéliser les échanges entre les phases particulaires et dissoutes, et entre les sédiments du fond (le benthos), et la colonne d'eau. Les modèles décrivent les cycles des nutriments (azote, phosphore, silice), de la matière organique plus ou moins dégradable, et permettent d'estimer les biomasses développées en phytoplancton, zooplancton, et parfois même des niveaux plus élevés de la chaine trophique comme les macrophytes, les insectes aquatiques et les populations piscicoles (AQUATOX). Certains modèles se focalisent sur certaines espèces et permettent par exemple de simuler spécifiquement les dynamiques de certaines catégories de phytoplancton (PEGASE, PROSE, RIVERSTRAHLER). Parmi les modèles mentionnés ci-dessus, seuls PROSE et RIVERSTRAHLER tiennent compte de la dynamique des biomasses bactériennes et de leur incidence dans le fonctionnement biogéochimique. En revanche, comme la plupart des modèles, la matière organique est basée sur des rapports stoechiométriques C :N :P constants quelque soit la fraction de matière organique considérée alors que ces rapports varient naturellement dans le temps et selon les fractions considérées (Geider and La Roche 2002; Klausmeier et al. 2008; Sardans et al. 2012).

Depuis l'apparition du phénomène d'eutrophisation, de nombreux modèles numériques empiriques, conceptuels ou mécanistes ont été proposés pour tenter de prédire le développement du phytoplancton dans les masses d'eau. Ces modèles sont tout d'abord de véritables outils d'aide à la décision pour les gestionnaires en simulant la réponse d'un système aux différentes mesures environnementales et permettent des avancées dans la compréhension des processus à l'œuvre. Historiquement, les premiers modèles, simplistes, ont d'abord été développés pour l'étude des lacs puis ont été adaptés pour le cas des rivières. Les tout premiers modèles, purement statistiques, permettaient de donner de manière empirique un ordre de grandeur de la biomasse algale potentiellement développable compte tenu des conditions de température, d'éclairement et d'apports en nutriments (Reynolds et al. 2001). En parti-

Tab. I. 2. Description de quelques exemples de modèles de qualité de l'eau pour des rivières ou des bassins versants.

Modèle	objet	Type	Hydro	Temp sim	Transp	delta x	delta t	échelle	Référence
AQUASIM	R	M	oui	oui	A, D	mailles	1 s	locale	Reichert (1994a); Reichert (1994b)
AQUATOX	R	M	non	oui	non	mailles	1 j	locale	Park et al. (2008)
CE-QUAL	R	M	oui	oui	A, D	mailles	1 s	locale	Wells and Cole (2000)
DESERT	R	M	oui	non	A, D	-	-	-	Ivanov et al. (1996)
GIBSI	BV	semi-M	MS	-	-	BV hydro homogène	1 j	-	Mailhot et al. (1997)
ISIS	R		oui	oui	A, D	-	-	-	Wallingford (1996)
MIKE 11	R	M	BStV	oui	A, D	-	1 h	-	Crabtree et al. (1994); Crabtree et al. (1996); DHI (2009)
QUASAR	R	C	non	oui	A, D	mailles 100 m	1 j	-	Lewis et al. (1997)
PEGASE	BV	semi-M	MS	oui	A	tronçon	1 j	régionale	Smitz et al. (1997); Deliège et al. (2009)
ProSe	R	M	BStV	non	A, D	mailles	5 min	régionale	Even (1995); Flipo et al. (2004); Flipo (2013)
QSIM	R	M	oui	oui	A, D	mailles	1 j	régionale	Kirchesch and Schöl (1999); Schöl et al. (1999)
QUAL 2EU	R	semi-M	MS	oui	A, D	tronçon	1 j	-	Brown and Barnwell (1987)
Riverstrahler	BV	semi-M	MS	non	A	tronçon	10 j	régionale	Billen et al. (1994); Garnier et al. (2002)
SWAT	BV	semi-M	oui	-	-	BV hydro homogène	1 j	régionale	Arnold et al. (1998); Douglas-Mankin et al. (2010)
TELEMAC	R	M	BStV	-	A, D	mailles	1 min	locale	Kopmann and Markofsky (2000)
WQRRS	R	M	oui	oui	A, D	tronçon	4 h	régionale	US Army Corps of Engineers (1978)

- = non renseigné

objet : R = tronçon de rivière, BV = réseau hydrographique d'un bassin versant

Type = description des processus, M = mécaniste, semi-M = semi-mécaniste, C = conceptuel

Hydro = modélisation hydrodynamique, MS = Manning-Strickler, BStV = Barré de St Venant, non = non calculée (= forçage)

Temp sim = modélisation de la température

Transp = modèle de transport, A = advection, D = diffusion

delta x = résolution spatiale du modèle, delta t = résolution temporelle

échelle = échelle spatiale à laquelle est appliqué le modèle

culier, les travaux de Vollenweider (1968) donnent une correspondance directe entre les apports en phosphore et la concentration en chlorophylle *a* potentiellement atteinte dans le système. Si ce type de formulation simple a permis aux gestionnaires de se fixer des objectifs de réduction des apports en nutriments dans les milieux aquatiques, il ne permet pas de dire si le niveau de chlorophylle estimé va être atteint, à quel moment cela arrivera, et ne donne aucune estimation de la composition des populations de phytoplancton. Or, les conditions de croissance diffèrent grandement d'une espèce à l'autre, et les mécanismes conduisant à leur développement sont très complexes (Reynolds 1992).

A partir de la fin des années 1980, les premiers modèles mécanistes ou conceptuels apparaissent pour l'étude des rivières comme par exemple AQUASIM, QUAL2E, Riverstrahler, ProSe, PEGASE ou MIKE 11. Ils prennent en compte différents compartiments (la colonne d'eau, le benthos, la biomasse phytoplanctonique et zooplanctonique), et simulent un grand nombre d'interactions et de processus existants. Ils permettent de simuler les dynamiques des particules en suspension, des nutriments, de différentes espèces de phytoplancton, de l'oxygène dissous, de la biomasse bactérienne, …etc., en fonction des conditions hydrodynamiques, météorologiques et des pressions anthropiques exercées sur l'objet d'étude. Ces modèles ont été améliorés au fil du temps et constituent aujourd'hui le socle des modélisations mécanistes du transport et de la transformation du C, N et P, appliqués localement à l'échelle d'un tronçon de rivière voire régionalement pour des bassins de plus de 100 000 km².

I.5. Problématiques de la thèse

I.5.1. Quels verrous subsistent pour l'étude de l'eutrophisation dans les rivières ?

Le phénomène d'eutrophisation dans les rivières est de mieux en mieux documenté, mais les éléments de réponse à certains questionnements scientifiques restent incomplets.

- Quelles métriques sont les plus pertinentes pour caractériser l'eutrophisation des systèmes fluviaux, en fonction des échelles temporelles et spatiales ?

Les auteurs d'études sur l'eutrophisation dans les rivières utilisent en général les concentrations en nutriments et en pigments chlorophylliens pour décrire l'eutrophisation dans les rivières, mais les métriques utilisées diffèrent entre les études ce qui ne permet pas toujours de comparer les conditions ou les évolutions de l'eutrophisation entre les différents systèmes. Il semble donc nécessaire de proposer des métriques à utiliser selon l'échelle spatiale et temporelle de l'étude menée.

- Quel est le principal facteur de contrôle des blooms phytoplanctoniques ?

On a aujourd'hui une connaissance relativement bonne des principaux facteurs de contrôle des blooms phytoplanctoniques. Les conditions hydrodynamiques sont primordiales, ainsi que le niveau de disponibilité des nutriments et de l'énergie lumineuse. Il existe des systèmes comme le Danube pour lesquels les variations hydrologiques sont des contraintes plus fortes que la disponibilité en nutriments (Hein et al. 1999; Istvánovics et al. 2009). Dans d'autres systèmes, la biomasse phytoplanctonique peut être prédite simplement à partir des variations de concentration en phosphore (Basu and Pick 1996). Il apparait donc que le facteur limitant pour la croissance du phytoplancton est absolument dépendant du système d'étude. La question se pose alors concernant les systèmes où les rejets de phosphore ont été considérablement réduits : lequel du phosphore ou du débit constitue l'élément limitant ?

- Quels sont les impacts des développements massifs de phytoplancton sur les équilibres biogéochimiques d'un fleuve eutrophe?

Les précédentes études sur l'impact des blooms phytoplanctonique sur les variables biogéochimiques s'intéressent surtout aux variations du nitrate, du phosphore inorganique dissous et de la silice dissoute pour quantifier l'absorption de ces nutriments par le phytoplancton. En revanche, très peu d'auteurs ont évalué l'impact des blooms algaux sur la dynamique des différentes espèces du carbone organique par production de matière organique autochtone, et sur les variations à haute fréquence temporelle de l'oxygène et du pH, produisant potentiellement des conditions favorables à la précipitation du calcium soluble en calcite (Grosbois et al. 1997; Moatar 1997; Grosbois et al. 2001; Neal 2002).

- Quelles sont les variations temporelles fines des paramètres de contrôle de l'eutrophisation et de leurs résultantes dans les rivières ?

Les conséquences de l'eutrophisation des fleuves sur son fonctionnement biogéochimique sont rarement étudiées à une fine échelle temporelle. La majorité des études en Europe reposent en effet sur des données issues des suivis réglementaires mensuels imposés par l'Union Européenne. Ceci est un véritable verrou pour la compréhension des processus puisqu'il est pourtant admis que les variations au sein d'une même journée de l'ensemble des variables clés peuvent être importantes. Des données récoltées sur plusieurs années avec une fréquence d'échantillonnage élevée et l'analyse de l'ensemble des paramètres clés manquent cruellement pour mettre en évidence les variations temporelles fines et les processus physiques et biogéochimiques à l'œuvre à cette échelle. Une telle étude pourrait permettre

de discuter de la pertinence des suivis mensuels de la qualité de l'eau pour les rivières eutrophes.

- Peut-on considérer l'invasion des espèces *Corbicula* comme une manifestation différente de l'eutrophisation ?

L'invasion par opportunisme des mollusques benthiques *Corbicula* peut contrôler en partie la biomasse phytoplanctonique comme dans la Meuse (Pigneur et al. 2014). Peut-elle être considérée comme un transfert de la biomasse phytoplanctonique vers une biomasse animale ?

I.5.2. Choix du site d'étude – La Loire, un fleuve eutrophisé

Les trajectoires d'eutrophisation sont propres à chaque système étudié, non seulement du fait des caractéristiques intrinsèques (géomorphologie, climat et hydrologie), mais aussi parce que les niveaux de contamination en nutriments sont hétérogènes selon l'occupation des sols et parce que les stratégies de restauration sont l'œuvre des politiques locales, sous l'impulsion des directives plus globales. Néanmoins, la compréhension des processus à l'œuvre dans un système fluvial particulier peut apporter des éléments majeurs pour l'étude du fonctionnement d'autres systèmes.

La Loire présente un cas intéressant de fleuve tempéré aux caractéristiques eutrophes dès les années 1970 (Khalansky 1973; Khalansky 1976; Crouzet 1983). Une pression urbaine et agricole ont en effet largement contaminé les masses d'eau du bassin et il était courant d'observer des concentrations en chlorophylle *a* au-delà de 200 µg L^{-1} dans les années 1980. L'eutrophisation présentait aussi des signes extrêmes à cause de sa géomorphologie particulière. Dans le secteur amont, les pentes des cours d'eau sont fortes et conduisent à des temps de parcours relativement courts. Plus en aval, la Loire s'élargit et présente des chenaux multiples avec de nombreuses îles stabilisées depuis des siècles ou bien toujours mobiles. Cette morphologie contribue à ralentir considérablement les écoulements tout en étalant la masse d'eau sur une faible hauteur (≈ 1m en étiage), formant éventuellement des zones d'eau morte (i.e. sans courant). Ces conditions sont propices au développement significatif du phytoplancton. La Loire Moyenne a été reconnue comme le secteur le plus eutrophisé dans les années 1980 et la plupart des études portant sur l'eutrophisation de la Loire se sont donc focalisées sur cette zone. Les études récentes sur le sujet ont démontré la baisse des teneurs en phosphore suite aux efforts de réduction des rejets ponctuels issus des stations d'épuration avec un impact considérable sur la limitation des blooms phytoplanctoniques (Oudin et al. 2009; Descy et al. 2011; Floury et al. 2012). Les diatomées centriques

et plusieurs espèces d'algues vertes dominent dans la composition des populations de phytoplancton, mais la très grande biodiversité des espèces retrouvées est une particularité propre à la Loire (Lair and Reyes-Marchant 1997; Leitão and Lepretre 1998; Picard and Lair 2005; Abonyi et al. 2012; Abonyi 2014; Abonyi et al. 2014). Les campagnes de mesure dans l'estuaire de la Loire menées dans les années 1980 présentaient des conditions anoxiques à cause de la très grande quantité de matière organique autochtone en dégradation (Dessery et al. 1984; Billen et al. 1986; Abril et al. 2002; Etcheber et al. 2007). En réaction au changement climatique, les modèles prédisent l'augmentation de la température de l'eau en période estivale et des étiages de plus en plus sévères (Moatar and Gailhard 2006; Bustillo et al. 2014), ce qui pourrait potentiellement intensifier le phénomène d'eutrophisation. Le réseau hydrographique de la Loire a été envahi par les mollusques *Corbicula* depuis leur première observation en 1990 dans l'estuaire (Brancotte and Vincent 2002), profitant vraisemblablement des très fortes concentrations de phytoplancton pour se propager dans les cours d'eau majeurs du bassin.

En plus des questionnements abordés à la section précédente, ces récentes observations apportent un certain nombre de questionnements majeurs propres à l'eutrophisation de la Loire :

- La plupart des études se sont focalisées uniquement sur la Loire Moyenne ou la partie estuarienne, sans investiguer véritablement l'évolution des conditions trophiques dans les affluents majeurs et dans la partie Aval du fleuve. Or, la Loire à l'exutoire de la Loire Moyenne ne représente que 40% des apports vers l'estuaire. La diminution des phénomènes d'eutrophisation observée en Loire Moyenne depuis le milieu des années 1990 est-elle survenue au même moment dans les affluents majeurs du bassin ?
- Si l'on a maintenant un aperçu des évolutions interannuelles des principales variables de l'eutrophisation en Loire Moyenne (phosphore et pigments chlorophylliens), quelle est l'évolution des composantes saisonnières (amplitude et phase) des variables-clés ?
- Quels sont les rôles joués par les mollusques *Corbicula* dans la biogéochimie de la Loire ?
- Aucune étude dans la Loire n'a été menée sur des données avec une fréquence d'échantillonnage importante. La variabilité temporelle et spatiale des métriques de l'eutrophisation dans la Loire remet-elle en cause la validité des suivis mensuels menés par l'Agence de l'Eau pour qualifier l'état écologique et chimique du fleuve ?
- Dans quelle mesure les évolutions sur la biogéochimie de la Loire en interaction avec son niveau

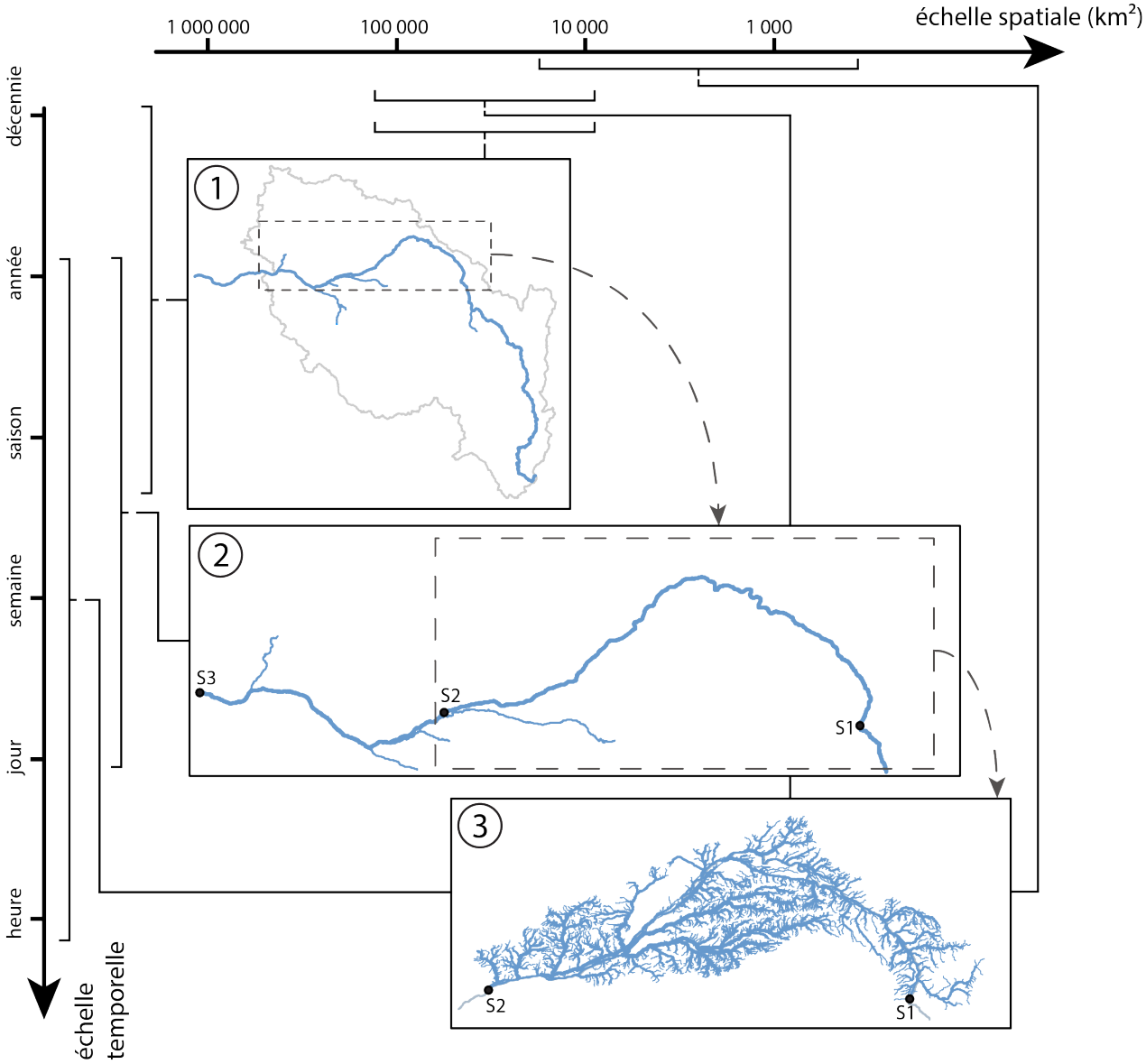
trophique sont-elles comparables à ce qui est observé dans d'autres grands fleuves tempérés ?

Pour répondre à ces questions, ce travail repose sur trois éléments qui recouvrent plusieurs niveaux d'échelles spatiales et temporelles (Fig. I.6), depuis de larges échelles vers des plus réduites :

- L'exploitation de 35 ans de données physico-chimiques acquises dans le cadre des suivis réglementaires de la qualité des masses d'eau pour analyser les variations interannuelles et saisonnières des métriques de l'eutrophisation sur la totalité de l'axe Loire entre sa source et son estuaire en prenant en compte les apports latéraux venus des principaux affluents et aquifères,
- L'utilisation des résultats du suivi physico-chimique des secteurs de la Loire les plus sensibles à l'eutrophisation mis en place à échelle journalière pendant trois ans pour mettre en évidence les facteurs de contrôle de la biogéochimie d'un fleuve eutrophe sur une échelle temporelle journalière,
- Le couplage d'un modèle numérique biogéochimique avec un modèle thermique à haute résolution spatiale et temporelle appliqué à un bassin intermédiaire de la Loire Moyenne (7 600 km^2) dans lequel la Loire parcours près de 300 km et ne rencontre aucun affluent majeur, pour analyser les dynamiques biogéochimiques fines d'un fleuve eutrophe et évaluer le poids des différents processus dans les cycles biogéochimiques.

Les bases de données utilisées, les méthodes employées pour le suivi, et la construction du modèle sont détaillées dans le chapitre suivant.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de deux projets de recherche. Le projet « Eutrophisation de la Loire » financé par EDF a permis de financer une année de suivi à pas de temps fin de la Loire Moyenne et Aval (Nov 2011 – Oct 2012). Le projet « Eutrophisation Trends » lancé en 2012 pour une durée de 2 ans dans la continuité du précédent, financé par divers organismes (Agence de l'Eau Loire Bretagne, Etablissement Public Loire, fonds européens FEDER) a impliqué trois laboratoires de recherche (E.A. GéHCO à Tours, UMR EPOC à Bordeaux et UMR METIS à Paris) et deux bureaux d'étude (Bi-Eau à Angers et Rive S.A. à Chinon). Ce projet intégrait l'étude de l'évolution au long terme des apports diffus en nutriments et des métriques de l'eutrophisation dans le bassin de la Loire, et la poursuite du suivi quasi journalier initié au cours du projet précédent (Nov. 2012 – Oct. 2014).



① Tendances1980-2012 de l'eutrophisation du bassin de la Loire

② Fonctionnement biogéochimique actuel à échelle journalière de la Loire Moyenne et Aval

③ Modélisation horaire des processus biogéochimiques en Loire Moyenne

Fig. I. 6. Représentation schématique des échelles spatiales et temporelles abordées dans le travail de thèse.

Chapitre II – Stratégie d'étude

II.1. Site d'étude

II.1.1. Caractéristiques physiques et hydrologiques de la Loire

Ce travail porte sur le fonctionnement biogéochimique et l'hydrodynamique du fleuve en amont de l'influence marine, c'est-à-dire sur le bassin versant de la Loire à Montjean-sur-Loire (109 000 km², 895 km² de la source). Ce bassin présente des caractéristiques morphologiques, lithologiques et d'usage des sols contrastés (Fig. II.1 et II.2).

On distingue trois grands bassins le long du parcours de la Loire entre sa source et l'estuaire :

- Le bassin de la Loire Amont, c'est-à-dire le bassin versant de la Loire en amont de la confluence avec l'Allier (surface S = 18 300 km², distance de la source à l'exutoire d = 451 km, débit journalier moyen annuel de la Loire à l'exutoire $\overline{Q}$ = 180 m3 s^{-1}). Le fleuve traverse une zone de gorges puis présente ensuite un méandrage actif en aval des barrages de Grangent et Villerest.
- Le bassin de la Loire Moyenne, intermédiaire entre la confluence Loire-Allier et l'amont de la confluence avec le Cher (S = 24 400 km², d = 772 km, $\overline{Q}$ = 366 m3 s^{-1}). Sur une distance de 321 km, la Loire ne reçoit que des affluents mineurs. La morphologie du fleuve présente des chenaux multiples séparés par de nombreuses îles stabilisées et des barres sédimentaires mobiles peu végétalisées.
- Le bassin de la Loire Aval, situé dans la partie basse entre la confluence Loire-Cher et Montjean-sur-Loire (S = 66 300 km², d = 895 km, $\overline{Q}$ = 850 m3 s^{-1}) qui englobe les bassins versants de grands affluents comme le Cher, l'Indre, la Vienne, et la Maine. En seulement 120 km, la surface totale drainée augmente de plus du double. Le style morphologique du fleuve est identique à celui de la Loire Moyenne, avec des largeurs de lit plus importantes.

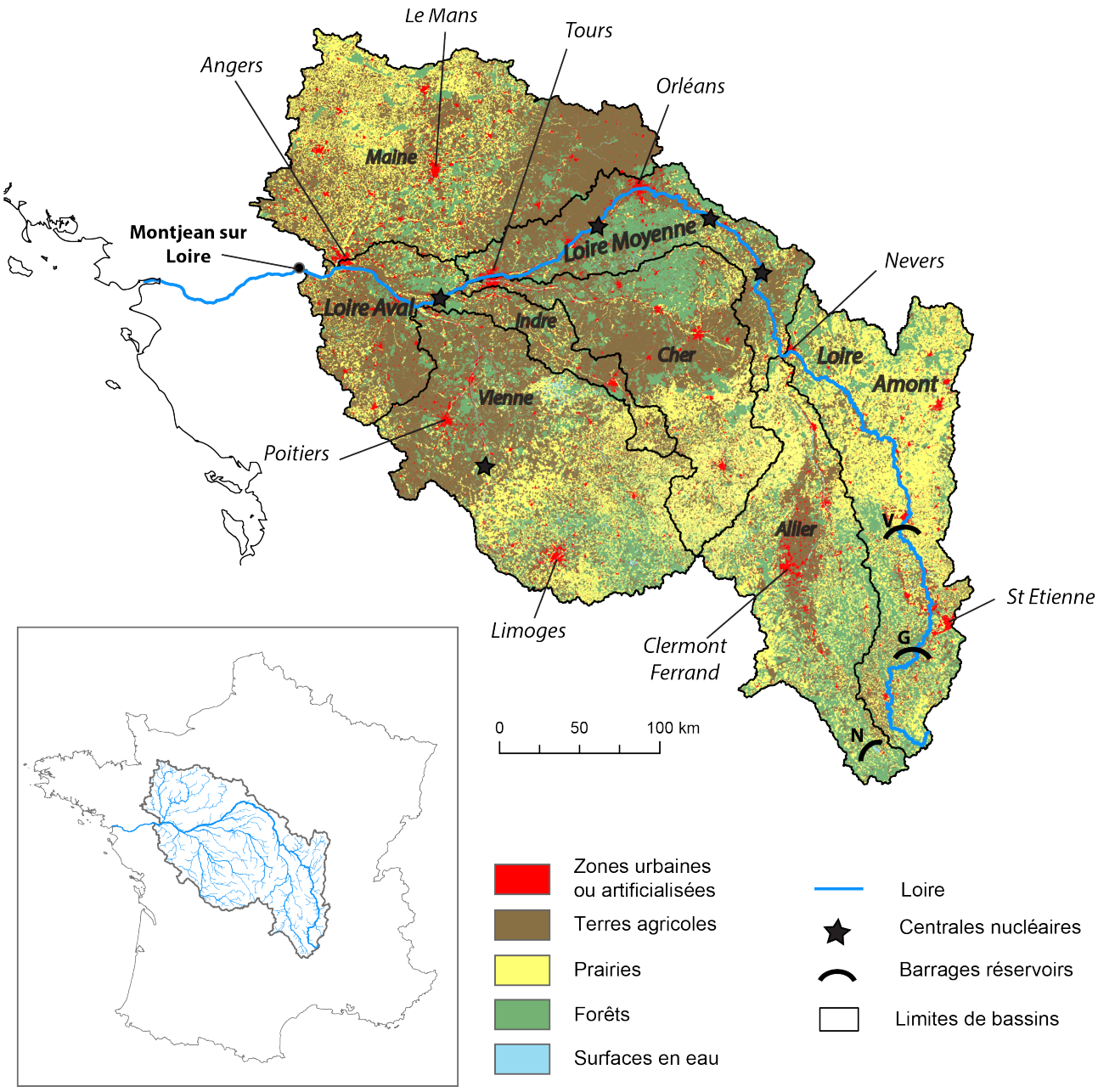


Fig. II. 1. Grands bassins versants et occupation du sol du bassin de la Loire. Trois barrages sont situés en Loire Amont et Allier (G : Grangent, V : Villerest, N : Naussac).

La présence de deux barrages-réservoirs, situés dans la partie amont du bassin (Villerest sur la Loire et Naussac sur l'Allier), influencent le régime hydrologique de l'Allier et de la Loire Amont et Moyenne en assurant le soutien d'étiage et l'écrêtement des crues. Cinq centrales nucléaires sont implantées dans le bassin de la Loire, dont trois sur la Loire Moyenne (centrales de Belleville, Dampierre et St Laurent), une sur la Loire Aval (Avoine), et une sur la Vienne (Civaux). Ces centrales utilisent l'eau de la Loire pour refroidir les réacteurs sans conséquences notables des rejets sur les milieux récepteurs (Vicaud 2008).

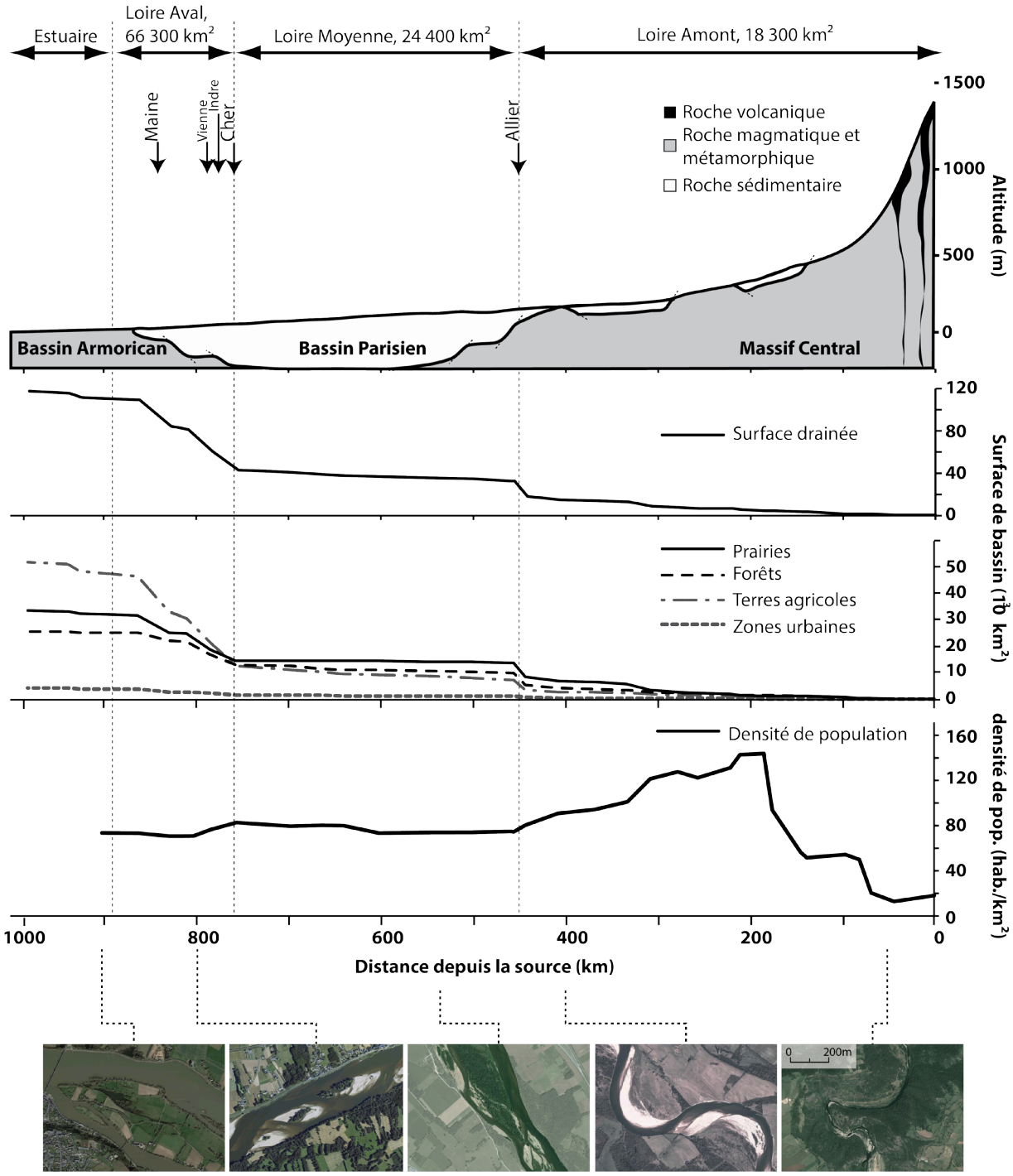


Fig. II. 2. Caractéristiques géologiques et géographiques (altitude, surface drainée, occupation du sol et densité de population) du bassin de la Loire selon un profil longitudinal entre la source et Montjean-sur-Loire. Géologie simplifiée : Lino et al. (2000) ; hydrologie : Banque Hydro ; occupation du sol : Corine Land Cover (2006) ; population : INSEE (2008) ; vues aériennes : Google maps (2014).

Le régime hydrologique pluvial domine dans le bassin avec des influences méditerranéennes et nivo-pluvial en tête de bassin (Loire Amont et Allier). Les variations saisonnières sont très contrastées. Par exemple, les étiages de la Loire à Tours sont proches de 70 m3 s^{-1} au cœur de l'été et les pics de crue sont de l'ordre de 2000 m3 s^{-1} (Fig. II.3). Les débits les plus forts observés à l'exutoire du bassin

sont de l'ordre de 3500 m3 s^{-1}. Les apports d'eau les plus importants sont constitués par l'Allier, le Cher, l'Indre, la Vienne (tous en rive gauche) et la Maine (en rive droite) (Fig. II.1). Ces variations fortes de débits correspondent également à des hauteurs contrastées, d'environ 1 m en période d'étiage en Loire Moyenne et à près de 3 mètres en temps de crue.

En période de crue, les temps de parcours estimés, par le modèle T-NET (Beaufort et al. 2015), depuis la source jusqu'à l'exutoire (895 km) sont de l'ordre de 18 jours (Fig. II.3). À l'étiage, la masse d'eau met au moins 90 jours à parcourir la totalité de la distance, sans tenir compte des barrages de Grangent et Villerest ni des zones hydrauliquement « mortes » du fait de la morphologie particulière du fleuve en Loire Moyenne et Aval qui peuvent augmenter ce temps.

La température de l'eau de la Loire peut atteindre 30°C dans la partie basse du bassin en période estivale (Beaufort 2015). Les signes de modifications climatiques sont déjà visibles puisque la température de l'eau estivale a augmenté d'environ 2°C depuis les années 1970 sous l'effet de l'augmentation de la température de l'air et de périodes d'étiage de plus en plus sévères (Moatar and Gailhard 2006) (Fig. II.4).

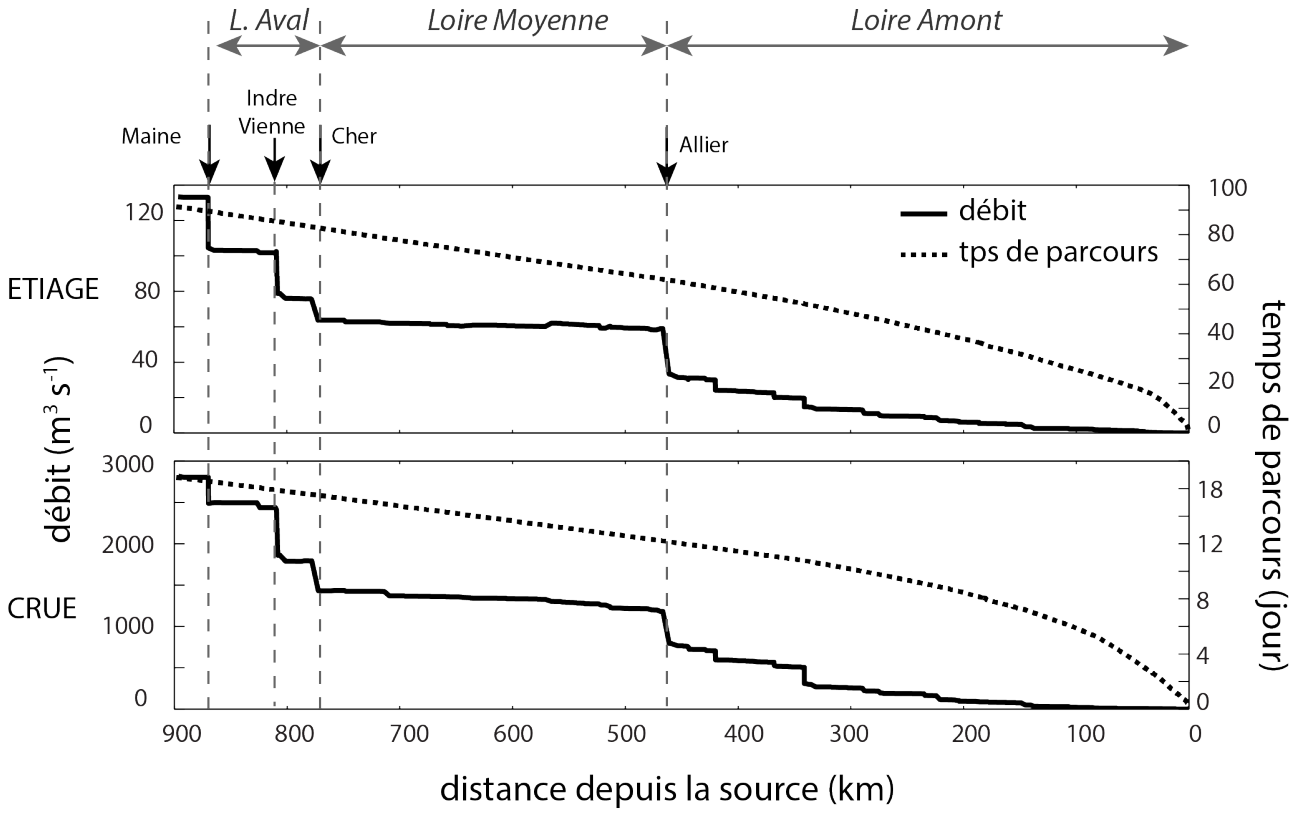


Fig. II. 3. Profil longitudinal des débits mesurés et temps de parcours estimés pour une situation d'étiage (haut) et de crue (bas) calculés à partir des données observées pour les débits et des résultats de simulation du module hydrodynamique de T-NET (Beaufort et al. 2015) au cours de l'année hydrologique 2011-2012.

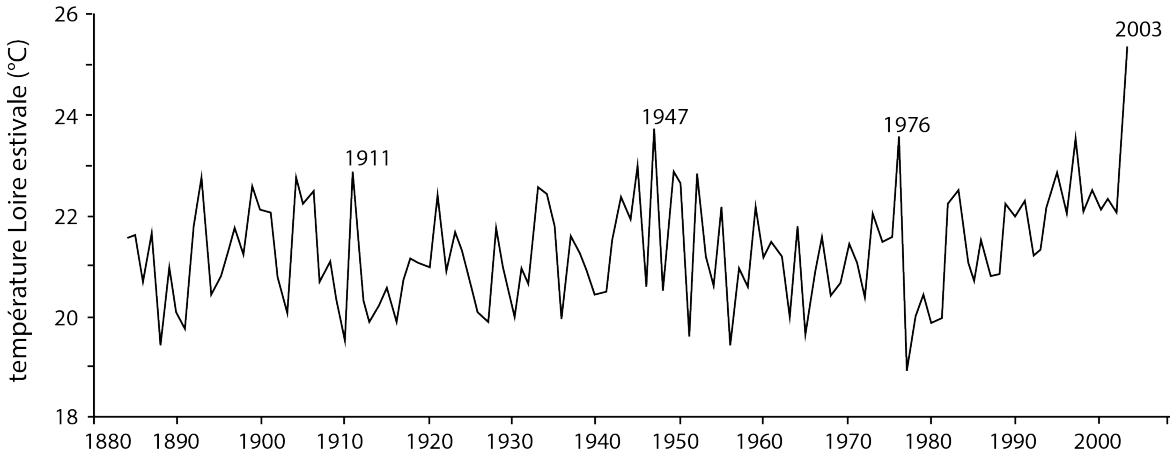


Fig. II. 4. Evolution des températures estivales dans la Loire Moyenne (moyenne Juin-Août) depuis 1980. D'après Moatar and Gailhard (2006).

II.1.2. Pressions agricoles et urbaines dans le bassin de la Loire en lien avec l'eutrophisation

II.1.2.1. Pressions actuelles

Apports ponctuels

Le bassin versant de la Loire est aussi le bassin de vie de 8 millions d'habitants (INSEE 2008) ce qui correspond à une densité de population moyenne d'environ 70 habitants/km². La densité de population la plus forte se situe dans la Loire Amont et atteint 140 habitants/m² en aval de la ville de Saint Etienne (≈170 000 habitants).

En conséquence, les effluents domestiques et industriels de plus de 10 millions d'équivalent habitants sont traités et rejetés dans les cours d'eau de l'ensemble du bassin (Fig. II.5 et Tableau II.1). On estime que la totalité des 10 000 rejets ponctuels (AELB 2010) déversent directement dans les cours d'eau 48.7 t de DBO5, 17.8 t de N et 3.4 t de P par jour. Les rejets les plus forts correspondent à des grandes villes, comme par exemple Saint-Etienne, Clermont-Ferrand ou Angers, ou bien à des industries papetières ou laitières. A titre d'exemple, environ 500 kg de phosphore sont déversés tous les jours dans les cours d'eau du bassin de la Loire Amont contre 322 en Loire Moyenne et 2112 en Loire Aval.

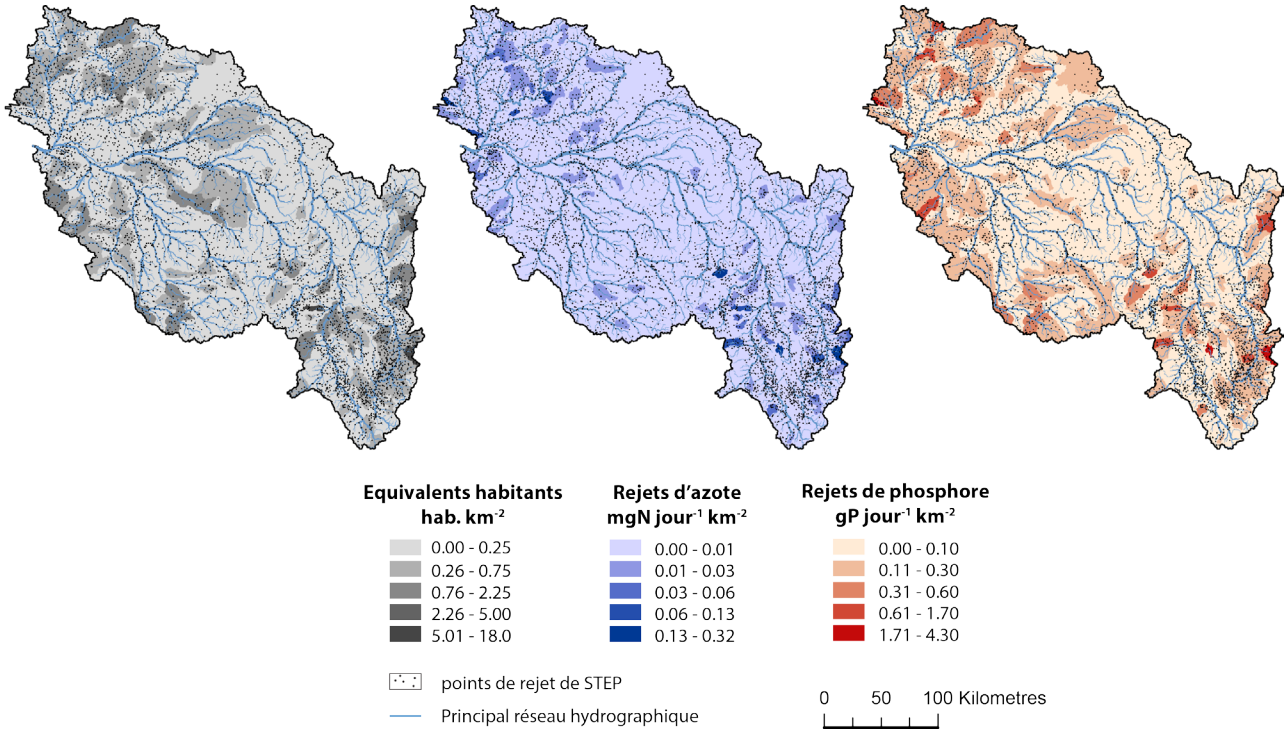


Fig. II. 5. Rejets ponctuels des stations d'épuration des effluents domestiques et industriels : nombre d'équivalents habitants, rejets d'azote total et de phosphore total. Données AELB 2010.

Tab. II. 1. Rejets de STEP (effluents domestiques et industriels) en moyenne annuelle pour l'année 2010. Données AELB.

Bassin	Nombre de points de rejets	Equivalent habitants	DBO5 (kg O2/jour)	Ntot (kg N/jour)	Ptot (kg P/jour)
Loire à Montjean	10 083	10 144 000	48 680	17 782	3 346
Loire Amont	2216	1 689 000	4 319	2 935	500
Allier	1691	1 355 743	4 288	1 903	412
Loire Moyenne	736	1 855 000	4 947	1 933	322
Loire Aval	5440	5 244 257	35 126	11 011	2 112

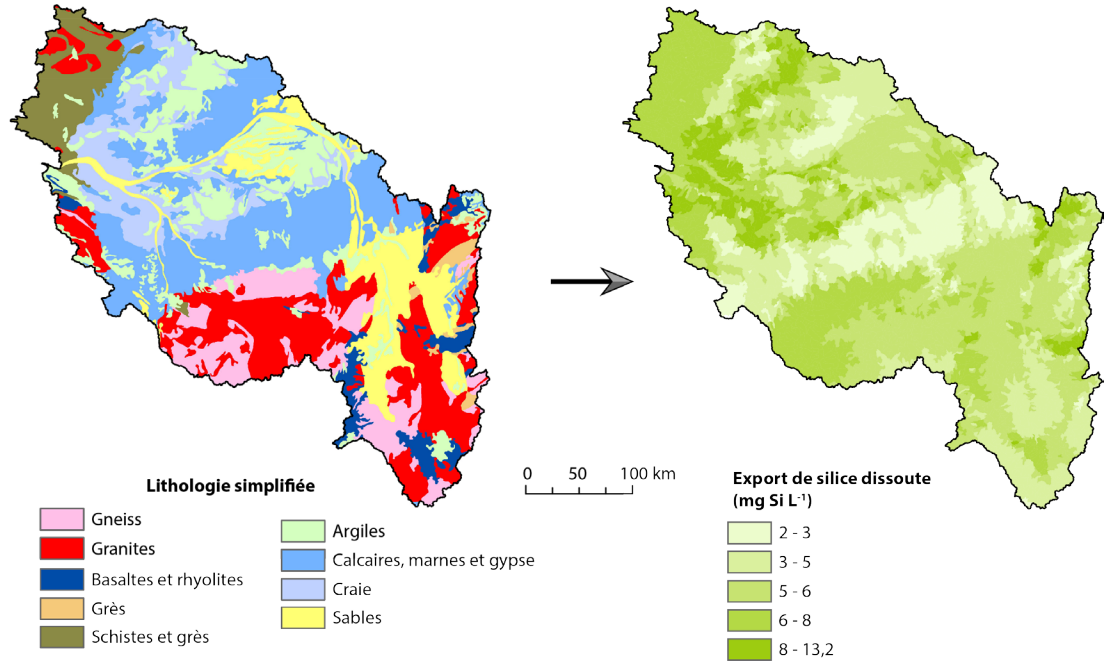


Fig. II. 6. Apports diffus de silice calculés selon les travaux de Meybeck (1986) à partir de la lithologie simplifiée du bassin.

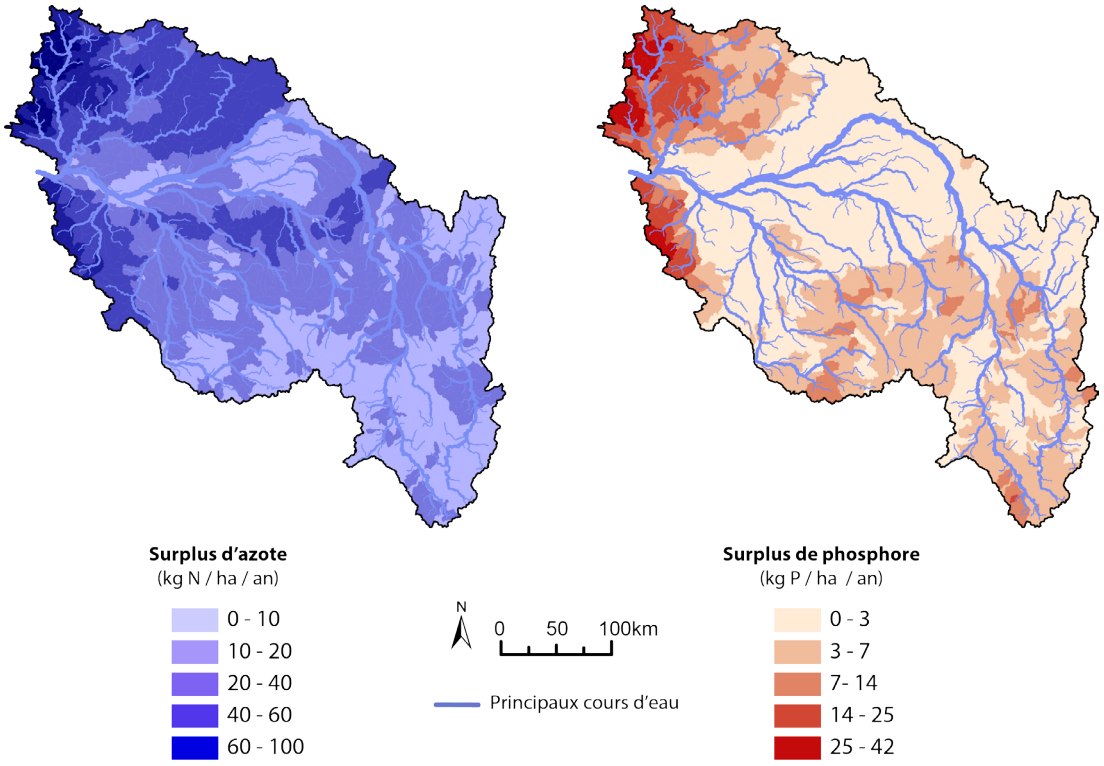


Fig. II. 7. Surplus d'azote et de phosphore calculés par le modèle NOPOLU pour l'année 2010 sur le bassin de la Loire à Montjean (données d'après Snoubra 2013).

Apports diffus

La Loire Amont est en grande partie constituée de roches métamorphiques et magmatiques (granites, gneiss, basaltes) tandis que La Loire Moyenne est située dans le bassin sédimentaire Parisien (argiles, calcaires et sables) (Fig. II.6). La lithologie de la Loire Aval reste à dominance sédimentaire avec plus de craies et une légère influence des roches magmatiques et métamorphiques du Massif Armoricain. Cette lithologie fortement différentiée d'une partie à l'autre du bassin versant engendre des apports diffus de silice dissoute par érosion mécanique et lessivage des sols nettement contrastés. Sur la base des travaux de Meybeck (1986), on estime que les apports de silice dissoute par lessivage et via les aquifères varient en moyenne interannuelle entre 2 et 13 mg L^{-1}, les plus fortes concentrations étant issues de l'érosion des roches magmatiques et métamorphiques et des craies (Fig. II.6), et les plus faibles des zones calcaires.

Environ 43% du bassin de la Loire à Montjean est constitué de terres arables contre 29% de prairies, et 23% de forêts (Fig. II.2). La pression agricole est surtout importante dans la Loire Moyenne et Aval et conduit à des surplus d'azote et de phosphore importants (Snoubra 2013). Dans cette partie du bassin, on estime les surplus à plus de 40 kgN ha^{-1} an^{-1} et 25 kgP ha^{-1} an^{-1}, illustrant des zones d'agriculture intensive (Fig. II.7).

II.1.2.2. Evolution pluri-décennale des pressions urbaines et agricoles

Les niveaux de pollution ponctuelle ou diffuse en azote et phosphore ont fortement évolué ces dernières décennies, en réponse aux multiples efforts de réduction de la contamination. Une meilleure collecte des effluents urbains associée à la mise en place de la déphosphatation des eaux usées ainsi que la réglementation sur les lessives phosphatées ont largement contribué à diminuer les flux de phosphore rejetés dans les cours d'eau. A titre d'exemple, les flux de phosphore en entrée de la station d'épuration de l'agglomération de Tours sont passés de 650 kg P $jour^{-1}$ en 1992 à environ 450 kg P $jour^{-1}$ en 2014 (Fig. II.8). La station d'épuration n'abattait que 32% du phosphore des effluents bruts en 1992. L'amélioration du traitement, dans un premier temps par l'ajout de chlorure ferrique dans les effluents au milieu des années 1990, puis par la mise en place de bassins de déphosphatation par stress bactérien depuis 2006, a permis d'augmenter les rendements de traitement du phosphore à plus de 95%. En 2014, la station rejetait dans la Loire en moyenne 20 kg P $jour^{-1}$ contre 440 kg P $jour^{-1}$ en 1992.

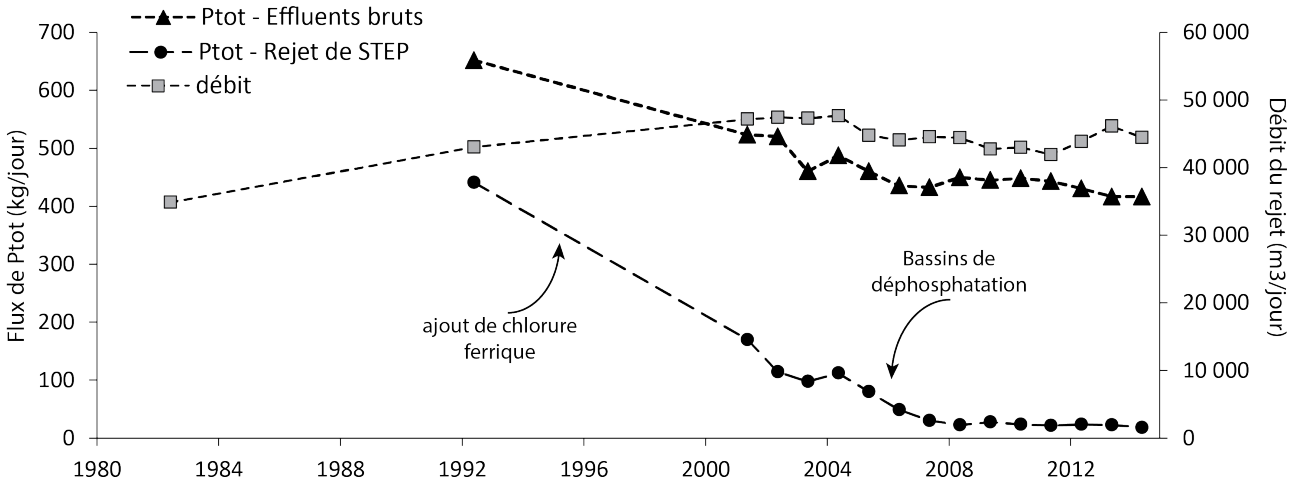


Fig. II. 8. Evolution de la charge de phosphore produite par l'agglomération de Tours et des rejets de phosphore issus de la station d'épuration de la Grange David (400 000 équivalent-habitant) depuis 1992.

L'évolution des surplus d'azote dans le bassin de la Loire présente également des variations fortes depuis les années 1960 (Poisvert et al., soumis). Après une période de forte augmentation entre les années 1960 et 1980, la tendance s'est nettement inversée depuis le début des années 1990, ce qui correspond à la Directive Nitrate de l'Union Européenne de 1991 visant à limiter le transfert de l'azote depuis les terres agricoles fertilisées vers les hydrosystèmes (EEC 1991). Par exemple, dans le département du Loir et Cher dont la présence de grandes cultures céréalières intensives domine l'usage des sols, les surplus azotés sont passés d'environ 20 kgN ha(SAU)$^{-1}$ an^{-1} dans les années 1960 à environ 80 kgN ha(SAU)$^{-1}$ an^{-1} en 1990, puis ont fortement baissé pour retrouver en 2010 des niveaux identiques à ceux de 1960 (Fig. II.9).

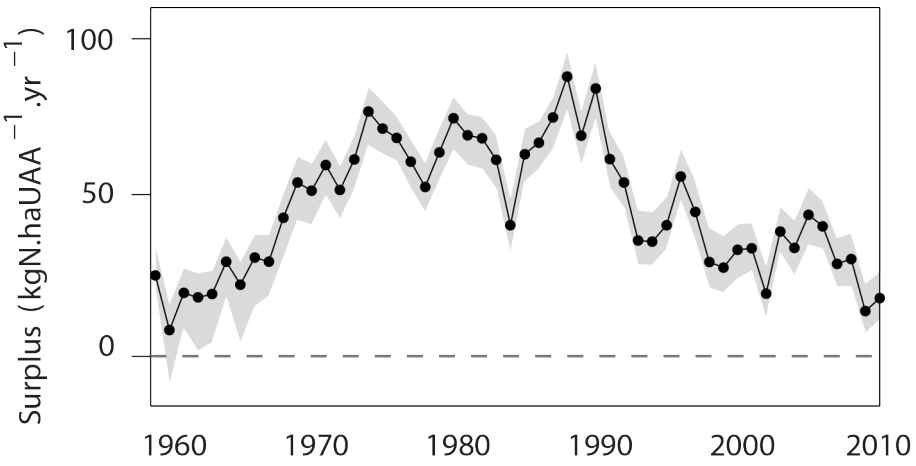


Fig. II. 9. Evolution des surplus d'azote pour le département du Loir et Cher représentatif des cultures céréalières intensives. D'après Poisvert et al., soumis.

II.1. Données

Plusieurs séries de données ont été utilisées pour répondre aux questionnements scientifiques. Certaines données sont issues des réseaux de surveillance de la qualité de l'eau, compilées, critiquées et exploitées. D'autres données ont été acquises à pas de temps fin pendant la thèse.

II.1.1. Données acquises

II.1.1.1. Suivi de l'eutrophisation de la Loire à pas de temps fin (2011-2014)

Sites et paramètres choisis

Trois stations ont été choisies afin de réaliser un échantillonnage journalier durant une période étendue (3 années) et d'analyser un grand nombre de paramètres liés à l'eutrophisation de la Loire pour pouvoir observer les dynamiques biogéochimiques sur la Loire Moyenne et Aval.

- La station S1 la plus en amont se situe à 50 km de l'entrée de la Loire Moyenne; à Saint-Satur sur Loire, entrée de la Loire dans le bassin sédimentaire Parisien, à 500 km de la source (Fig. II.10).
- La station intermédiaire est placée à Cinq-Mars-La-Pile au point kilométrique (PK) 772, juste avant la confluence avec le Cher, c'est-à-dire à l'exutoire du corridor fluvial de la Loire Moyenne.
- Enfin, la station la plus en aval à Montjean (Loire Aval, PK 895) intègre les flux provenant de l'ensemble du bassin versant et constitue la station de référence pour caractériser les exports du bassin vers l'estuaire.

Les stations de prélèvements correspondent à celles suivies par l'AELB (respectivement Saint-Satur, Villandry et Montjean).

Les équipes de préleveurs ont été recrutées sur place, avec, dans l'idéal, deux à trois personnes par station pour qu'elles puissent se relayer durant toute la durée du suivi. Pour chaque site, un local accessible en permanence aux différents membres a été équipé du matériel nécessaire afin de prélever, conditionner et stocker les échantillons selon le même protocole.

Les paramètres choisis sont les suivants :

- les matières en suspension (MES),
- les pigments algaux (chlorophylle *a* et phéopigments),
- l'azote total (Ntot), inorganique (NID) et organique dissous (NOD),
- le phosphore total (Ptot) et inorganique dissous (PID),
- la silice dissoute (SID),

- le carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP),
- et le phytoplancton (comptage et identification des espèces).

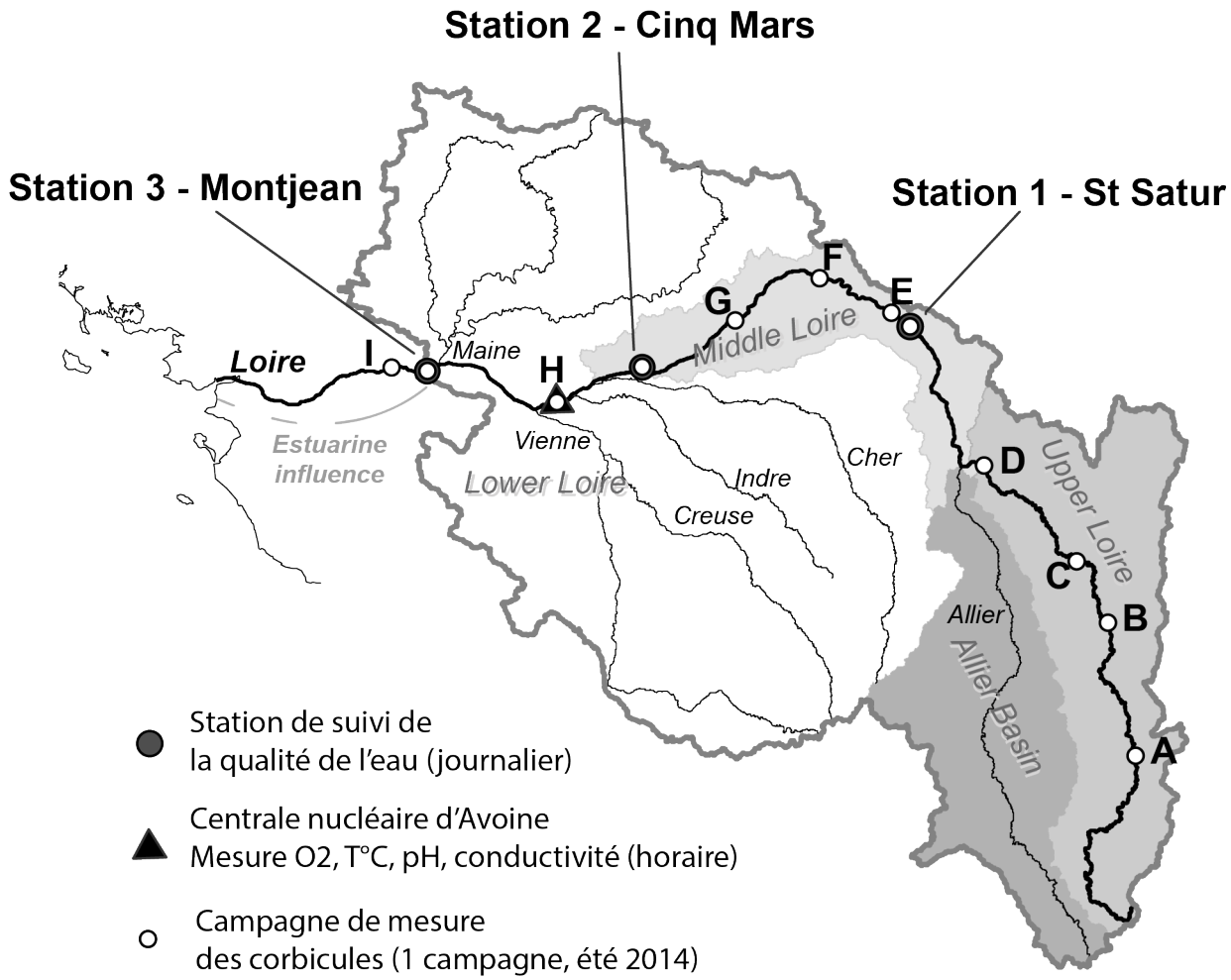


Fig. II. 10. Sites suivis au cours de la thèse. Stations 1 à 3 : suivis quotidien ou tous les 3 jours de la biogéochimie et des corbicules. Stations A à I : échantillonnage des corbicules au cours de l'été 2014. Les macrophytes n'ont été échantillonnés qu'aux stations 1 et 2 au cours de l'été 2014. La station H correspond aussi au suivi horaire de la centrale nucléaire d'Avoine.

Compte tenu du grand nombre d'analyses (potentiellement près de 1100 échantillons à prélever sur l'ensemble des trois stations), il a été choisi de mesurer les MES tous les jours, et d'analyser un échantillon tous les trois jours pour tous les autres paramètres sauf pour le comptage et l'identification des espèces phytoplanctoniques qui furent réalisés sur une sélection d'échantillons en fonction des résultats des analyses de pigments chlorophylliens.

Protocoles d'échantillonnage et d'analyse

Les échantillons étaient prélevés en surface à l'aide d'un seau (polypropylène) lesté et lancé depuis un pont et dans le chenal principal de la section d'échantillonnage du fleuve. Un premier échantillonnage

transversal, réalisé au début du suivi, a permis de définir le point de prélèvement en s'assurant de sa représentativité latérale.

Pour la chimie, la filtration a été effectuée à l'aide de membranes en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm, et sur des filtres en fibre de verre de porosité 0,70 µm, pour l'analyse du COP et des pigments algaux. La filtration a été réalisée sur site à l'aide d'une unité de filtration munie d'une pompe à vide manuelle (limitation du forçage).

Les filtres pour l'analyse des MES ont ensuite été stockés à température ambiante dans des pétri-slides. Les échantillons d'eau brute pour l'analyse du phytoplancton ont été fixés par l'ajout de formol puis conservés à l'abri de la lumière. Les échantillons pour la mesure des pigments algaux nécessitent d'être conservés à -80°C. Pour des raisons pratiques, tous les aliquotes et les filtres pour la mesure du COP ont été stockés dans le congélateur à -80°C du laboratoire de terrain.

Les différents filtres ou aliquotes ont été conditionnés spécifiquement en fonction du type d'analyse à réaliser, comme précisé dans le Tableau II.2.

Tab. II. 2. Préparations et méthodes analytiques des échantillons pour l'ensemble des paramètres suivis

Aliquote	Préparation	Contenant	Méthode analytique
MES	Filtration volume d'eau connu	Filtre acétate de cellulose (0.45µm) pré-pesé	Pesée à la balance de précision
Chlorophylle *a*	Filtration volume d'eau connu	Filtre fibre de verre (0.70µm)	Fluorimétrie à 665 nm
Phéopigments	Filtration volume d'eau connu		
Ntot	Eau brute	Tube polypropylene 12 mL	Combustion catalytique (analyseur azote total Shimadzu)
NID	Eau filtrée		Chromatographie ionique
NOD	Eau filtrée acidifiée		Combustion catalytique (analyseur azote total Shimadzu)
Ptot	Eau brute	Tube polypropylene 12 mL	Spectrométrie moléculaire à 880 nm après digestion au persulfate
PID	Eau filtrée acidifiée		Spectrométrie moléculaire à 880 nm
SID	Eau filtrée	Tube polypropylene 12 mL	Spectrométrie moléculaire à 815 nm
COD	Eau filtrée acidifiée	Tube polypropylene 12 mL	Combustion catalytique (analyseur azote total Shimadzu)
COP	Filtration volume d'eau connu	Filtre fibre de verre (0.70µm) pré-pesé	Combustion catalytique (analyseur LECO C-S 200) après élimination des carbonates
Phytoplancton	Eau brute + formol	Flacon de 125 mL	Détermination et comptage au microscope des espèces (Utermöhl 1958)

Les analyses ont ensuite effectuées en décongelant l'échantillon quelques heures avant le début de l'analyse.

- La concentration en MES est obtenue par filtration d'un volume connu d'eau prélevée et mesure de la différence de poids du filtre avant la filtration et après une fois le filtre sec.

- Les concentrations en pigments chlorophylliens sont déterminées par fluorimétrie à 665 nm après broyage des filtres, extraction des pigments à l'acétone et une phase d'excitation à 446-550 nm (Strickland and Parsons 1972). La mesure avant acidification permet d'obtenir la valeur de concentration en chlorophylle *a* et celle après acidification la concentration en phéopigments.
- La mesure de Ntot, NOD et COD se fait par combustion catalytique de l'échantillon. Dans le cadre de cette thèse, un analyseur de carbone Shimadzu TOC-V CSH/CSN équipé d'un module pour l'analyse de l'azote a été utilisé.
- Le PID et la SID ont été analysées par spectrométrie à des longueurs d'ondes spécifiques (880 nm et 815 nm respectivement) et après l'ajout de réactifs adaptés (molybdate d'ammonium et antimoine pour PID et heptamolybdate pour SID). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Shimadzu UV-1800. Le phosphore total est mesuré de la même manière que le PID mais après une phase de digestion du phosphore particulaire par l'incubation des échantillons après ajout de persulfate (Grasshoff et al. 1983).
- Le COP a été mesuré à l'aide d'un analyseur Carbone-Soufre du type LECO C-S 200 par combustion et mesure du dioxyde de carbone dégagé de l'échantillon préalablement décarbonaté à l'aide d'une solution d'HCl.
- L'identification et le comptage du phytoplancton a été réalisé au microscope selon la méthode d'Utermöhl (1958). Les formes géométriques des différentes espèces ont ensuite été approximées mathématiquement selon les équations de Lund and Talling (1957) et de Rott (1981). La biomasse était donc d'abord exprimée en nombre de cellules par échantillon puis en biovolume ($\mu g\ L^{-1}$). La transformation en équivalent carbone de la biomasse ($\mu g\ C\ L^{-1}$) a été effectuée selon les correspondances établies par Eppley et al. (1970).

Les mesures de COP et de pigments chlorophylliens ont été réalisées au laboratoire EPOC (Bordeaux) par la même technicienne tout au long du suivi. Le phosphore total a été analysé à l'INRA de Rennes compte tenu de leur maitrise de la phase de digestion du phosphore particulaire. Les identifications et comptages du phytoplancton ont été réalisés par le bureau d'étude Bi-Eau à Angers. Le reste des analyses a été réalisé au laboratoire GéHCO de Tours, l'analyse d'un paramètre étant toujours effectuée par le même opérateur selon le même mode opératoire.

II.1.1.2. Corbicules et macrophytes

Dans le cadre du projet de recherche « Eutrophisation – Trends », des campagnes de mesure des corbicules et des macrophytes ont été effectuées par le bureau d'étude Rive SA (Chinon).

La présence d'herbiers a été identifiée à partir d'images aériennes sur les secteurs de Saint Satur et de Cinq-Mars (S1 et S2, Fig. II.10) avant de mener des campagnes sur les sites pour quantifier et identifier les espèces en place. Les hydrophytes étaient prélevés au rateau ou à la benne de prélèvement (filet muni d'un cadre aux bords tranchants) sur des surfaces de prélèvement connues.

Les campagnes de mesure des corbicules ont été menées selon deux approches. Tout d'abord, les secteurs des stations de Saint Satur et Cinq-Mars ont été échantillonnés deux fois au cours de l'été 2014. Ensuite, une campagne de mesure longitudinale depuis la Loire Amont (Rivas, PK 203) jusqu'à Montjean a été réalisée à la fin de l'été 2014. Pour chacun des 10 sites choisis (Fig. II.10), 10 prélèvements réalisés au filet Surber ont été effectués sur des conditions de substrat, de hauteur d'eau et de vitesse différentes, en fonction des propriétés du site, afin de caractériser l'habitat le plus favorable aux corbicules. Chaque échantillon a ensuite été tamisé à 5 mm afin de séparer les corbicules des sédiments fins. Les individus ont ensuite été dénombrés, la taille de leurs coquilles et leurs poids frais (sans coquille) mesurés.

II.1.2. Données externes

II.1.2.1. Débits

Les séries de débits utilisées viennent de la base de données nationale « Banque Hydro » et sont issues de mesures de la hauteur d'eau en une section couplées à des courbes de tarage donnant la relation hauteur-débit. Les débits journaliers sont disponibles gratuitement en ligne (http://www.hydro.eaufrance.fr/) à des stations de mesure identiques ou très proches des stations de suivi de la qualité de l'eau de l'AELB.

Au cours de la période récente qui a fait l'objet d'un suivi temporel fin pour étudier le fonctionnement biogéochimique de la Loire, les variations hydrologiques ont été contrastées (Fig. II.11) :

- une année 2012 à faible hydraulicité mais avec néanmoins une crue de printemps significative,
- une année 2013 particulièrement humide avec des niveaux d'eau maintenus longtemps à de fortes valeurs jusqu'au mois de Juillet,

- une année 2014 plus habituelle mais avec toutefois un étiage perturbé par une série de petits évènements pouvant potentiellement impacter la dynamique biogéochimique du fleuve.

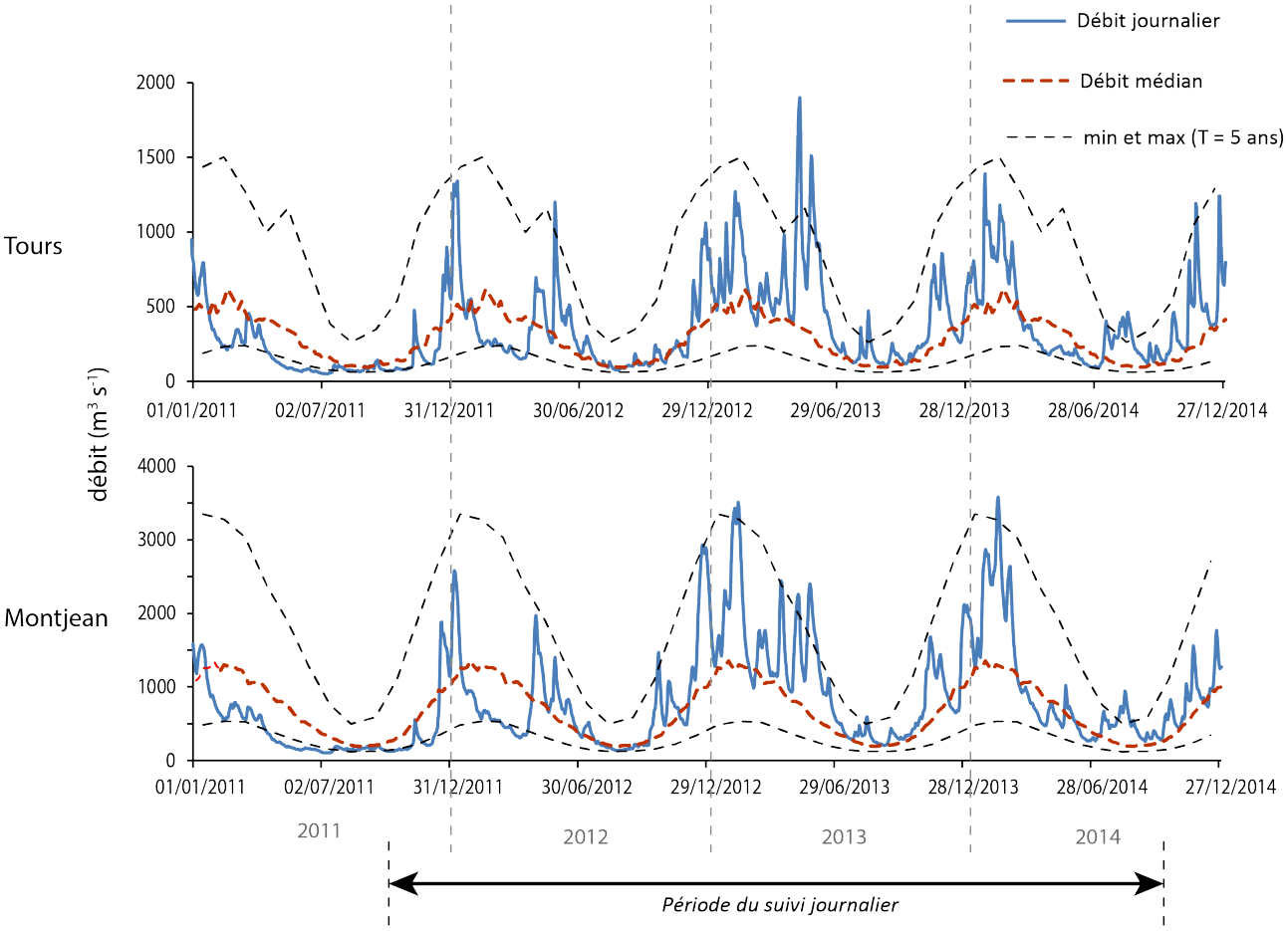


Fig. II. 11. Variations hydrologiques de la Loire à Tours (Mirabeau) et à Montjean au cours des années 2011-2014. Les valeurs médianes sont calculées sur les périodes de données disponibles à chaque station (1998-2014 et 1863-2014 à Tours et Montjean respectivement). De manière similaire, les courbes enveloppes min et max correspondent aux probabilités de non-dépassement pour des évènements d'une période de retour de 5 ans.

II.1.2.2. Données long-terme de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne

Présentation des données

L'Agence de l'Eau Loire Bretagne (AELB) suit depuis la fin des années 1970 un grand nombre de masses d'eau et de paramètres de la qualité de l'eau, des sédiments et de compartiments biologiques (bryophytes, phytoplancton) dans le cadre du réseau de mesure RNB (Réseau National de Bassin). Ces données sont disponibles gratuitement sur internet sur le site OSURWeb (http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/Accueil).

Depuis les premières mesures, 1583 sites de mesure ont été échantillonnés dans le bassin de la Loire à Montjean dont 70 le long de l'axe principal de la Loire. En revanche, 20 stations seulement parmi les 70 identifiées ont été suivies régulièrement depuis 1980 jusqu'à aujourd'hui.

Données utilisées

Les données de 22 stations ont été utilisées, dont 17 réparties le long de la Loire entre la source et l'entrée à l'estuaire, et 5 à l'exutoire des principaux affluents (Allier, Cher, Indre, Vienne et Maine). Dans la plupart des cas, les données recouvrent la période 1980-2014 sur la base d'une fréquence d'échantillonnage au moins mensuelle. La station d'Orléans, en Loire Moyenne, a été un site pilote de l'Agence de l'Eau et a bénéficié d'un suivi hebdomadaire de l'ensemble des paramètres de la qualité de l'eau, entre 1986 et 2006.

Certaines variables ont été plus suivies que d'autres, comme les matières en suspension, systématiquement mesurées, contrairement aux pigments algaux qui ne sont mesurés qu'en période estivale dans la plupart des cas.

Les paramètres collectés sont les concentrations en nutriments (nitrate, phosphore total, orthophosphate et silice dissoute), les MES, les pigments algaux (chlorophylle *a* et phéopigments), et le carbone organique dissous.

Critique des données

Une telle base de données est possiblement entachée d'erreurs qui peuvent être analytiques ou bien liées à la gestion des données. Les séries de données ont donc été analysées selon les techniques usuelles de critique des données comme l'analyse des nuages de points dans un diagramme logarithmique en fonction du débit (Fig. II.12). Certaines valeurs aberrantes ont été éliminées. Les chroniques de concentration en orthophosphate étaient particulièrement sujettes à des effets de seuil de quantification, liés aux méthodes analytiques (protocole de mesure, laboratoires différents, ou réalisation de la mesure par des personnes différentes).

Les valeurs aberrantes ont été effacées. Les valeurs trop élevées par effet de seuil des limites de quantification n'ont pas été conservées pour des analyses saisonnières.

II.1.2.3. Données en continu : température de l'eau, O2 et pH

Les quatre centrales nucléaires situées en bord de Loire utilisent l'eau du fleuve pour refroidir leurs réacteurs. Pour des raisons d'évaluation de l'impact de leurs rejets sur le milieu aquatique aval, un dispositif de suivi en continu de la température, de l'oxygène dissous, du pH et de la conductivité a été mis en place depuis leur mise en service. Les mesures sont réalisées par des sondes in-situ placées en amont de chaque prise d'eau, dans le chenal d'amenée, et en aval du rejet de la centrale. Les mesures

depuis 1990 au pas de temps horaire des paramètres cités plus haut enregistrés en amont de la prise d'eau de la centrale d'Avoine (juste en amont de la confluence Loire-Indre, Fig. II.10) nous ont été transmises.

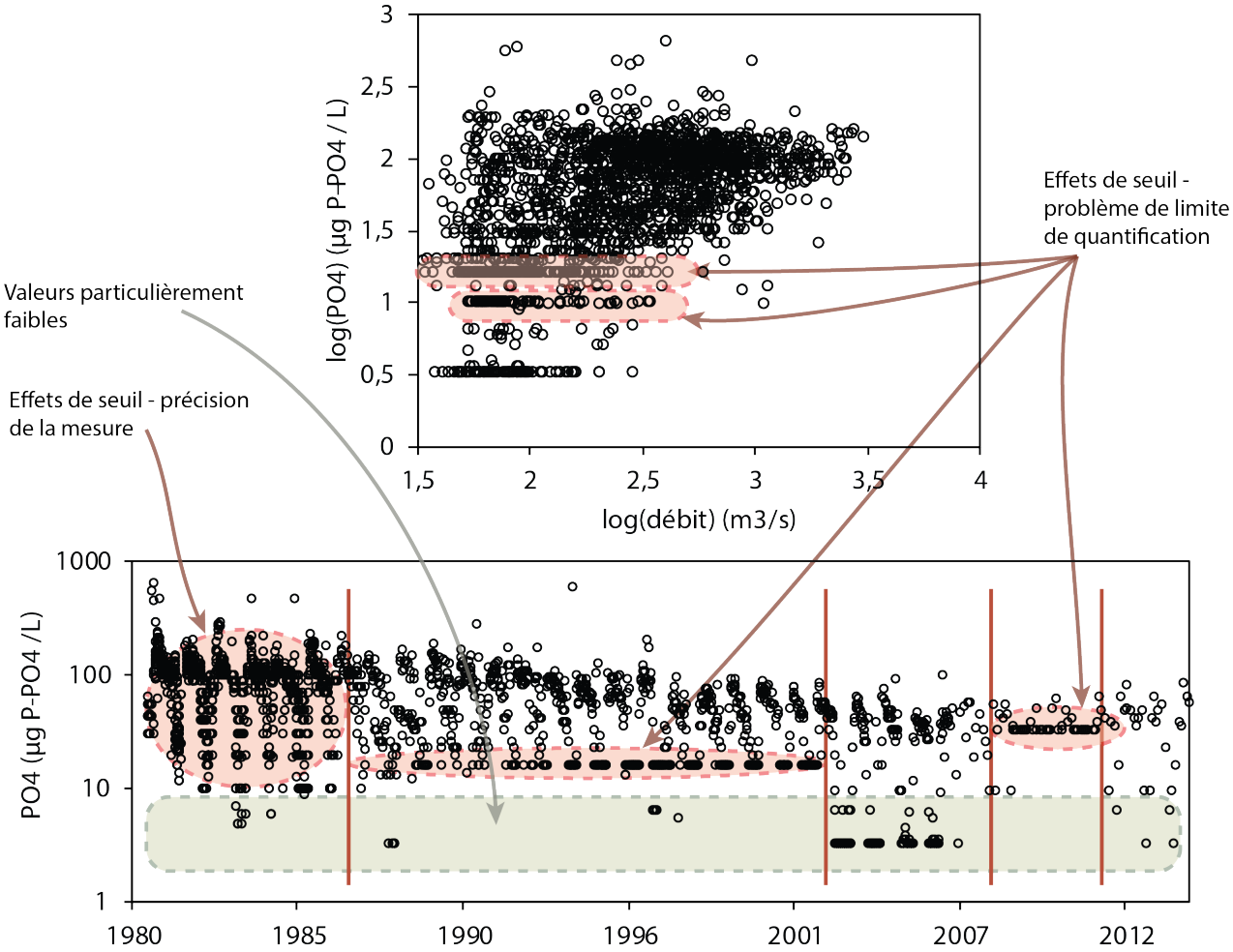


Fig. II. 12. Exemple de critique des données long-terme de l'AELB. Concentration en orthophosphate à Orléans.

II.1. Modélisation numérique de la biogéochimie de la Loire

Un modèle numérique a été développé pour simuler le fonctionnement biogéochimique de la Loire Moyenne à haute résolution temporelle et spatiale.

Sa construction repose sur plusieurs éléments (Fig. II.13) :

- Une description spatiale selon une topologie de réseau, c'est-à-dire que le réseau hydrographique est discrétiser par tronçons, chaque tronçon étant la portion de cours d'eau comprise entre deux confluences (Fig. II.14). Cette description spatiale permet la propagation du signal (e.g. hydrologique, thermique, biogéochimique) de l'amont vers l'aval.
- Un modèle numérique simulant la dynamique de la température de l'eau à l'échelle régionale avec une résolution horaire et kilométrique. Le modèle T-NET a été développé et appliqué au bassin de la Loire (Beaufort et al. 2015; Beaufort 2015). Un certain nombre de données d'entrée sont nécessaires à son exécution comme les données météorologiques, la végétation rivulaire pour tenir compte de l'ombrage dans les bilans énergétiques, la morphologie des cours d'eau et les débits (ruissellement et apports issus des nappes).
- Les équations du module de calcul de la biogéochimie RIVE, qui sert de base aux modèles biogéochimiques Riverstrahler (Billen et al. 1994; Garnier et al. 2002) ou ProSe (Even et al. 1998; Flipo et al. 2004; Vilmin et al. 2015). Ce module semi-mécaniste décrit de manière simple un grand nombre de processus biogéochimiques ayant lieu dans les cours d'eau, et permet de simuler notamment la dynamique de trois catégories de phytoplancton (diatomées, algues vertes et cyanobactéries), les nutriments, les matières en suspension (MES), l'oxygène dissous, et tient compte des interactions entre la colonne d'eau et le benthos. L'utilisation de RIVE requiert que soient renseignés les apports diffus et ponctuels d'un nombre important de variables.

La zone modélisée choisie est située dans la Loire Moyenne. Elle correspond au bassin versant intermédiaire entre les stations de Saint-Satur (S1) et de Cinq-Mars (S2) (Fig. II.14).

Le modèle est codé en langage C++. La structure en topologie de réseau permet de paralléliser les calculs, c'est-à-dire qu'ils peuvent être exécutés sur plusieurs processeurs à la fois, donne la possibilité de réaliser des simulations avec une discrétisation spatiale et temporelle fine tout en conservant des temps de calcul raisonnables.

Le modèle en lui-même et les bases de données utilisées comme données de forçages sont présentés au Chapitre 6.

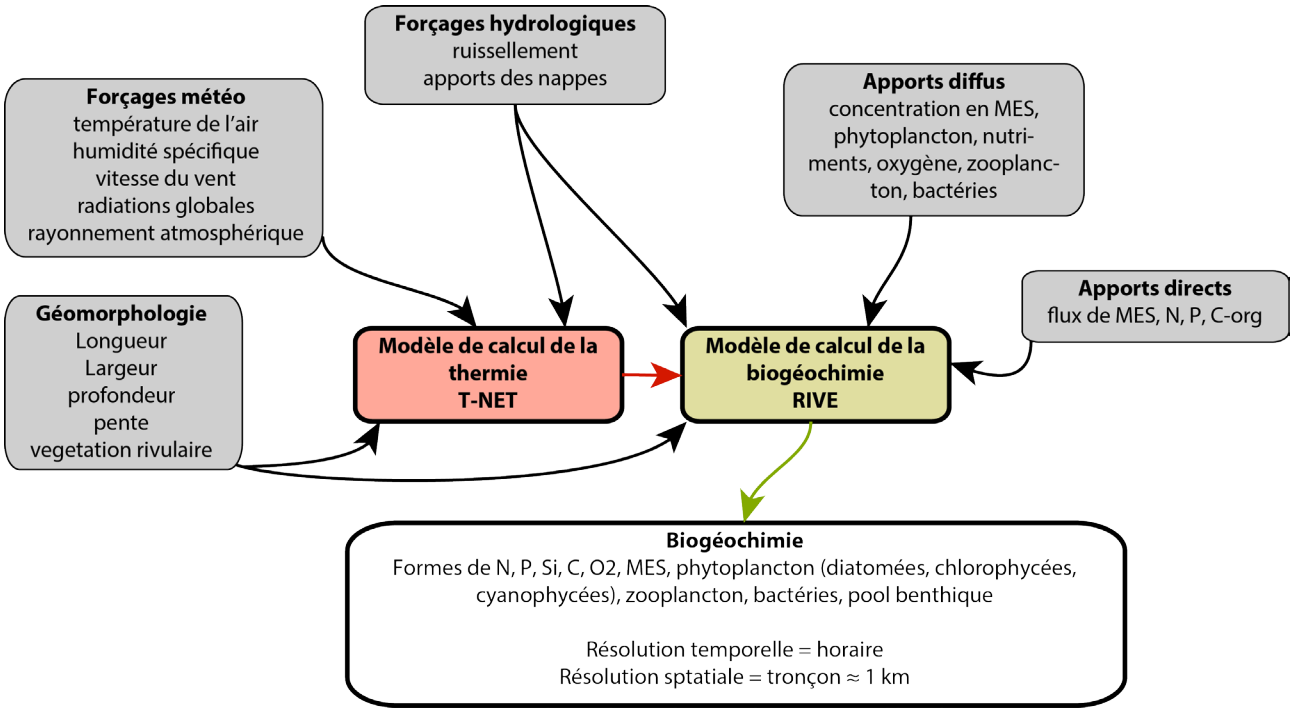


Fig. II. 13. Schéma de construction simplifié du modèle biogéochimique mis en œuvre.

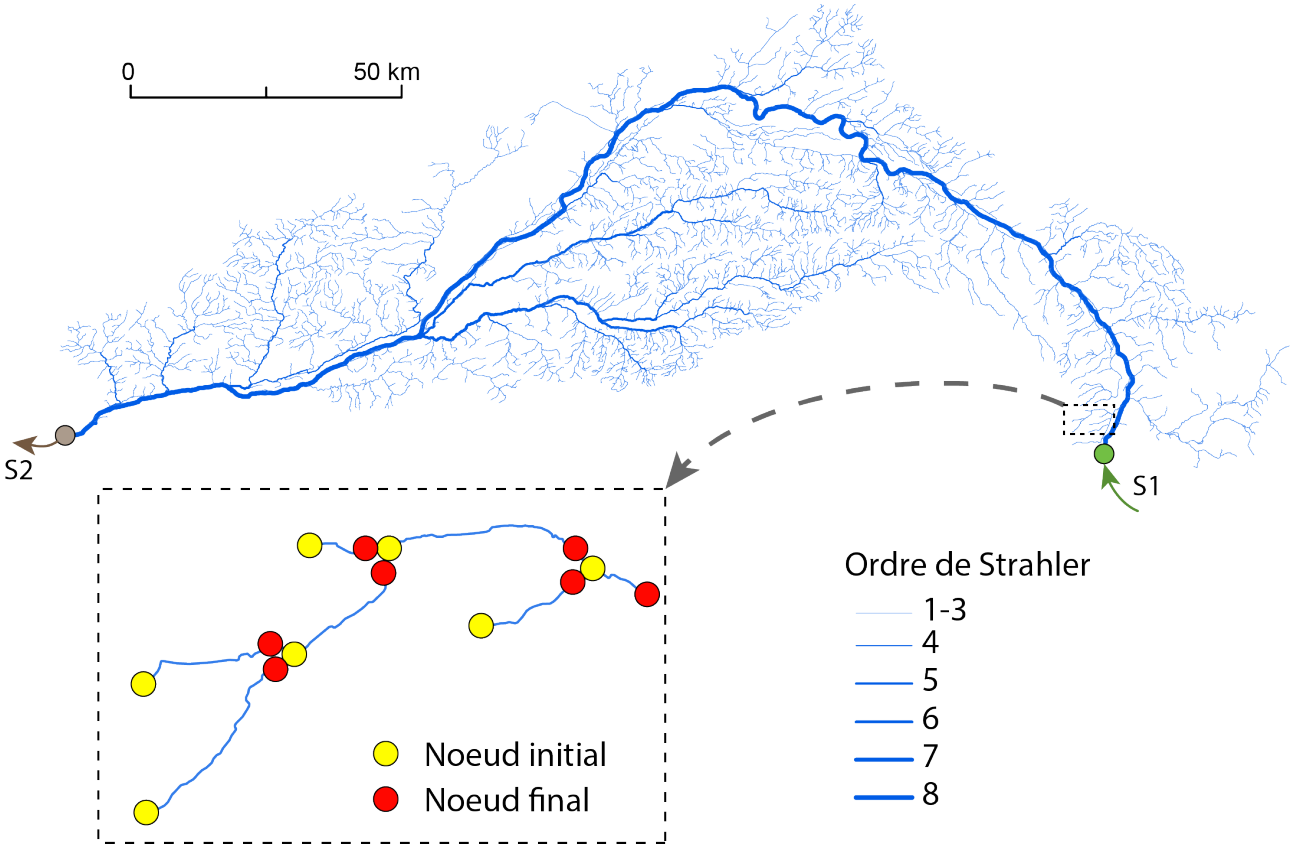


Fig. II. 14. Description spatiale du réseau hydrographique de la zone modélisée selon une topologie de réseau.

Chapitre III – Evolution de l'eutrophisation de la Loire depuis 1980

Plusieurs travaux ont mis en évidence une évolution marquée du fonctionnement de l'écosystème Loire, au cours de ces dernières décennies (Oudin et al. 2009; Floury et al. 2012). Ils concluent que la réduction des apports ponctuels en phosphore semble être le principal élément responsable de l'apparente baisse des efflorescences phytoplanctoniques. Cependant, ces études portent uniquement sur la Loire Moyenne, à une échelle interannuelle, et ne considère que quelques-uns des paramètres contrôlant l'activité phytoplanctonique. Pour s'assurer de la modification du fonctionnement de l'écosystème Loire et pour en comprendre les causes, il est nécessaire de considérer l'ensemble des métriques impliquées dans les équilibres biogéochimiques du fleuve, d'observer leurs variations à l'échelle saisonnière et sur l'ensemble du cours d'eau, notamment aux principales confluences.

Ce chapitre met ainsi en évidence les évolutions spatiales et temporelles des métriques de l'eutrophisation sur l'ensemble de l'axe de la Loire, depuis sa source jusqu'à l'entrée de l'estuaire, ainsi qu'à l'exutoire des principaux affluents.

L'analyse est réalisée sur les chroniques long-terme collectées depuis 1980 à une fréquence mensuelle (au moins) par l'AELB, dans le cadre du suivi national de la qualité des masses d'eau de surface. Le travail porte sur certains paramètres de contrôle de la biomasse phytoplanctonique (débit, nutriments) et sur les paramètres résultant de l'activité du phytoplancton (pigments chlorophylliens, oxygène dissous, pH, nutriments). Les variables utilisées ont permis d'identifier des métriques adaptées à l'étude de l'évolution au long-terme de l'eutrophisation (Tab. III.1).

Deux démarches complémentaires ont été suivies afin de mettre en évidence les modifications biogéochimiques ayant eu lieu ces dernières décennies. Une première approche est basée sur l'analyse de l'évolution des moyennes des variables-clés sur durant la période de développement du phytoplancton (Avril à Octobre), en opposition aux périodes où l'activité phytoplanctonique est très faible (Novembre à Mars). Les incertitudes des variables utilisées liées à la fréquence d'échantillonnage du paramètre sont prises en compte dans cette approche.

La deuxième approche utilise une décomposition harmonique des séries temporelles par Régression

Harmonique Dynamique (modèle DHR, Pedregal et al. 2007). Cette technique identifie les différents termes des séries temporelles dans le domaine spectral en considérant qu'une variable peut s'exprimer comme la somme de sa tendance, de ses composantes cycliques (saisonnière ou journalière) et des résidus d'un tel modèle. A l'inverse des modèles auto-régressifs plus classiques, les éléments des différents termes peuvent varier dans le temps, permettant par exemple d'identifier une évolution de l'amplitude de la composante saisonnière sur la période considérée. Ce type de modèle a aussi l'avantage de permettre la reconstitution ou la prédiction des évolutions en interpolant ou extrapolant la dynamique des différentes composantes identifiées. Cette possibilité n'a pas été utilisée ici.

Tab. III. i. Métriques identifiées et testées soit comme facteur de contrôle (Ctrl) de la biomasse phytoplanctonique, soit comme conséquence des blooms (Csq). Les tendances long-terme et les amplitudes saisonnières calculées sont issues du modèle de régression harmonique dynamique (DHR).

Variable	Métrique	Description	Ctrl	Csq
PO4, NO3	Moyenne des concentrations sur la période Novembre – Mars Tendance long-terme	Niveau de pression agricole et urbaine du bassin versant	X	
Q	Moyenne sur la période Avril – Octobre Tendance long-terme	Conditions hydrologiques en période de développement phytoplanctonique	X	
pigmts. totaux (chl. a + phéopigments)	Moyenne des concentrations en pigments totaux sur la période Avril – Octobre Tendance long-terme Amplitude des cycles saisonniers	Proxy de la biomasse phytoplanctonique totale Niveau d'eutrophisation du bassin versant		X
O2	Amplitude saisonnière des cycles de delta O2 (delta O2 = max - min au sein d'une journée)	Niveau de production primaire		X
pH	Amplitude saisonnière des cycles de delta pH (delta pH = max - min au sein d'une journée)	Niveau de production primaire		X
PO4, NO3	Amplitude des cycles saisonniers	Variation des apports et assimilation		X
Ptot, Ntot	Moyenne estivale du rapport molaire N :P	Nutriment potentiellement limitant	X	

Les résultats montrent la diminution de près d'un facteur 2 des concentrations en phosphore biodisponible depuis le milieu des années 1990, et ce sur tout le linéaire de la Loire et dans ses affluents principaux, signe évident des efforts de réduction des apports ponctuels (apports urbains, industriels et agriculture) à l'échelle de l'ensemble du bassin de la Loire (Fig. III.i et III.ii). En conséquence, les indicateurs de la biomasse phytoplanctonique comme les concentrations estivales des pigments totaux, les amplitudes saisonnières de delta O2 et delta pH, ou encore les amplitudes saisonnières d'orthophosphate, ont diminués d'un facteur 2.5.

Les concentrations de PO4 les plus fortes sont observées en été dans la Loire Amont, signe d'une capacité moindre de dilution des rejets ponctuels dans cette partie du bassin où la pression urbaine est considérable, et d'une activité algale limitée. Au contraire, la saisonnalité est inversée plus en aval (Loire Moyenne et Aval) du fait du prélèvement de phosphore disponible par la biomasse algale.

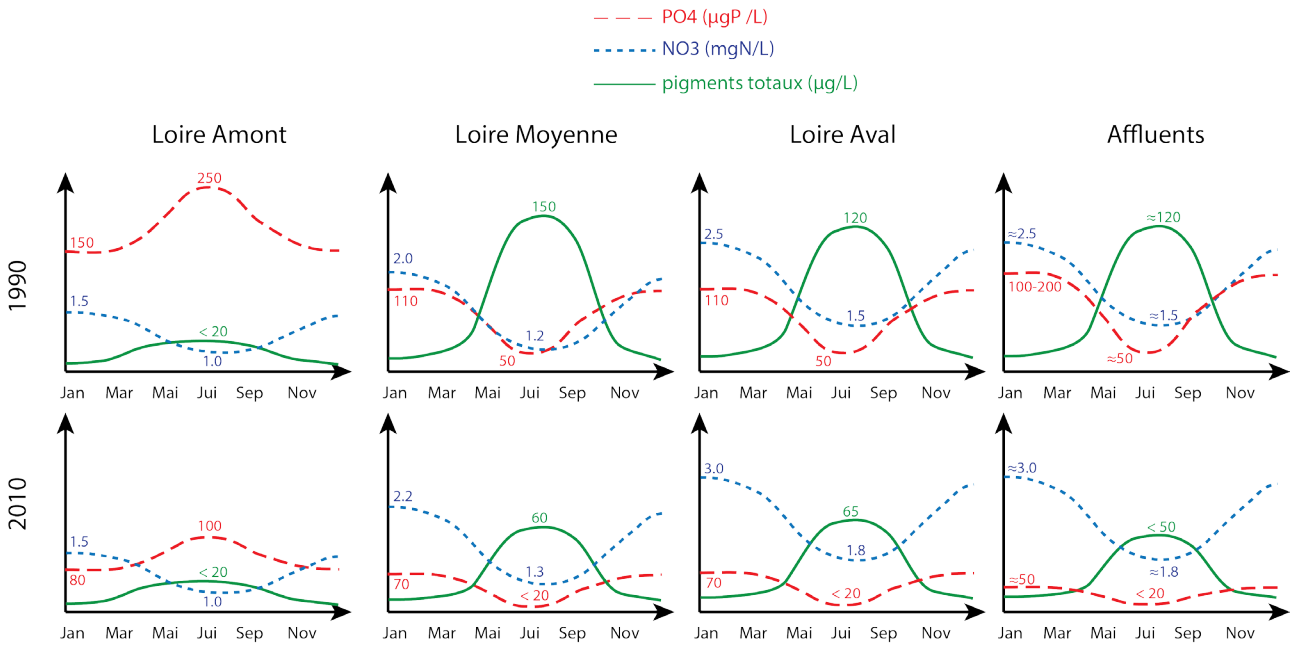


Fig. III. i. Schéma conceptuel des dynamiques saisonnières en 1990 et 2010 des principales métriques de l'eutrophisation, pour différents secteurs du bassin de la Loire et à l'exutoire des principaux affluents.

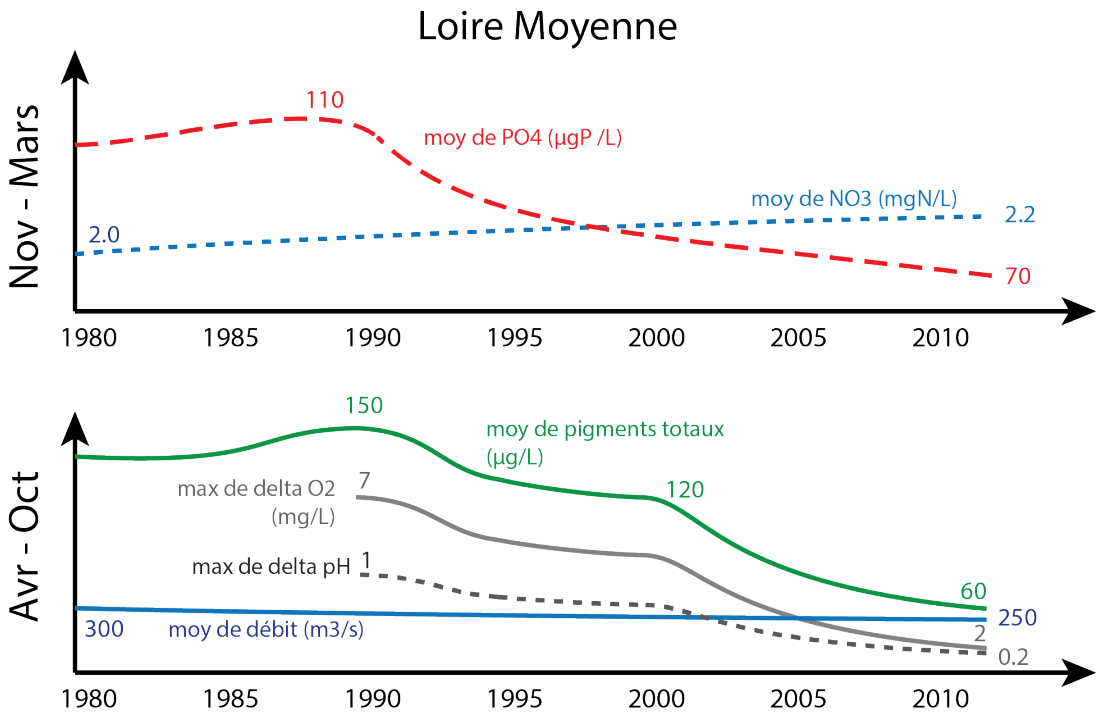


Fig. III. ii. Schéma conceptuel de l'évolution de l'eutrophisation depuis 1980 dans la Loire Moyenne selon les périodes hivernale (Novembre à Mars) et estivale (Avril à Octobre).

Les résultats mettent également en évidence la faible liaison entre les évolutions de la biomasse phytoplanctonique et les concentrations en nitrate puisque les cycles saisonniers de nitrate, pourtant marqués, n'ont presque pas été modifiés depuis 1980. D'ailleurs, à l'inverse du phosphore inorganique dissous et des pigments totaux, l'amplitude des cycles de nitrate n'a que très légèrement diminué, et la tendance calculée montre une augmentation de 10% en Loire Moyenne et Aval.

Cette approche à l'échelle du bassin versant de la Loire identifie le contexte d'eutrophisation du fleuve. Les apports de phosphore ont diminué ces dernières décennies et le système s'est adapté aux modifications des pressions anthropiques en recherchant un nouvel équilibre. Cependant, d'autres paramètres viennent perturber la stabilité du système, puisque les mollusques bivalves *Corbicula* semblent avoir colonisé la plupart des masses d'eau de surface du bassin de la Loire depuis 1990 (Brancotte and Vincent 2002) et jouent probablement un rôle limitant dans le développement des populations de phytoplancton. De manière similaire, l'éclaircissement de la colonne d'eau occasionné par des niveaux de phytoplancton beaucoup plus faibles serait profitable au développement des macrophytes. Le manque de données et d'étude de ces perturbations récentes dans la Loire ne permet pas pour l'instant de quantifier leurs impacts sur la biogéochimie du fleuve.



Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980-2012)

Published in Biogeosciences, 12, 2549–2563, 2015
www.biogeosciences.net/12/2549/2015/
doi:10.5194/bg-12-2549-2015

© Author(s) 2015. CC Attribution 3.0 License.

C. Minaudo[1], M. Meybeck[2], F. Moatar[1], N. Gassama[1], F. Curie[1]

1. University of Tours, E.A. 6293 GéHCO, France

2. Paris VI University, UMR CNRS METIS, France

Abstract

Trends and seasonality analysis since 1980 and longitudinal distribution from headwaters to estuary of chlorophyll *a*, nitrate and phosphate were investigated in the eutrophic Loire River. The continuous decline of phosphate concentrations recorded since 1991 both in the main river and in the tributaries led to a significant reduction in phytoplanktonic biomass across the whole river system. While eutrophication remained lower in the main tributaries than in the Loire itself, they were found to contribute up to ≈35% to the total nutrient load of the main river. The seasonality analysis revealed significant seasonal variations for the different eutrophication metrics and called into question the classical monthly survey recommended by national or international authorities. Reducing P-inputs impacted these seasonal variations: the decline of seasonal amplitudes of chlorophyll *a* reduced the seasonal amplitude of orthophosphate and of daily variations of dissolved oxygen and pH but did not significantly affect the seasonal amplitude of nitrate. Thus, phytoplanktonic uptake responsibility on nitrate seasonal variations was minor throughout the period of study.

III.1. Introduction

For several decades, eutrophication has become a major issue affecting most surface waters (Smith et al., 1999; Hilton et al., 2006; Smith and Schindler, 2009; Grizzetti et al., 2012; Romero et al., 2012). The regulation of nutrient inputs in waters by the elimination of N and P during waste-water treatment, better agricultural practices and restriction of the use of phosphorus products (EEC 1991a and b) led to a decrease in phosphate and/or nitrate content which is recorded in several European rivers presenting temperate and continental regimes since the mid-1990s, including the Elbe (Lehmann and Rode, 2001), the Seine (Billen et al., 2007), the Thames (Howden et al., 2010), the Danube (Istvánovics and Honti, 2012), the Rhine (Hartmann et al., 2007) as well as some Mediterranean rivers (Ludwig et al., 2009) and Scandinavian rivers (Grimvall et al., 2014).

Surface water quality is also affected by variations in hydro-climatic conditions (Durance and Ormerod, 2010) and nutrients availability is not the only limiting factor of phytoplanktonic growth in rivers: successful phytoplankton species in rivers are selected on their ability to survive high frequency irradiance fluctuations and the important determinants are turbidity (or its impact upon underwater light) and the water residence time (Istvánovics and Honti, 2012; Krogstad and Lovstad, 1989; Reynolds and Descy, 1996; Reynolds et al., 1994). In Europe, both climatic models and observations show a general rise in air and water temperature since the 1970s (Moatar and Gailhard, 2006; Whitehead et al., 2009; Bustillo et al., 2013) and models predict lower water discharge and rising temperatures during summer, potentially intensifying the risk of eutrophication (Arheimer et al., 2005; Lecerf et al., 2007; Bärlocher et al., 2008) as shallow rivers are particularly susceptible to eutrophication (Istvánovics et al., 2014). Besides, phytoplanktonic biomass remains at a high level in many water bodies, evidencing that leaching of long last stored nutrient in soils is still significant: if nutrient mobility should increase with global warming because of the acceleration of organic matter mineralization and of higher soil leaching (Bouraoui et al., 2002; Arheimer et al., 2005), the river system response time to a nitrogen input reduction is limited by the time required for nitrate to be released from soil to receiving waters (Jackson et al., 2008; Bouraoui and Grizzetti, 2011). Therefore we should expect that changes in current agricultural practices may improve water quality only after several decades (Behrendt et al., 2002; Howden et al., 2010).

The first regulatory studies of the largest French river eutrophication, i.e. the Loire River, were

made in the 1980s in the Middle and Lower segments (Crouzet, 1983; Meybeck et al., 1988; Lair and Reyes-Marchant, 1997; Etcheber et al., 2007). The Middle reaches (Fig. III.1) were recognized as being the most eutrophic sector (Lair and Reyes-Marchant, 1997) resulting from high P levels (Floury et al., 2012), low river velocity and shallow waters, its multiple channels morphology with numerous vegetated islands slowing down flow velocity (Latapie et al., 2014). In recent years, Loire eutrophication indicators and their trends recorded several variations: (i) decline of chlorophyll *a* in the Middle segment since the late 1990s (Floury et al., 2012), (ii) decline of phosphorus as well in the Middle Loire (Gosse et al., 1990; Moatar and Meybeck, 2005; Oudin et al., 2009), (iii) development of *Corbicula* fluminea as an invasive species since the 1990s (Brancotte and Vincent, 2002) and (iv) dominance of small centric diatoms and green algae in phytoplankton population, for most of the year in the Middle and Lower river sectors (Abonyi et al., 2012, 2014; Descy et al., 2011).

Most previous studies focused on the Middle Loire, which represents only 25% of the total drainage basin and excluded the main tributaries and their possible influences on the main river course. Besides, most studies on river eutrophication stayed at the inter-annual variations and did not investigate how long term trends might affect the river biogeochemistry at the seasonal or the daily scale, while seasonal and daily cycles are especially amplified in eutrophic rivers (Moatar et al., 2001). This paper examines longitudinal distributions and long-time trends of chlorophyll *a* and nutrients over three decades (1980-2012) and for the whole Loire basin. Thus, it includes the study of the main tributaries variations and their potential influences on the Loire main stem. It also focuses on how the noticeable long term changes affected the biogeochemical functioning of the river at the seasonal scale, exploring the seasonal variations of chlorophyll *a* and nutrients since 1980 and examining both seasonal and daily fluctuations of dissolved oxygen and pH since 1990.

III.2. Study area and data compilation

III.2.1. Geographical and physical characteristics

The Loire River basin (110,000 km2) covers 20% of the French territory. Its hydrological regime is pluvial with some snow-melt influences because of high headwater elevation (6% of the basin area is over 800 m above sea level). The main stem can be divided into three parts (Fig.1, Tab. III.1): (i) the Upper Loire (18% of basin area; stations 1 to 9) extending from the headwaters to the

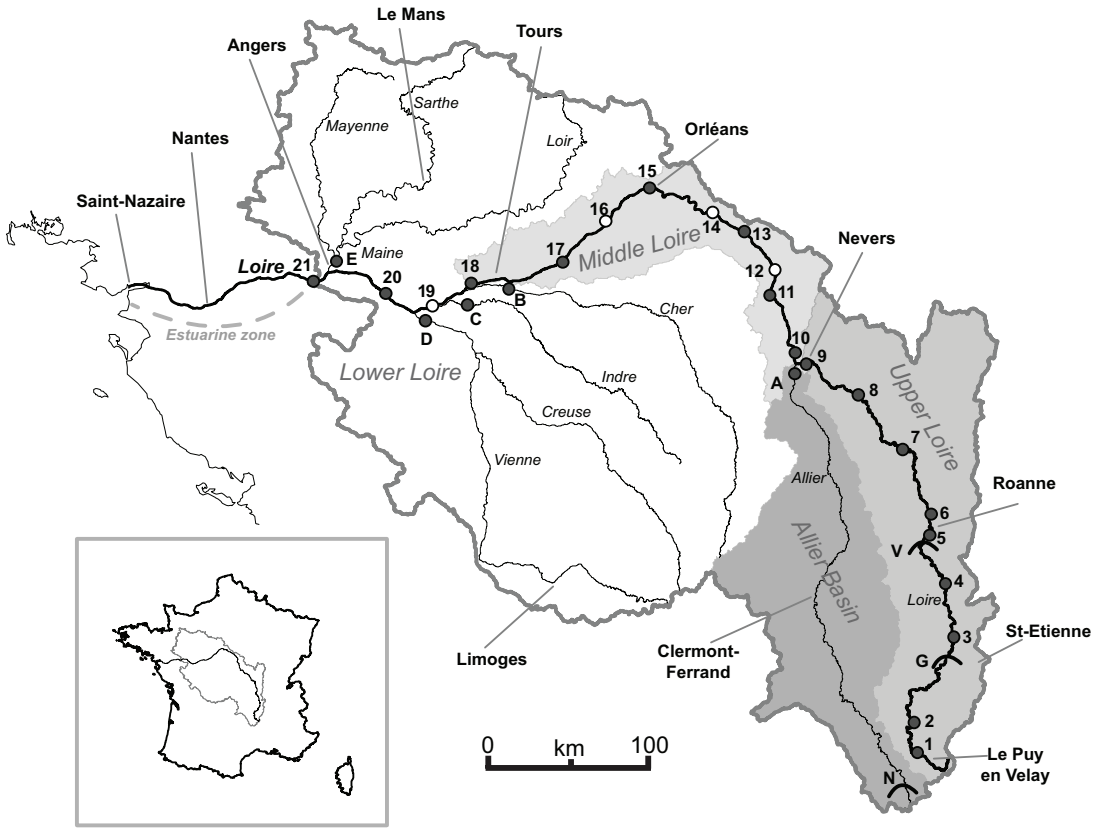


Fig. III. 1. Loire River Basin. Dark circles: sites of regulatory surveys. White circles: Nuclear Power Plants sampling sites. A to E: regulatory survey stations at tributaries outlets. G, V, N: three major dams, respectively Grangent, Villerest and Naussac. The estuarine influence begins downstream of station 21.

Tab. III. 1. Loire main stem stations characteristics. Kilometric point (KP): distance from headwaters; Drained area; Q: average annual discharge; population density in 2008; arable land as percentage of the drained catchment; API: agricultural pressure indicator = (pasture + forest) / (pasture + forest + arable land) expressed in percentage. See paragraph 1.2. for source information.

	Upper Loire									Middle Loire						Lower	
Station	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	15	17	18	20	21
KP (km)	44	92	200	224	273	292	344	417	451	465	500	564	633	712	772	822	895
Drained area (10^3 km^2)	0.5	1	4	5	7	8	13	15	18	33	34	36	37	41	43	82	109
Q (m^3 s^{-1})	6	10	-	47	67	-	89	-	180	300	320	327	-	360	366	680	850
Population density (inhab.km^{-2})	13	50	144	143	122	128	101	91	80	75	74	74	73	80	83	-	73
Arable land (%)	0.6	3	1	3	4	4	3	4	6	9	11	13	13	15	17	24	30
API (%)	99	97	99	96	96	96	96	96	93	90	89	87	86	84	82	75	69

Tab. III. 2. Major tributaries station characteristics.

Station	A	B	C	D	E
Drained area (10^3 km^2)	14	13	33	21	22
Average discharge (m^3 s^{-1})	143	81	37	-	135
Population density (inhab. km^{-2})	67	52	76	55	82
Arable land (%)	13	36	52	25	49
API (%)	87	63	46	74	50

confluence with the River Allier; (ii) the Middle Loire (24%; stations 10 to 18) from the Loire-Allier confluence to the Loire-Cher confluence which receives only minor inputs from small tributaries; (iii) the Lower Loire (65%; stations 19 to 21) which receives major tributaries (Cher, Indre, Vienne and Maine Rivers) doubling the river basin area and the average river water discharge.

As summer low flows can reach critically low levels in the Middle reaches where four nuclear power plants are located (Fig. III.1), two dams were constructed on the Allier and Upper Loire (Naussac 1981 and Villerest, 1984) to maintain low flows over a minimum of 60 m^3 s^{-1}. Grangent dam was constructed in 1957 for electricity production purposes. The median annual discharge over the last 30 years is 850 m^3 s^{-1} at the basin outlet (station 21) and the median in the driest period from July to September is only 250 m^3 s^{-1}, corresponding to only 2 L s^{-1} km^{-2}. The driest years were 1990, 1991, 2003 and 2011 with a daily discharge average at station 21 reaching sometimes 100 m^3 s^{-1}.

The headwater catchment is a mountainous area and the Loire itself runs through narrow gorges and valleys (Latapie, 2011). After the confluence with the Allier, the geomorphology of the Middle Loire favors phytoplankton development, its multiple channels with numerous vegetated islands slowing down flow velocity and the valleys becoming wider (Latapie et al., 2014). As a consequence, average water depth can be low in the summer (≈ 1 m), contributing to warming and lighting up the water column.

The temperature is always at least 2°C lower in the Upper part than in the lower reaches (annual medians are around 15°C in the Upper Loire during April-October versus 19°C in the Middle and Lower segments) and is affected by global warming. Hence, Moatar and Gailhard (2006) showed that mean water temperature has increased by 2.4 to 3 °C in spring and summer since 1975 due to rising air temperature (Gosse et al., 2008) without a significant impact on phytoplanktonic development (Floury et al., 2012). This general rise in water temperature during the warm period has been accompanied by a 40% decrease in the May/June river discharge since 1977 (Moatar and Gailhard 2006, Floury et al., 2012). The water returning to the Loire from the nuclear power plants only raises the temperature by a few tenths of a degree thanks to an atmospheric cooling system (Vicaud, 2008) and does not influence the thermal regime of the river

studied here.

Urban pressure is significant with 8 million people living in the Loire Basin (2008 population census by the French National Institute of Statistics and Economic Studies, INSEE), mainly concentrated near the main river course. It corresponds to an overall population density of 73 inhabitant km^{-2}. The density is greater in the Upper Loire (144 inhab. km^{-2}, Tab. III.1) due to the city of Saint Etienne (180,000 inhabitants). The Middle and Lower catchments contain some major riparian cities (Fig. III.1) with a stable population density around 76 inhab. km^{-2}.

Agricultural pressure is defined here with two indicators: the percentage of the basin occupied by arable land and the Agricultural Pressure Indicator (API) represented as the quotient of (pasture + forest) over (pasture + forest + arable land). According to the Corine Land Cover database (2006), the headwater areas are mostly forested (75%) or pastureland (24%). Arable land accounts for only 6% of the Upper catchment area (Tab. III.1) but increases downstream to reach 30% of the total basin area at station 21. API decreases continuously from 99% at the headwaters (no arable land) to 70% at station 21 (42% pasture, 24% forest, 30% arable land). Land use distribution in the major tributaries differs widely (Tab. III.2): the Allier (catchment at station A) is mostly composed of pasture (47%), API = 87%; the Cher at station B has similar amounts of pasture and arable land (respectively 39% and 36%), most of the rest being forested (23%); half of the Indre basin at station C is arable land, but this tributary drains only 3% of the total basin; the Vienne and the Maine contribute very significantly to the total area of arable land in the Loire basin (arable land accounts for 25% of the Vienne catchment, API = 74% and 49% of the Maine catchment, API = 50%). Urban pressure is also significant in the Maine catchment (82 inhab. km-2) due to the cities of Le Mans and Angers (Fig.1).

III.2.2. River monitoring datasets

- Water quality databases from regulatory surveys (Loire Brittany river basin agency, AELB) used here (chlorophyll *a*, pheopigments, nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), Kjeldahl nitrogen (NKj), orthophosphate (PO_4^{3-}) and total phosphorus (Ptot)) are available online (http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/Accueil). Sixty-nine monitoring stations were set up along an 895 km stretch. Stations sampled at least monthly between 1980 and 2012 (bi-monthly or weekly for some variables) were selected for analysis in this paper (17 stations, Fig. III.1). To take into account the influence of major tributa-

ries, five sampling sites at each of the major tributary outlets were also included (stations A to E).

- The water quality of the Loire River has also been assessed during several other surveys, generally with high sampling frequency, but these data have seldom been used and/or compared in previous studies. They included:
- Water quality surveys upstream and downstream of nuclear power plants carried out since the early 1980s by the French Electricity Company (EDF) (Moatar and Gailhard, 2006; Moatar et al., 2013); see stations 12, 14, 16 and 19 on Fig. III.1. These datasets were used to improve the spatial analysis. These surveys included temperature, dissolved oxygen and pH recorded hourly at station 19 enabling us to analyze possible changes in day/night amplitude (variables hereafter named delta O2 and delta pH).
- The Orléans city experimental survey carried out by the Loire basin authority at station 15 from 1981 to 1985, measuring nutrients and chlorophyll *a* every three days (Crouzet, 1983; Moatar and Meybeck, 2005).

River flow datasets on a daily basis were taken from the national "Banque Hydro" database (http://www.hydro.eaufrance.fr/). The local population census (INSEE, 2008) and the Corine Land Cover (2006) were also used to estimate the general characteristics at different water quality stations (Tables 1 and 2).

III.3. Methods

III.3.1. Data pre-processing

To validate the AELB datasets and eliminate remaining outliers, log-log relationships between concentration and discharge were analyzed and compared with previous research studies carried out during targeted periods (Grosbois et al., 2001; Moatar and Meybeck, 2005). The separation of living phytoplankton biomass (characterized by chlorophyll *a*) and algal detritus (characterized by pheopigments) depends on the protocol used and since this protocol may have changed over the last 30 years, we worked with the sum of chlorophyll *a* and pheopigments, which increased the robustness of the data and corresponded better to phytoplanktonic biomass as an active biomass and organic detritus (Dessery et al., 1984; Meybeck et al., 1988). Thus, for clarity further in the text, "Chl. a" corresponds to the sum chlorophyll *a* + pheopigments.

PO_4^{3-} time series included periods reaching the limit of quantification. When evidenced, such data were not taken into account to avoid mis-interpretation of such constant values. The datasets also included periods with missing values. In all

cases, no infilling were realized. Sampling frequencies were most of the time monthly (only 10% of datasets were sampled on average every two weeks or more often), but in order to homogenize the time series, the rest of the analysis was conducted on monthly medians.

To assess longitudinal distribution of nutrients and phytoplanktonic biomass, each year was divided into two seasons: "summer", here considered as the phytoplankton growth period from April to October, when more than 90% of the phytoplankton bloom is observed (Leitão and Lepretre, 1998) and "winter", here November to March when Chl. a concentrations are usually under 20 µg L^{-1} (average winter Chl. a in the Middle Loire ≈ 20 µg L^{-1} for the considered period).

Uncertainties on estimates of concentration averages were assessed using Monte Carlo random draws (Moatar and Meybeck, 2005) on experimental high frequency data at Orléans city (station 15). Uncertainties on seasonal means varied between 10% (NO_3^-) and 30% (PO_4^{3-}) in summer and between 6% (NO_3^-) and 10% (PO_4^{3-}) in winter.

When both river discharge and nutrient concentration datasets were available during the period considered, average annual fluxes were calculated to assess the contribution of each major tributary to the Loire. This calculation was possible during 1980-86 and 1994-2006 for the Allier input, 1985-90 and 1999-2009 for the Cher, 2006-2011 for the Vienne and 1981-2012 for the Maine but not conducted at the Indre River confluence (not enough river discharge datasets).

In order to assess potential changes in the nitrogen to phosphorus molar ratio (N:P further in the text) and make the link with possible nutrient limitation of phytoplankton, this ratio was calculated using Ntot (sum of NO_3^-, NO2- and NKj) and Ptot.

III.3.2. Building up spatio-temporal diagrams

Time series were represented with a 2D spatial x-axis and seasonal y-axis. This allowed the observation of both longitudinal and seasonal distribution during a certain period, between the river headwaters to the estuary and from January to December. When needed and possible, missing data were interpolated both spatially and temporally to represent a smoother diagram. Three periods were defined and separated the last three decades in three sub-periods on the basis of Chl. a concentrations: 1980-1989, 1990-2001 and 2002-2012.

III.3.3. Time series decomposition

Long-term trends and seasonal variations analysis were carried out using Dynamic Harmonic Re-

gression (DHR) technique, extensively described in Taylor et al., (2007) (a brief outline of it is also explained in Halliday et al., 2012 and 2013). It decomposes an observed time series into its component parts:

$$f(t) = T(t) + S(t) + C(t) + Irr(t) \qquad (1)$$

where f is the observed time series, T is the identified trend, S the seasonal component, C the sustained cyclical component (e.g. diurnal cycle caused by biological activity) and Irr the "irregular" component defined as white noise, representing the residuals. Because this method was used on monthly medians, the variable C was not assessed here.

The trend was defined using an Integrated Random Walk model. It is a special case of the Generalized Random Walk model (GRW) and has been shown to be useful for extracting smoothed trends (Pedregal et al., 2007). This provided the identified trend and the slope of the trend.

The seasonal components were defined as follow:

$$S(t) = \sum_{i}^{N/2} \left[a_{i,t} \cos(\omega_i t) + b_{i,t} \sin(\omega_i t) \right]$$

$$\omega_i = \frac{2\pi \cdot i}{N} \; i = 1, 2, \ldots, \left[\frac{N}{2} \right] \qquad (2)$$

where ω_i are the fundamental and harmonic frequencies associated with the periodicity in the observed time series chosen by reference to the spectral properties. For instance, the period 12 was corresponding to a monthly sampling in an annual cycle.

The phase and amplitude parameters were modeled as GRW processes and estimated recursively using the Kalman Filter and the Fixed Interval Smoother. These parameters were defined as non-stationary stochastic variables to allow variation with time i.e. allow non-stationary seasonality and represent better the dynamic of the observed parameters.

Significance of the seasonality was based on the squared correlation coefficient between calculated seasonal component and detrended data. Similarly, significance of the trend was determined based on the squared correlation coefficient between calculated trend and deseasonalized data.

Stations 4 (Upper Loire), 18 (Middle) and 21(Lower) presented a large amount of data and were selected here to present and discuss the DHR analysis.

III.4. Results

III.4.1. Long term trends and longitudinal distributions of Chl. a and nutrients

Chl. a summer medians (used as the prime indicator of eutrophication) showed a very clear longitudinal increase from headwaters to river mouth (Fig. III.2a). At the headwaters, Chl. a

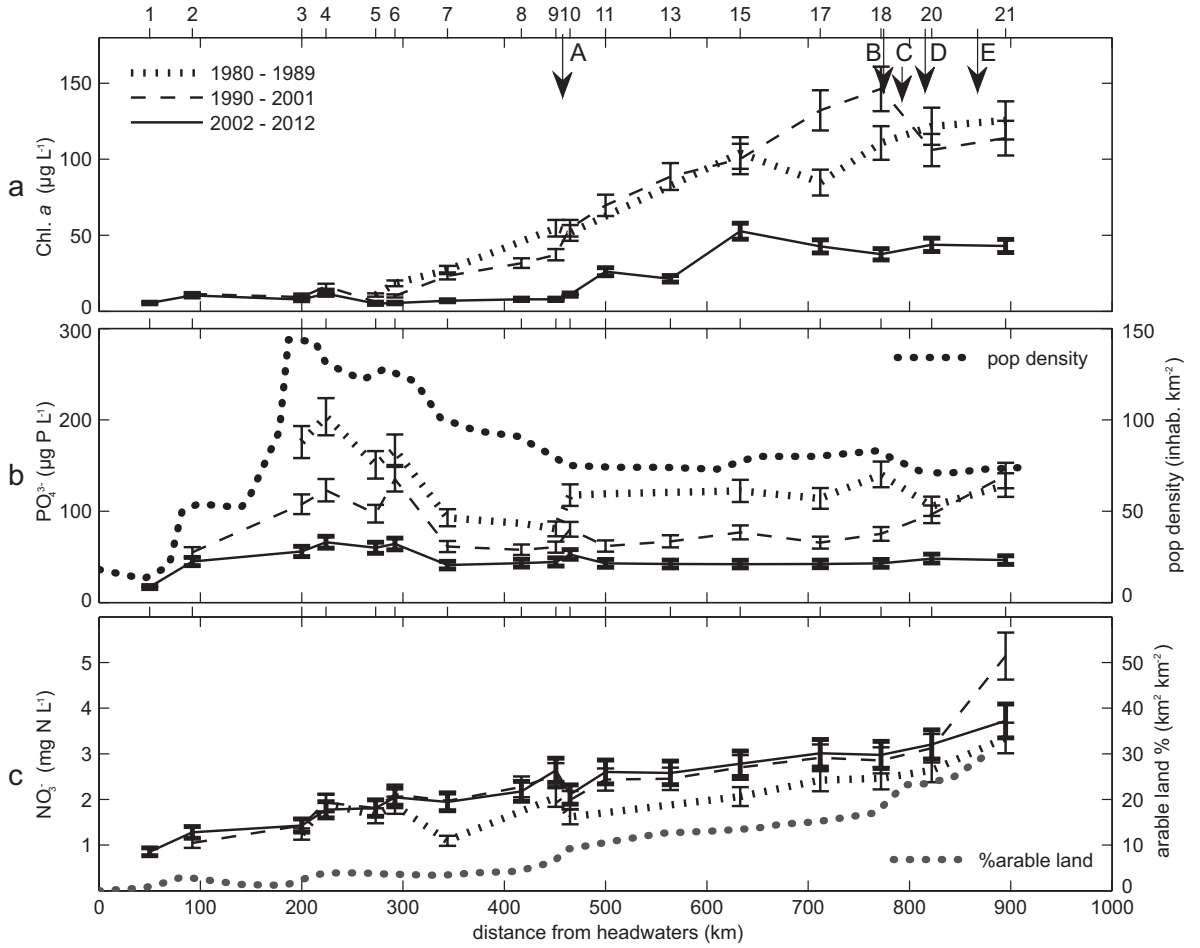


Fig. III. 2. Longitudinal profiles of summer median Chl. a (a), winter median PO43- (b) and NO3- (c). Averages for three periods, in relation to % arable land (2006) and population density (2008) tested as eutrophication control variables. Uncertainty bars are due to sampling frequency. Arrows and capital letters (A to E) represent confluences with major tributaries (Fig. 1).

Tab. III. 3. Long term trends at three stations representative of the Upper, Middle and Lower Loire.

		Annual median			Trend			Significance of trend 1980-2012 (%)		
	years	Chl. a µg L^{-1}	PO43- µg P L^{-1}	NO3- mg N L^{-1}	Chl. a µg L^{-1} y^{-1}	PO43- µg P L^{-1} y^{-1}	NO3- mg N L^{-1} y^{-1}	Chl. a	PO43-	NO3-
Upper Loire Station 4	80-89	9	183	1.4	+2	+16	0.0			
	90-01	12	169	1.8	0	-16	0.0	74	87	77
	02-12	11	88	1.4	-1	-3	0.0			
Middle Loire Station 18	80-89	47	121	1.8	+3	-6	0.0			
	90-01	83	58	1.9	-5	-3	+0.1	82	91	53
	02-12	17	26	2.2	-5	-2	0.0			
Lower Loire Station 21	80-89	50	79	2.5	+5	+12	+0.3			
	90-01	58	89	3.3	-9	-3	+0.1	83	76	71
	02-12	14	37	2.6	-4	-5	-0.1			

concentrations remained below 30 µg L^{-1} between 1981 and 2012. It has been shown in other studies that in the Upper Loire reservoirs which have always been eutrophic since the 1980s (Aleya et al., 1994; Jugnia et al., 2004), the phytoplankton assemblage is lake-like and these species do not survive very long in the turbulent and quite turbid river downstream (Abonyi et al., 2011, 2014), explaining why Chl. a remains at low levels. In the lowest reaches of the Upper Loire (station 9), Chl. a was higher but showed a descending trend for the whole period. In the Middle segments, Chl. a levels increased between 1981 and 1990 by a factor of two (Tab. III.3). The maximum ever measured occurred at station 18 in early October 1990 (365 µg L^{-1}). The next decade, the situation already started to decrease in the Middle Loire (-5 µg L^{-1} $year^{-1}$) and even more in the Lower (-9 µg L^{-1} $year^{-1}$). Finally, since 2002, the decline generalized to the whole river and trends slopes were ≈ -5 µg L^{-1} $year^{-1}$ in the Middle Loire and -4 µg L^{-1} $year^{-1}$ in the Lower reach.

Winter medians of phosphate concentrations increased downstream of station 2 (Fig. III.2b) and the maximum for the Upper segment was reached at station 4, where population density is 143 inhab. km^{-2}, a maximum for the whole basin. Population density decreased to 75 inhab. km^{-2} between stations 4 and 9, with a corresponding reduction in the phosphate levels. PO_4^{3-} levels were stabilized in the Middle Loire (stations 10 to 18).

The general phosphorus decline during the last decade can be observed along the whole longitudinal profile. Phosphate was at its maximum in the 1980s (above 100 µg P L^{-1}) for almost the whole main stem. It then decreased gradually to reach lower levels <70 µg P L^{-1}. In the urbanized Upper part (stations 3 and 4), from a winter median of 190 µg P L^{-1} during 1980-1989, phosphate decreased to its current level (60 µg P L^{-1}). Average phosphate in the Middle and Lower reaches has reduced at least two-fold since 1980. At the Lower Loire outlet (station 21), phosphate contents increased during 1980-1989 and then decreased at the rate of ≈ -4 µg P L^{-1} y^{-1}. Downstream the main reservoirs (Upper Loire), a noticeable decrease in phosphorus concentration was observed. This was probably partly due to P retention between stations 4 and 5 (Fig. III.1) as a large part of the particulate matter is stored in the reservoir.

The winter nitrate longitudinal profile showed a regular increase from 1 mg N L^{-1} in the headwaters to 3.5 mg N L^{-1} at the river mouth (Fig. III.2c). This longitudinal rise could be observed throughout the period of study. The upstream reservoirs did not seem to impact the nitrogen

concentration as nitrate represented most of the total nitrogen and the phytoplanktonic uptake within these reservoirs is not questioned here: Fig. III.2c present winter nitrate concentration. Annual median nitrate concentration remained stable in the Upper Loire, with no significant trends since 1980. In the Middle segment, it only presented an increasing trend during the 1990s (+0.1 mg N L^{-1} y^{-1}) but the more significant variations were observed in the Lower reaches at station 21 where nitrate increased on average at +0.3 mg N L^{-1} y^{-1} during the 1980s, a bit less the next decade (+0.1 mg N L^{-1} y^{-1}) and finally slightly decreased since 2002.

These trends provided by the DHR model were always significant and explained at least 50% of the variations in the deseasonalized time series (Tab. III.3). The most significant trends were observed in Chl. a and PO_4^{3-}. The long term variations in NO_3^- were less pronounced justifying a lower corresponding strength.

III.4.2. Seasonal shifts across the longitudinal distribution of Chl. a and nutrients

Throughout the period of study, Chl. a concentrations reached their maximum in July or August for the whole Loire River. During the 1980s and 90s, phytoplankton production usually started in early April, reached a peak in early May with a second peak in late August (Fig. III.3a) suggesting different phytoplankton communities growth (Abonyi et al., 2012, 2014). After mid-November, Chl. a concentrations were very low. A slight change is nevertheless evidenced: between 1980 and 2000 in the Middle and Lower Loire, Chl. a concentrations reached occasionally their maximum in October (it is the case of the years 1985, 1988, 1989, 1990, 1995); since 1996, it never happened again.

Phosphate spatio-temporal variations showed inverted seasonal patterns between the Upper and Middle-Lower Loire (Fig. III.3b). Maximum phosphorus levels were observed in the middle part of the Upper section (stations 3 to 5) as a result of urban pressure, previously mentioned in the longitudinal profile description. In this upstream reach where phytoplankton development is limited, the seasonal maximum level was observed in summer when low flows cannot dilute urban phosphorus inputs; during the period 2002-2012, PO_4^{3-} medians reached 140 µg P L^{-1} at station 4 in June. In the lower reaches of the Upper Loire, the Middle and the Lower reaches (stations 8 to 21), the seasonality of phosphate was inverted compared to the Upper Loire and clearly controlled by eutrophication with a minimum (<30 µg P L^{-1}) occurring during summer due to phytoplankton uptake.

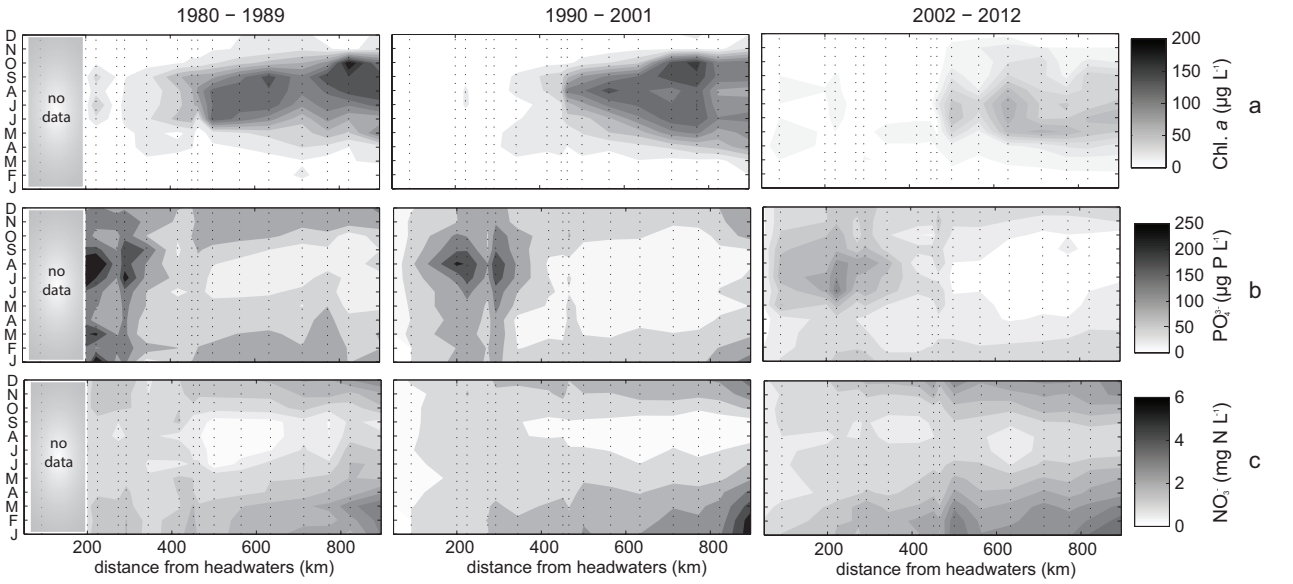


Fig. III. 3. Spatio-temporal diagrams of monthly median levels of Chl. *a* (a), PO_4^{3-} (b) and NO_3^- (c) during three periods along a longitudinal profile. Dotted vertical lines correspond to the monitoring stations (Fig.1).

Tab. III. 4. Seasonality analysis and changes since 1980 at three stations representative of the Upper, Middle and Lower Loire.

		Seasonal amplitude			Significance (%)			Amplitude trend		
	years	Chl. a µg L^{-1}	PO43- µg P L^{-1}	NO3- mg N L^{-1}	Chl. a	PO_4^{3-}	NO_3^-	Chl. a µg L^{-1} y^{-1}	PO_4^{3-} µg P L^{-1} y^{-1}	NO_3^- mg N L^{-1} y^{-1}
Upper Loire	80-89	61	101	0.7	41	16	25	0.0	-0.2	+0.1
Station 4	90-01	114	107	0.9	31	33	38	-0.2	+0.7	0.0
	02-12	17	26	2.2	24	41	42	-1.2	+0.5	+0.1
Middle Loire	80-89	182	123	2.2	61	44	80	+7.8	-5.6	+0.1
Station 18	90-01	152	71	2.8	64	43	85	-9.8	-3.7	0.0
	02-12	57	38	2.1	55	47	84	-8.1	-2.1	0.0
Lower Loire	80-89	184	125	3.2	68	46	78	-2.7	+2.0	+0.4
Station 21	90-01	82	120	5.5	52	62	81	-9.6	-1.6	-0.2
	02-12	53	65	3.2	62	51	85	-1.1	-10.4	+0.1

Nitrate concentrations had a very clear seasonality (Fig. III.3c) with maximum levels during winter (leaching) along the whole Loire River. In summer, nitrate was very low with concentrations around 1 to 2.5 mg N L^{-1} along the whole river profile and the lowest concentrations were recorded in August in the Middle Loire. The summer nitrate minimums have increased since 1980: around 0.4 mg N L^{-1} in the Middle Loire between 1980 and 1999, the average summer 10% percentile increased to 1 mg N L^{-1} this last decade. The Dynamic Harmonic Regression model represented well the time series, depending on the river reach and the type of variable (Tab. III.4). Seasonal components were stronger in Middle and Lower Loire than in Upper, with better correlations between detrended time series and calculated seasonal component (45 to 85% variance

explained by the seasonal component in the Middle and Lower against 15-45% in the Upper). Chl. a series were well represented by the seasonal component, whereas PO_4^{3-} was sometime poorly explained, illustrating the high variability of this parameter. Nitrate time series presented the best fits, with around 80% of the variance explained by the seasonal component in the Middle and Lower reaches.

III.4.3. Analysis of the main tributaries variations and their impacts on the Loire long-term trends

Trends in the main tributaries of the Loire River (stations A to E) mimicked the Loire River variations with high signs of eutrophication during the 1980s and 1990s followed by a general decline (Tab. III.5).

Chl. a in the tributaries remained under the Loire main stem levels in each of the major tributaries except for the Cher River (station B): its highest Chl. a concentrations during the 1990s were very close to the extreme values reached at the same time in the Middle Loire (average seasonal amplitude ≈ 190 µg L^{-1} during the 1990s). Nonetheless, trends in Chl. a concentrations were everywhere following the same pattern, with high seasonal variations and high annual medians between 1980 and 2001, and then clearly declined the last decade.

Phosphate concentrations decreased everywhere continuously from high values in the 1980s (≈ 200 µg P L^{-1}) down to ≈ 50 µg P L^{-1} except at station E (Maine River) where PO_4^{3-} first increased during the 1980s from 200 µg P L^{-1} to peak in 1992 at 300 µg P L^{-1} and finally declined towards 50 µg P L^{-1}.

Like in the Loire River, nitrate concentrations in the main tributaries increased slightly since 1980, but levels and seasonal amplitudes progressed differently: quite low in the Upper tributary (station A, annual medians ≈ 1.5 mg N L^{-1}), NO_3^- reached higher concentrations in the other tributaries and extreme values in the Maine River with winter maximums over 10 mg N L^{-1} during the 1990s. At each station but station A, NO_3^- seasonal amplitudes slightly started to decrease since 2002 i.e. the summer minimum slightly increased.

At each major tributary confluence, the tributaries inputs could contribute on average to 35% of the main river nutrient fluxes. The more significant inputs were coming from the Allier River (station A) discharging almost the same amount of NO_3^- and PO_4^{3-} as the Upper Loire River. Because of the lack of data allowing nutrient fluxes calculations on a fine temporal scale, these results are to be considered with caution. But they are certainly giving good approximations of how much these

Tab. III. 5. Annual medians, DHR-model seasonal amplitudes and nutrients flux contributions of the main tributaries.

		Annual median			Seasonal amplitude			Nutrient flux contribution	
		Chl. a µg L^{-1}	PO43- µg P L^{-1}	NO3- mg N L^{-1}	Chl. a µg L^{-1}	PO43- µg P L^{-1}	NO3- mg N L^{-1}	PO43-	NO3-
	1980-89	20	124	1.4	85	180	1.7	54%	47%
A	1990-01	23	83	1.5	134	112	2.1	44%	43%
	2002-12	17	51	1.7	83	74	2.3	42%	36%
	1980-89	44	108	3.6	147	190	4.3	17%	32%
B	1990-01	61	79	4.1	197	181	5.9	31%	37%
	2002-12	13	45	4.7	57	57	3.9	33%	33%
	1980-89	28	166	4.0	104	234	3.7	-	-
C	1990-01	44	90	4.2	109	144	5.0	-	-
	2002-12	16	59	4.6	37	79	4.2	-	-
	1980-89	43	126	3.0	102	137	2.2	-	-
D	1990-01	50	68	2.7	107	87	2.8	-	-
	2002-12	6	30	2.8	18	36	2.5	27%	35%
	1980-89	50	191	4.0	142	326	4.2	38%	24%
E	1990-01	62	181	4.4	132	236	8.1	33%	23%
	2002-12	21	73	4.1	51	102	5.6	35%	27%

tributaries can influence the Loire main stem eutrophication trajectory.

III.4.4. Seasonal amplitudes of Chl. a, nutrients, O2 and pH in the Middle Loire

As described above, Chl. a, nitrate and phosphate concentrations presented different patterns of seasonality depending on the location. This paragraph focuses on seasonality of nutrients and Chl. a at station 18 and on dissolved oxygen, pH and temperature at station 19. Both of these stations are representative of the Middle Loire reach where the highest signs of eutrophication occurred in the early 1990s.

Chl. a seasonal amplitude at station 18 increased during the 1980s (Fig. III.4a) from 150 to 240 µg L^{-1} (1990) and then presented a spectacular decline in two steps: first, it went down to 150 µg L^{-1} in 1992 and remained at the same level the next 8 years; then, it kept on decreasing since 2000 to finally reach levels of amplitude around 50 µg L^{-1}. Phosphate seasonal amplitude decreased continuously from 150 µg P L^{-1} in 1980 to 30 µg L^{-1} in 2012 (Fig. III.4b), at the rate of -6 µg P L^{-1} $year^{-1}$ in the 1980s, -4 µg P L^{-1} $year^{-1}$ in the 1990s and finally reached a stable variation since 2008 (Tab. III.4). The seasonal amplitude of NO_3^- presented another pattern through the last 30 years (Fig.

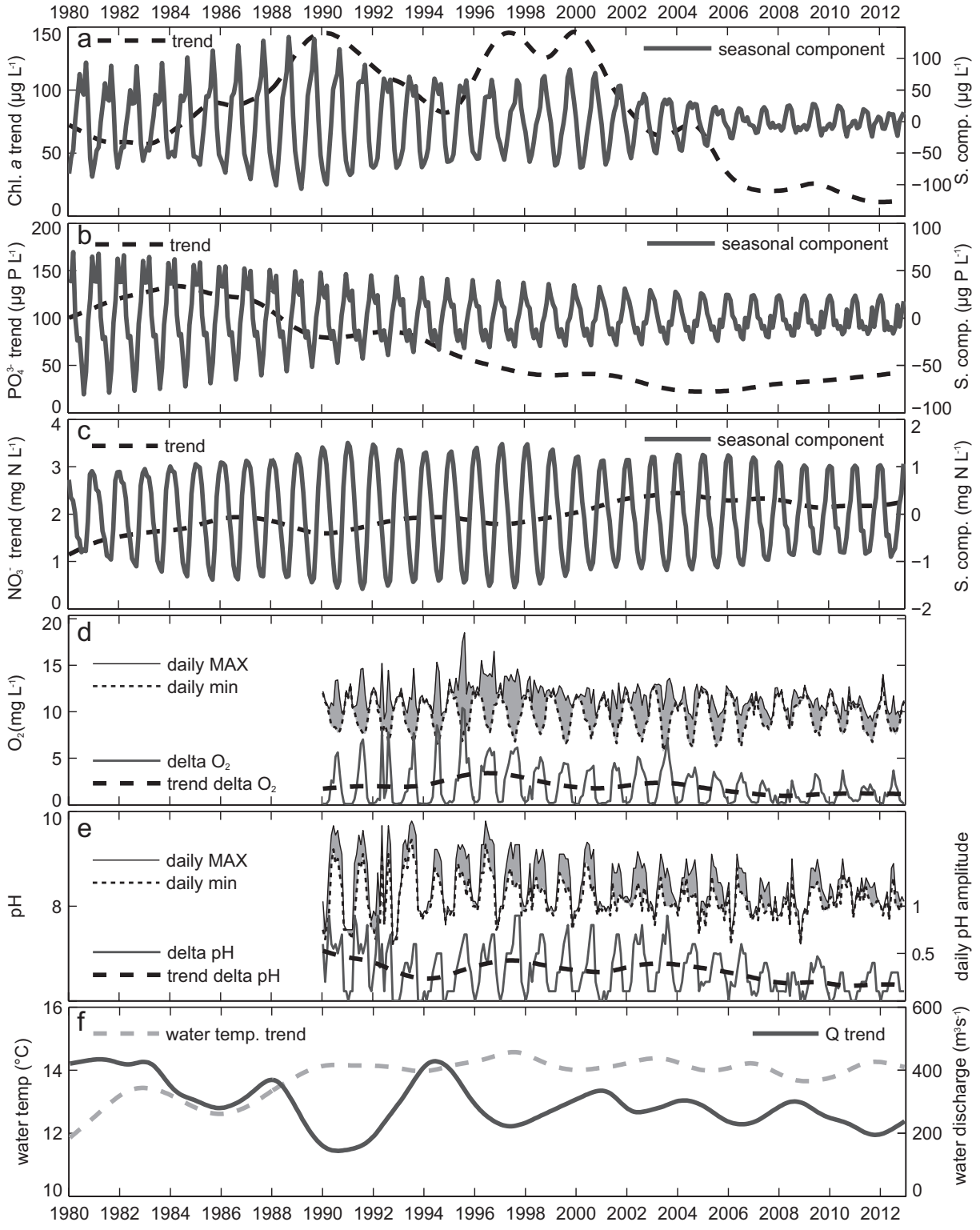


Fig. III. 4. Trends and seasonal components at station 18 of Chl. a (a), phosphate (b) and nitrate (c). Corresponding time series of monthly medians of both daily min and max of O2 (d) and pH (e) and their amplitude dynamics at station 19 (i.e. delta O2 and delta pH). Daily average water temperature (f, grey line) and summer percentile 90% temperature (black circles) at station 19 and summer 10% percentile discharge (white circles) at station 18 since 1980.

III.4c): it increased from 2.2 mg N L^{-1} in 1980 to 2.8 mg N L^{-1} in 1991, then remained stable around 2.9 mg N L^{-1} the next 7 years to finally decrease slightly down to 2 mg N L^{-1}.

Interannual dissolved oxygen concentration and pH at station 19 did not present any significant trend (Fig. III.4d and 4e): since 1990, annual average O2 = 10.8 mg L^{-1} and pH = 8.3. At the daily scale, the variations of O2 were synchronous with water temperature: the typical O2 daily cycle corresponded to a minimum at sunrise, followed by a rapid increase and a maximum observed two hours after solar mid-day; the amplitude could reach 10 mg L^{-1}, with oxygen saturation ranging from 60% to 200%. These daily variations greatly challenge the validity of O2 measurements as a water quality indicator within the regulatory monthly survey of such eutrophic river. Alongside daily oxygen cycles, significant daily pH cycles were observed (see also Moatar et al., 2001). Dissolved CO2 and/or bicarbonate uptake by primary producers during the solar day led to increasing pH. By contrast, night-time respiration was reducing pH. In the Loire, daily pH cycles were pronounced with the same phase as the O2 cycle. The common daily pH amplitude in summer was 0.8 unit and could reach 1 pH unit. Because these variations are linked to the in-stream biological activities, daily O2 and daily pH amplitudes presented a well-defined seasonality, with maximum reached in summer.

Summer q90% temperature and summer q10% discharge anti-covariated (Fig. III.4f): cold temperatures in summer were matching high summer flows. Besides, there were no obvious relationships between extreme Chl. a concentration and high summer temperature. This observation supports a recent study describing the effects of global warming on the River Loire, seen from station 15 in the Middle Loire (Floury et al., 2012): according to these authors, climatic variability explains only 20% of the long-term variations in major water quality variables, and the notable decline of Chl. a since 1991 contradicts the expected trends (Bouraoui et al., 2002) as a result of global warming.

III.5. Discussion

III.5.1. Role of agricultural and urban pressures on the Loire long-term variations

The population density profile (Fig. III.2) illustrates well the fact that phosphate concentrations are linked with urban P-inputs. Thus, most changes in phosphate levels are connected to more efficient sewage treatment plants (de-phosphatation steps were set up) and the use of phosphate-free detergents. De-phosphatation technologies were not implemented at the same time

across the basin, explaining different trends for different catchments. These observations support previous studies highlighting the need for phosphorus control (Gosse et al., 1990; Oudin, 1990). This control has considerably reduced phosphate concentration in the surface waters of the Loire basin (Bouraoui and Grizzetti, 2011). Nevertheless, Descy et al. (2011) assessed the biogeochemical processes using numerical models of the Middle reaches during the year 2005 and the phosphorus reduction could not totally explain the phytoplankton diminution: it was necessary to introduce the effect of grazing by a benthic lamellibranch, *Corbicula* fluminea. The role played by this invasive clam definitely needs to be assessed, as it has propagated dramatically in the Loire Basin since 1990 (Brancotte and Vincent, 2002).

The relationship between the winter nitrate levels and the percentage of the catchment under arable land is strong (Fig. III.2), illustrating the fact that nitrate levels originate mainly from diffuse agricultural sources. The slightly increasing trend in nitrate could partly be explained by the delayed response of the environment to external changes (Behrendt et al., 2002; Howden et al., 2010), or, according to Bouraoui and Grizzetti (2008), this could be showing a lack of appropriate agro-environmental methods, or a delay in implementing the 1991 European Nitrates Directive. It has been shown that mitigation measures in agriculture did decrease nitrogen loads in several Swedish rivers (Grimvall et al., 2014) and in the Rhine and Danube Rivers (Hartmann et al., 2007) making a great contrast with many other temperate lowland rivers where nitrate increasing trends are still recorded: the Mississippi (Sprague et al., 2011), Ebro, Po and Rhone Rivers (Ludwig et al., 2009) and also the Thames (Howden et al., 2010). Another potential reason for this increase could be Climate Change: higher mineralization of organic matter in the arable soils is expected and caused by an increased temperature over time (Arheimer et al., 2005) together with higher soil (Bouraoui et al., 2002).

Such diffuse N sources are seasonal and this depends on leaching of bare soils by rainfall in winter and retention by vegetation in the growing season. Figure III.3 clearly indicates the antivariation of phytoplankton and nitrate in their seasonal cycle: nitrate minimum were reached when Chl. a concentrations were maximum, i.e. in summer in the Middle and Lower sectors. In addition, increasing levels of nitrate concentration have been seen in summer in the Middle and Lower sectors (see section 4.2), which is concomitant with a reduced phytoplankton biomass. However, seasonal amplitudes of nitrate did not

decrease significantly in the Middle Loire while the decline of phytoplanktonic biomass started since the 1990s and was generalized to the whole basin since 2002 (section 4.3). Hence, it is likely that N uptake by phytoplankton had only a minor influence on nitrate seasonal variations. Denitrification could play a significant role on nitrate seasonal variations, like in the neighboring Seine basin (Curie et al., 2011), but further investigations would be needed to fully assess the processes involved. A complete N budget in the watershed plus the development of a N-surplus model would better explain why nitrate levels remain this high in the Loire Basin.

III.5.2. Nutrient limitation variation since 1980

The N:P molar ratio allows to determine whether the system studied is potentially under nitrate or phosphate limitation (Koerselman and Meuleman, 1996; Ludwig et al., 2009) and may constitute the basis of some indicators to assess the risk of eutrophication in freshwaters (Dupas et al., 2015). Given other controlling factors as non-limiting factors of phytoplankton growth, if N:P is under 14, the system is limited by N; over 16, it is considered P-limited. In-between, N and P availabilities might be sufficient or the ecosystem might be co-limited by N and P (Koerselman and Meuleman, 1996).

In the Loire River, a slight increase in annual concentrations of nitrogen during the last 30 years while phosphorus inputs decreased greatly resulted in the modification of the N:P molar ratio (Fig. III.5). In the Middle Loire, the annual average ratio kept on increasing since 1980. In summer during the 1980s, the lowest values observed were occasionally under the Redfield limitation but most of the time over it. Since 1992, the system never reached again the Redfield limit and remained in the P-limitation domain as a result of reducing significantly phosphorus direct inputs. Similar variations were observed in other river systems (e.g. the Ebro, Rhone, Po, Danube, Ludwig et al., 2009; the Seine, Billen and Garnier, 2007; the Mississippi, Turner et al., 2003) where similar trends in N and P were recorded. The N:P ratio was subjected to a significant seasonality. Its pattern and strength has changed from low seasonal variations during the 1980s and a minimum reached in summer to a well-defined seasonality since 2002 in the Middle and Lower reaches with a maximum reached in summer, reinforcing the P-limitation characteristic of the Loire River during the phytoplanktonic growth period. These results indicate that P-limitation of phytoplankton growth has become a significant factor. When the river hydrology remains stable in the summer, phytoplankton is potentially

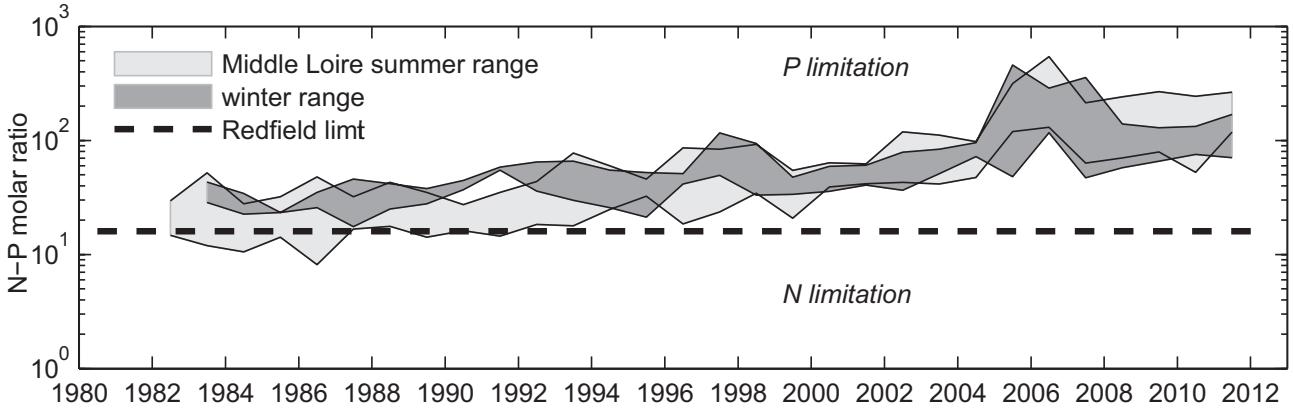


Fig. III. 5. Variations of total nitrogen over total phosphorus molar ratios ranges during *summer* and *winter* in the Middle Loire (station 18) since 1980 and compared to the Redfield limit (dotted line). Each patch is composed at the bottom by the percentile 10% of the recorded data and percentile 90% at the top, and y-axis is logarithmic.

under P-limititation. This is suggesting an explanation for the apparent shift in seasonal phases of Chl. a concentrations (late summer blooms no longer occur, described in section 3.2): in those cases, the P-limitation is reached before any other limitation.

III.5.3. Daily O2 and pH amplitudes as indicators of eutrophication mitigation

The delta O2 and delta pH seasonal amplitudes decreased greatly since 1990: around 7 mg L^{-1} in 1990-95, delta O2 amplitude declined down to 2.5 mg L^{-1}. Similarly, from a seasonal amplitude at 0.5 pH unit, delta pH seasonal amplitude was maximum in 1998 (0.7) and went down to 0.3 since 2007. These descending trends are linked to the apparent decrease of phytoplanktonic biomass: the seasonal amplitude of Chl. a concentrations explained 80% of the seasonal variations of delta O2 and only 59% for delta pH amplitudes. Continuous records of O2 and pH take into account the whole in-stream primary activity, that is to say not only the phytoplankton respiration but also macrophytes and periphyton activities. While Chl. a concentrations kept on declining since 1991, delta O2 and delta pH stopped decreasing suggesting that a non-phytoplanktonic activity was rising. Besides, one would expect that since phytoplankton biomass declined, water column irradiance increased and macrophyte abundance would have risen. We unfortunately lack data about macrophyte and periphyton developments in the Loire River, but the biological reserve Saint-Mesmin located near Orléans City (station 15) studied the development of macrophytes species since 1998 on 24 river sections (60 m long by 5m width) and showed the increasing abundance and biodiversity of such aquatic plants since 2002. Two species were dominant, *Myriophyllum spicatum* and *Ranunculus fluitans*. The role played by fixed aquatic vegetation on the river biogeochemistry is probably very significant as macrophytes are known to get nutrients

contained in the water compartment as well as in the sediments (Carignan and Kalff, 1980; Hood, 2012). Hence, during low PO_4^{3-} concentration in summer, macrophyte growth is not limited by the in-stream nutrient limitation.

A major change occurred in the seasonal patterns of daily maximum of dissolved O2. From a maximum reached in June or July at least between 1990 and 2001, the seasonal pattern of daily maximum shifted dramatically to a maximum reached in winter. On the contrary, daily O2 and pH minimum always reached their maximum in winter and their minimum in summer (due to biomass respiration). Such a spectacular change in daily O2 maximum because of a declining eutrophication has never been shown in other major European rivers.

When unusual late floods occurred, higher flow velocity, increased turbidity and reduced water column irradiance probably disrupted the well-established dominance of production/respiration cycles. Therefore both dissolved oxygen and pH levels dropped for a few days. Such episodes happened in 1992 (event described in Moatar et al., 2001), 1998 and 2008. In those cases, phytoplankton growth is under hydrologic limitation.

III.6. Conclusions

The Loire River is a relevant case of a river recovering from severe eutrophication by controlling phosphorus direct inputs.

This study highlighted how contrasted can be the different long term trajectories of Chl. a and nutrient concentrations in the different reaches of a eutrophic river and contributed to better understand the current biogeochemical functioning. Although the Upper Loire received the highest concentrations of phosphorus, the signs of eutrophication were expressed only in the lowest part of the Upper River because of its morphology. The Middle Loire is very favorable to eutrophication and the Lower reach functioning and trends remained close to the Middle Loire trajectory although it receives most of the tributaries inputs. Signs of eutrophication remained lower in the major tributaries than the main river stem, but it has been shown that their influence on the Loire River nutrient fluxes (and consequently on the phytoplanktonic biomass) at the confluences can reach up to 35%.

This study also support the previous works on the Loire eutrophication, but the analysis of the long term changes in seasonality in this paper could bring more elements:

- Controlling P-inputs also impacted the river biogeochemistry at the seasonal scale:

seasonal amplitudes of Chl. a and orthophosphate greatly decreased; and this impacted O2 and pH both daily and seasonally. However, nitrate amplitudes remained quite stable, evidencing the fact that phytoplankton growth had a minor influence on nitrate seasonal variations questioning the exact role played by fixed aquatic vegetation and denitrification on the nitrogen cycle.

- When hydrologic conditions remain favorable for phytoplankton growth in summer, orthophosphate concentration becomes the limiting factor.
- Combined to Chl. a concentration time series, delta O2 and delta pH are relevant metrics for studying eutrophication variations. High frequency records of Chl. a, O2 and pH could potentially enable the separation between phytoplankton and macrophytes impacts on the river biogeochemistry.

Other recent changes should also be considered. For example, it would be interesting to investigate the impact of the development of *Corbicula* clams (Brancotte and Vincent, 2002) on the biogeochemistry of the Loire basin surface waters. A potential numerical model of the Loire basin eutrophication should not only take into account climate and land-use changes, but also recent ecological changes (Descy et al., 2011; Pigneur et al., 2014).

In addition, this study highlights the temporal variability of the different eutrophication metrics: in summer, the river biogeochemistry is essentially controlled by production/respiration processes. Thus, daily and seasonal variations are very significant and call into question the classical monthly survey recommended by national or international authorities.

Acknowledgements

This study started within the VARIQUAL national program financed by ANR (2008-2010) and continued with the help of the Plan Loire Grandeur Nature, European funds FEDER and AELB (2013-2014, Eutrophication Trends Project). The authors are grateful to A. Poirel (EdF) for providing access to water quality records at Nuclear Power Plant stations and to M. Chanterau (Réserve St Mesmin) for communicating macrophytes details and data. Comments and suggestions by O. Coulon (AELB), Ph. Gosse (EdF) and G. Pinay (Rennes 1 Univ.) significantly improved the manuscript.

Chapitre IV – Impact de l'eutrophisation sur la dynamique du carbone organique

La composition en carbone organique de la Loire a été étudiée plusieurs fois à partir de données récoltées dans la partie estuarienne du fleuve dans les années 1980-1990 (Billen et al. 1986; Abril et al. 2002; Abril et al. 2003; Etcheber et al. 2007). Leurs conclusions présentent systématiquement le fleuve comme un système particulier du fait de la part importante de carbone organique particulaire (COP) autochtone en période estivale causé par des phénomènes extrêmes de blooms phytoplanctoniques. La concentration en carbone organique dissous (COD) n'est pas prise en compte car les auteurs s'intéressent à l'importante dégradation des matières organiques labiles dans l'estuaire qui cause l'anoxie du système estuarien et un relargage significatif de CO_2 vers l'atmosphère (Frankignoulle et al. 1996; Abril et al. 2002). Ces études reposent sur un nombre réduit d'échantillons et ne permettent pas d'estimer raisonnablement les flux de carbone organique exportés vers l'estuaire.

Depuis ces études, les évolutions marquées du phénomène d'eutrophisation (présentées au Chapitre 3) ont très certainement modifié la composition en carbone organique de la Loire, ainsi que sa dynamique. Paramètre important dans les équilibres biogéochimiques d'un fleuve, l'évolution temporelle et spatiale de la composition en carbone organique selon un gradient amont-aval mais aussi sa répartition (dissous/particulaire) et son origine (autochtone/allochtone) n'ont jamais été étudiées sur la Loire.

La composition et la dynamique temporelle et spatiale actuelle du carbone organique dissous et particulaire sont étudiées dans ce présent chapitre, sur la base d'un suivi à l'échelle journalière des variables-clés sur deux ans. Ensuite, les relations identifiées entre les différentes variables sont testées pour estimer les évolutions des flux de COP et COD depuis 1980 dans le bassin de la Loire, dont seul le COD est mesuré à fréquence mensuelle depuis 1992.

Au cours de la période Novembre 2011-Novembre 2013, les matières en suspension en ont été mesurées tous les jours et le carbone organique particulaire et dissous et les pigments chlorophylliens totaux (chlorophylle a + phéopigments) ont été suivis tous les trois jours sur trois sites de la Loire Moyenne et Aval (Chapitre 2). Les résultats de ce suivi permettent de discuter de la variabilité temporelle et spatiale

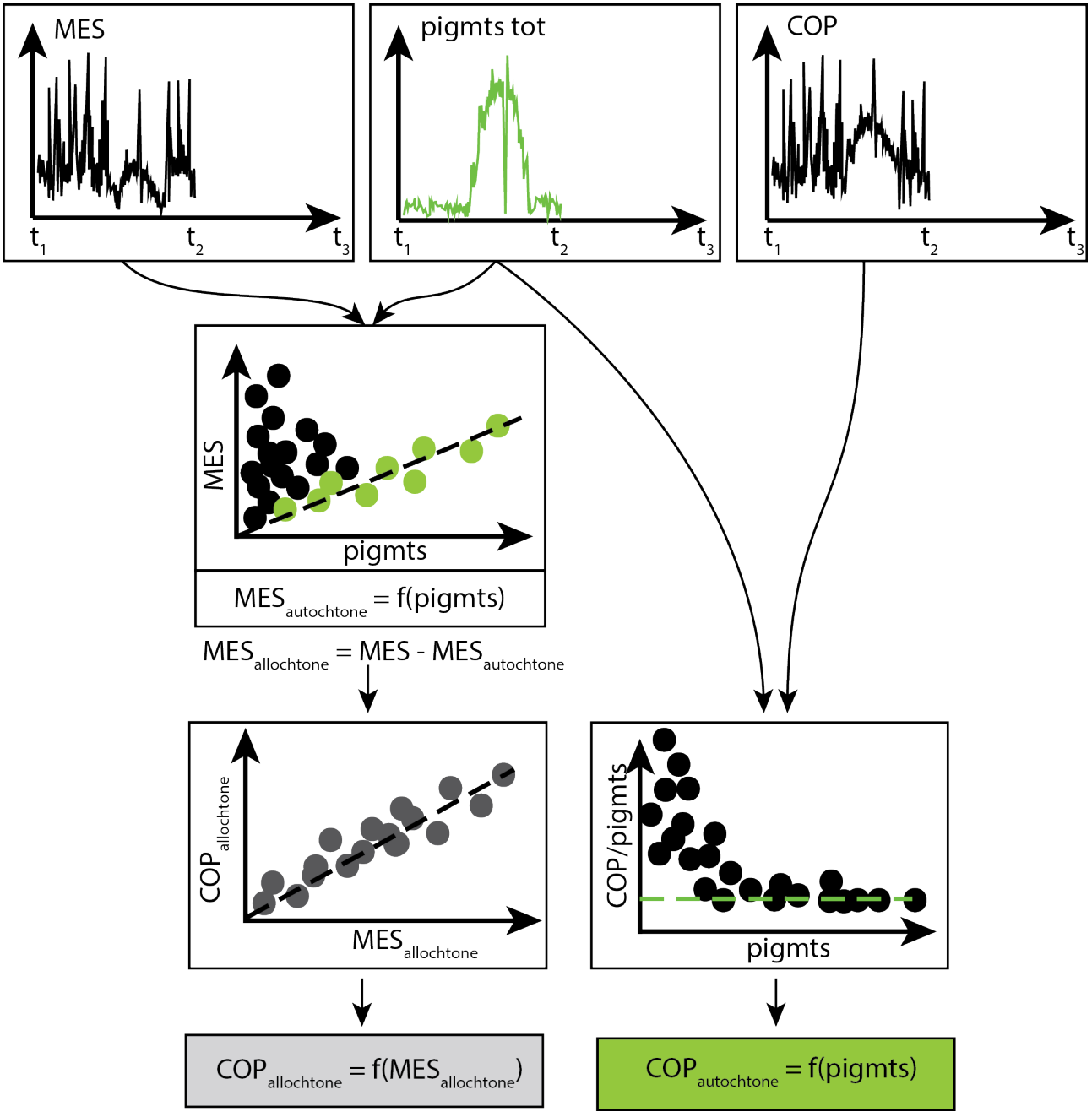


Fig. IV. i. Schéma conceptuel d'identification des relations du modèle construit.

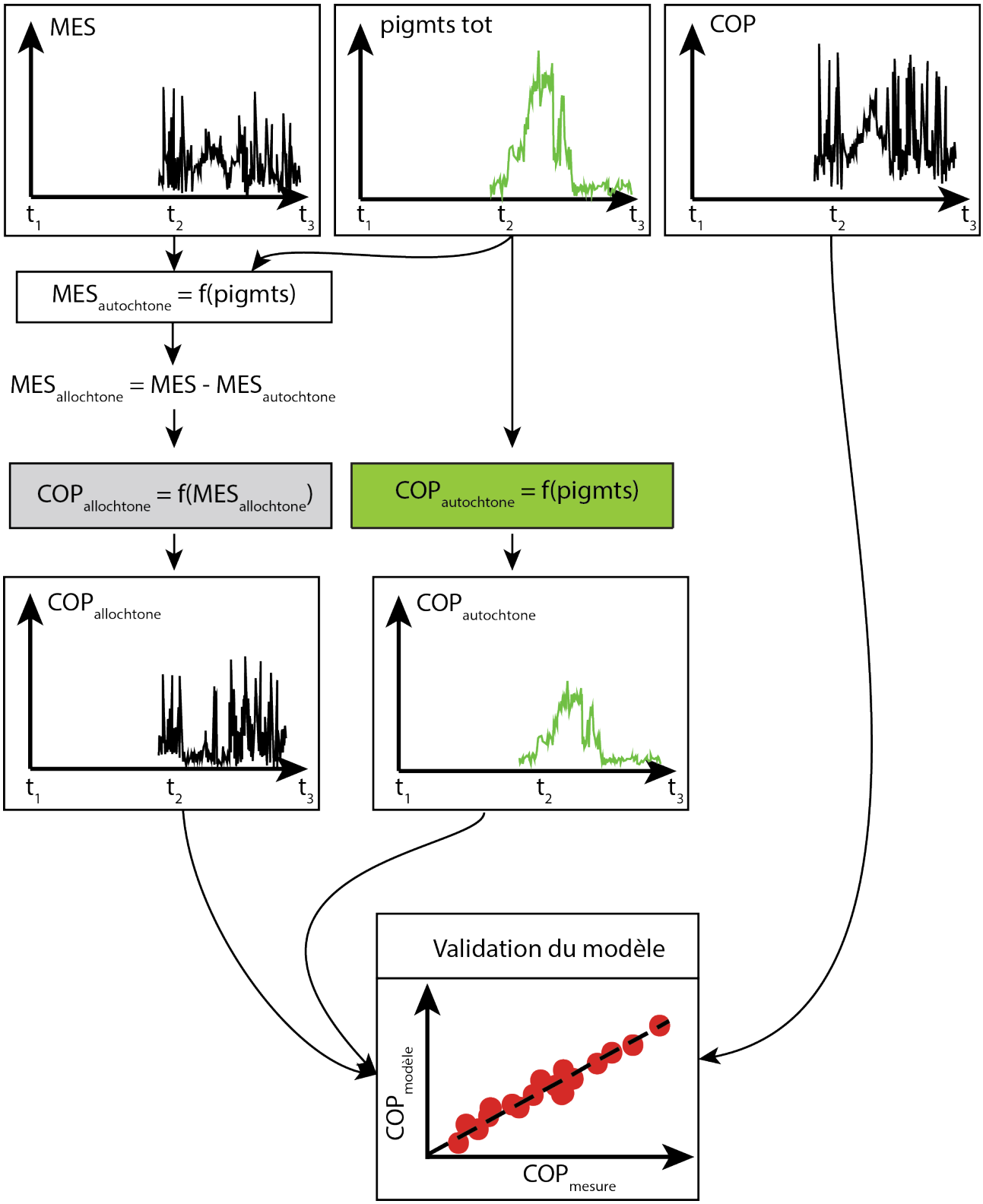


Fig. IV. ii. Schéma conceptuel de validation du modèle de prédiction/reconstitution des concentrations en COP à partir des séries de concentration en MES et pigments totaux.

des différentes formes du carbone organique. L'origine du COP (allochtone/autochtone) est quantifiée en associant les données de carbone organique aux mesures MES et de pigments totaux (Fig. IV.1). Cette quantification, obtenue à partir d'un grand nombre d'échantillons, permet de définir un modèle simple mais performant et robuste d'estimation des concentrations en COP uniquement à partir des données de concentration en MES et en pigments totaux. La part allochtone de COP est estimée sur la base des MES auxquelles on a retranché la part de MES autochtones via une relation entre MES et pigments totaux (Fig. IV.2). La part de COP autochtone est estimée à partir de la valeur du ratio POC/pigments en période de bloom algal.

Le modèle construit est testé dans un premier temps pour reproduire des concentrations en COP total à partir de séries de MES et de pigments totaux. Ces séries sont indépendantes des séries ayant permis de construire le modèle. Les performances du modèle sont satisfaisantes avec des erreurs sur les concentrations de COP estimées entre 8 et 19%. Le modèle est donc ensuite utilisé pour reconstituer les chroniques de concentration en COP du passé (1980-2012). Les flux annuels sont calculés et affectés d'une incertitude qui tient compte à la fois de l'incertitude du modèle pour la reconstitution des concentrations en COP, mais aussi de la fréquence d'échantillonnage des prélèvements, selon Raymond et al. (2013).

Le COD domine dans le carbone organique total, quelle que soit la période de l'année (Fig. IV.3). En hiver, la quasi-totalité du COP est d'origine allochtone. En période estivale, la partie amont de la Loire Moyenne reste à dominance allochtone mais la part de COP autochtone augmente très largement en allant vers l'aval, illustrant la très forte capacité de production de matière organique du fleuve lors des blooms de phytoplancton.

Les incertitudes estimées sur les flux de COP calculés sur le long terme à partir des concentrations en MES et en pigments sont inférieures à 25%, en grande partie grâce à une variabilité temporelle modérée des différentes variables du modèle. Il apparait également que les flux annuels de COD estimés à partir des mesures depuis 1992 sont fortement corrélés aux débits annuels (R^2 = 0.84 à 0.94), permettant d'estimer les flux de COD sur la période 1980-1991 à partir des données de débit uniquement. Les flux de carbone organique dissous et particulaire ont donc été reconstitués sur la période 1980-2014, ce qui permet de discuter des évolutions du carbone organique dans la Loire, en lien avec les tendances

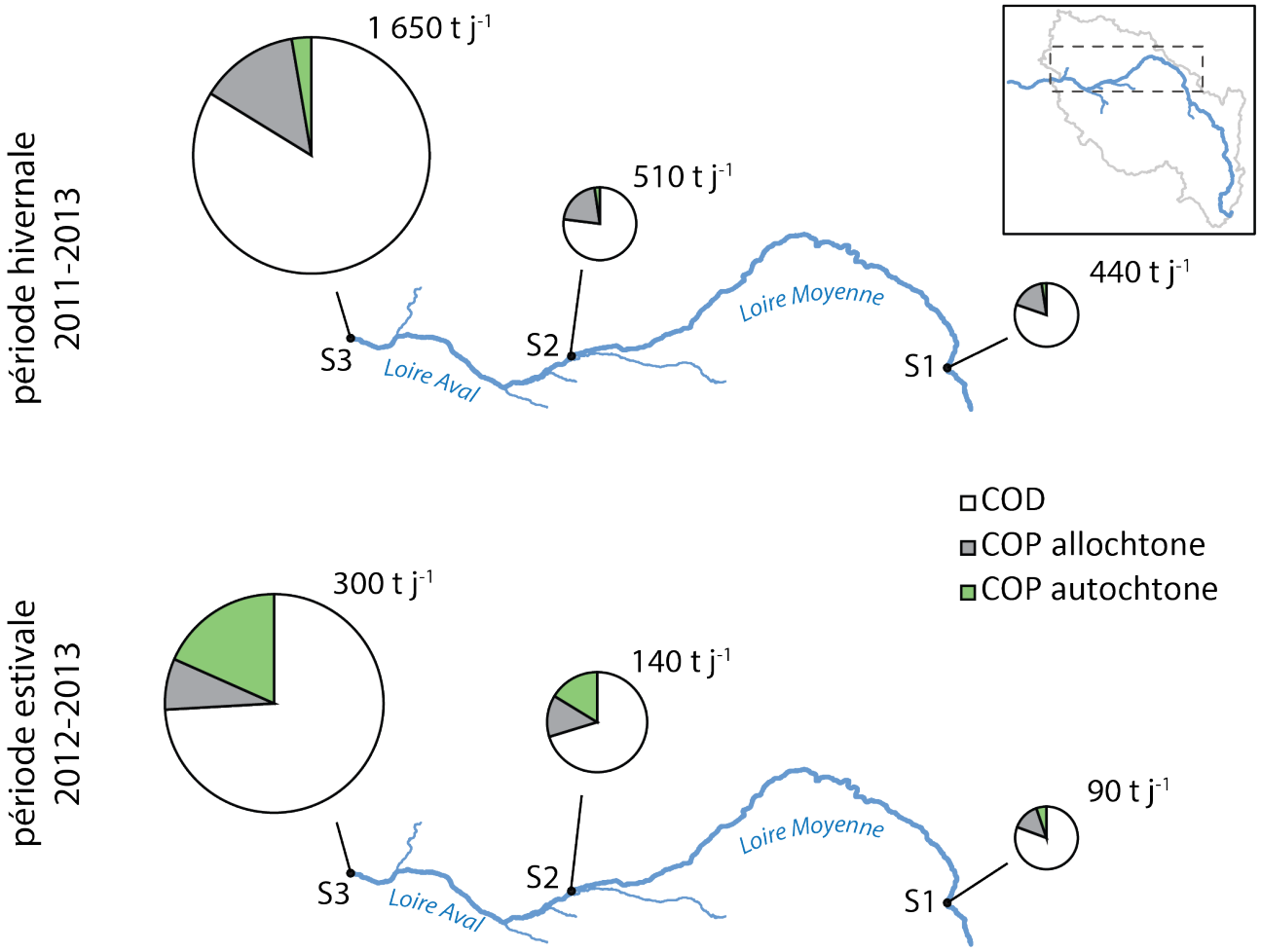


Fig. IV. iii. Evolution spatiale de la composition du carbone organique dans la Loire Moyenne et Aval en période hivernale (haut) et estivale (bas). Flux moyens journaliers calculés à partir des données à échelle journalière.

d'eutrophisation identifiées au chapitre précédent.

Les flux de carbone organique total (COT) exportés vers l'estuaire ont sensiblement diminués au cours des dernières décennies, de 290 000 tC an^{-1} dans les années 1980 et 1990 à ≈180 000 tC an^{-1} au cours de la période 2002-2013 (Fig. IV.iv). Cette évolution marquée est principalement due au fait que la part de COP autochtone a été largement réduite, mais les parts de COP allochtone et de COD ont elles aussi diminuées en raison d'une hydrologie déficitaire.

Les techniques mises en place pour la reconstitution des flux de carbone organique pourraient être testées sur d'autres systèmes fluviaux pour tenter de reconstituer des concentrations ou des flux de carbone organique, puisque les mesures de MES et de pigments totaux font en général partie des suivis réglementaires de qualité des masses d'eau de surface.

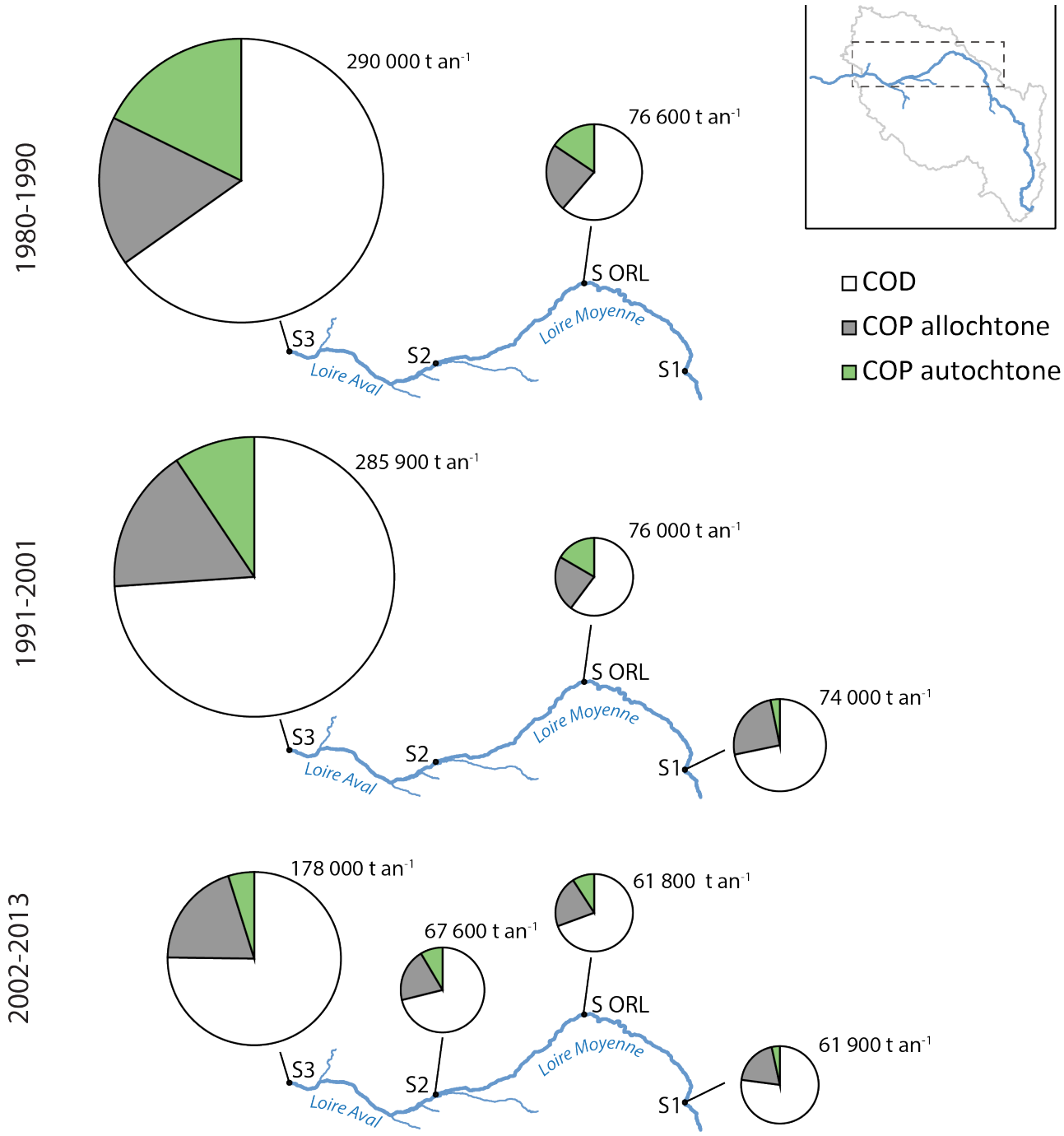


Fig. IV. iv. Evolution spatiale et temporelle long-terme (1980-2013) de la composition du carbone organique dans la Loire Moyenne et Aval. Flux reconstitués selon le modèle de prédiction des concentrations en COP à partir des concentrations en MES et en pigments totaux (Fig. IV.i).

Par ailleurs, le domaine d'application de cette méthode de reconstitution du COP mériterait d'être défini, à la fois spatialement (pour quelle taille de bassin versant cette méthode est-elle applicable ?) et temporellement (à partir de quelle variabilité temporelle des paramètres utilisés dans la méthode les résultats ne sont-ils plus satisfaisants ?).



Using recent high-frequency surveys to reconstitute 35 years of organic carbon variations in an eutrophic lowland river

Submitted to

Environmental Monitoring and Assessment, on June 2nd 2015.

C. Minaudo[1], F. Moatar[1], A. Coynel[2],

H. Etcheber[2], N. Gassama[1], F. Curie[1]

1. University of Tours, E.A. 6293 GéHCO, France

2. University of Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, France

Abstract

Concentrations of dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC), total suspended solids (TSS) and phytoplankton pigments (chlorophyll-a and pheopigments) were measured every 3 days at three strategic stations along the eutrophic Loire River between Nov. 2011 and Nov. 2013 marked by a high annual and seasonal variability in hydrological regimes. This unique high-frequency dataset allowed to determine the POC origin (autochthonous or allochthonous). Some strong relationships were evidenced between POC, total pigments and TSS and were tested on a long-term database with a lower frequency (monthly data) to reconstitute unmeasured algal and detrital POC concentrations and estimate annual total organic carbon (TOC) fluxes from 1980 onwards. The results were subjected to only ≈ 25% uncertainty and showed that the annual TOC fluxes at the outlet of the Loire River decreased from 520 10^3 tC $year^{-1}$ (i.e. 4.7 t km^{-2} $year^{-1}$) in the early 1990s to 150 10^3 tC $year^{-1}$ (i.e. 1.4 t km^{-2} $year^{-1}$) in 2012. Although DOC always dominates, the autochthonous POC represented 35% of the TOC load at the basin outlet by the end of the 1980s and declined to finally represent 15% only of the TOC. The control of phosphorus direct inputs and the invasion by *Corbicula* clams spp. which both occurred since the early 1990s probably highly reduced the development of phytoplankton. Consequently, the autochthonous POC contribution declined and TSS concentrations in summertime significantly decreased as well as a result of both less phytoplankton and less calcite precipitation. At the present time, at least 75% of the POC has allochthonous origins in the upper Middle Loire but downstream, autochthonous POC dominates during summer phytoplanktonic blooms when total pigments concentrations reach up to 70 µg L^{-1} (equivalent to 75% of the total POC).

IV.1. Introduction

Fluvial networks constitute a major link in the global carbon cycle, connecting together soils, groundwater, atmosphere and oceans. Large quantities of carbon are transported, transformed or stored depending on the river morphology, its hydrology and the interactions that the water body may have with the biological compartment (Hope et al. 1994; Battin et al. 2009). Among the different carbon species, organic carbon in both dissolved and particulate forms is an essential source of energy in stream ecosystems (Wetzel 1984).

In most rivers dissolved organic carbon (DOC) dominates the particulate organic carbon (POC) exports (Hope et al. 1994; Meybeck 2005). Indeed, approximately 0.21 Gt C y^{-1} enter the oceans in the dissolved form against 0.17 Gt C y^{-1} in the particulate form (Ludwig and Probst 1996). Dissolved organic carbon in a given downstream ecosystem is the result of upstream soil leaching (Meybeck 2005) and a legacy of prior metabolic activities into the river (Battin et al. 2009). Particulate organic carbon origins are either allochthonous (i.e. "detrital", resulting from soil and litter erosion processes) or autochthonous (i.e. "algal", derived from phytoplankton, periphyton or aquatic fixed vegetation). Detrital POC usually dominates, except in rivers subjected to eutrophication where the phytoplanktonic biomass constitutes a significant source of autochthonous C because of anthropogenic pressures (Abril et al. 2002; Hein et al. 2003; Wang et al. 2004; Wysocki et al. 2006; Amann et al. 2012). For instance, "algal" POC during summer blooms contributed significantly to the TOC composition in the Mississippi (Wang et al. 2004; Wysocki et al. 2006), the Danube (Hein et al. 2003), the Elbe (Amann et al. 2012) and the Loire Rivers and estuaries (Billen et al. 1986; Etcheber et al. 2007). High contents of organic matter exported to the estuaries may produce anoxia in the estuarine turbidity maxima zone (Etcheber et al. 2007) and release large quantities of CO2 into the atmosphere (Amann et al. 2012).

Dissolved and particulate organic carbon are subjected to a high temporal variability (Coynel et al. 2005b; Coynel et al. 2005a; Halliday et al. 2012; Némery et al. 2013). In most rivers, a large quantity of organic carbon is transported during floods which might represent a very little period of time. Additionally, hydrological and biogeochemical conditions are greatly seasonal and many rivers presented clear trends in their water quality parameters as a result of anthropogenic pressures and environmental regulations undertook to counteract or limit the human impact (Lehmann and Rode 2001; Howden et al. 2010; Bouraoui

and Grizzetti 2011; Istvánovics and Honti 2012a; Grimvall et al. 2014). Consequently, assessing accurately fluvial carbon loads requires high frequency surveys at least conducted weekly and during an entire seasonal cycle (Wetzel 1984). Similarly, studying contamination trajectories or environmental policies impacts on fluvial carbon requires long term datasets, and investigating the spatial variation of organic carbon composition along the river course demands to set up several sampling stations.

The Loire River in France is a good example of a eutrophic lowland river presenting dramatic biogeochemical long-term changes. In the 1980s its eutrophication was severe with very high phytoplankton concentration (up to 300 µg chlorophyll-a L^{-1}) likely because of the high phosphorus availability (anthropogenic point sources) combined to the fact that the river morphology favours algal development. Since phosphorus inputs in the system were greatly reduced thanks to 1991 European environmental measures, the concentration of phytoplankton has decreased to lower levels (< 70 µg Chl. a L^{-1}) (Minaudo et al. 2015).

A few previous works studied the organic carbon in the Loire System (Dessery et al. 1984; Billen et al. 1986; Etcheber et al. 2007) but these were based on a limited number of samples and remained focused on the estuarine zone. Thus, organic carbon exports into the estuary have never been properly assessed, nor have been studied the spatial variations in the TOC composition. No attention was given to the dissolved form but it has been shown that the Loire characteristic consists in its high potential of developing autochthonous POC due to eutrophication processes. Additionally, these studies might be out of date as they were conducted in a changing ecosystem due to eutrophication mitigation. Unfortunately, POC has never been measured within the national river quality network which monthly monitors the major water quality variables since the early 1980s. However, if one evidences at the present time some strong relationships between total suspended solid (TSS), POC and algal pigments concentrations, can POC concentration of the past reasonably be reconstituted based only on TSS and algal pigments concentrations?

This paper attempts to answer this question based on long-term but monthly datasets recorded during the period 1980-2013 at three strategic stations located in the Middle and Lower Loire River, and high-frequency data sampled during two years (Nov. 2011 – Nov. 2013) at the same locations. The high-frequency data makes possible to accurately compute the organic carbon fluxes, offers the ability to determine the origins of the

POC and thus allows evidencing some strong links between the different key variables. Such relationships tested on the long-term dataset enable the POC reconstitution over 35 years at the different stations which permit an evaluation of how the total organic carbon composition has changed along the river system since 1980.

IV.2. Sites location and methods

IV.2.1. Study area

The Loire River basin in France (110,000 km²) covers 20% of the French territory. Its hydrological regime is pluvial with some snow-melt influences because of high headwater elevation in the Upper Loire (6% of the basin area is over 800 m above sea level). The Loire was already highly eutrophied in the 1980s (chlorophyll-a > 250 µg L^{-1}) as a result of highly available nutrients, low river velocity and shallow waters in the summer. Since the early 1990s, the river phytoplankton biomass has considerably decreased (Floury et al. 2012; Minaudo et al. 2015).

Three strategic stations were chosen. Station 1 is located at Saint-Satur (S1), in the upper part of the Middle Loire catchment (Fig. IV.1), and receives 33% of the total basin contribution (36000 km², interannual discharge average Q = 300 m^3 s^{-1}). The Middle Loire is constituted by sedimentary rocks and favours algal development. Indeed, the valleys becoming wider, multiple channels and islands slow down the flow velocity (Latapie et al. 2014). Consequently, average water depth can be low in the summer (≈1m), contributing to the warming and brightening of the water column. Station 2 (S2) is located at Cinq-Mars-La-Pile and corresponds to the outlet of the Middle Loire Corridor: between S1 and S2, the river receives no significant tributaries but some groundwater inputs from the Beauce aquifers where agricultural pressure is intense (ref?). It receives 40% of the total basin contribution (43600 km², Q = 355 m^3 s^{-1}). Station 3 at Montjean (S3 is located at the downstream of the confluence with the Maine tributary and at the upstream limit of the dynamic tide; this site is considered to be the outlet of the Loire (110 000 km², Q = 825 m^3 s^{-1}), and the entry point to the estuary. The intermediate catchment between stations S2 and S3 represents 60% of the total Loire Basin as many of the major tributaries meet the Loire River in its lower section (Cher, Indre, Vienne and Maine Rivers).

IV.2.2. Datasets

Data used in this paper is constituted by two sets: a high frequency survey conducted during 2 complete years (15/11/2011 to 14/11/2013) on three strategic sites and long term time series from the national regulatory monitoring conducted from 1980 onwards.

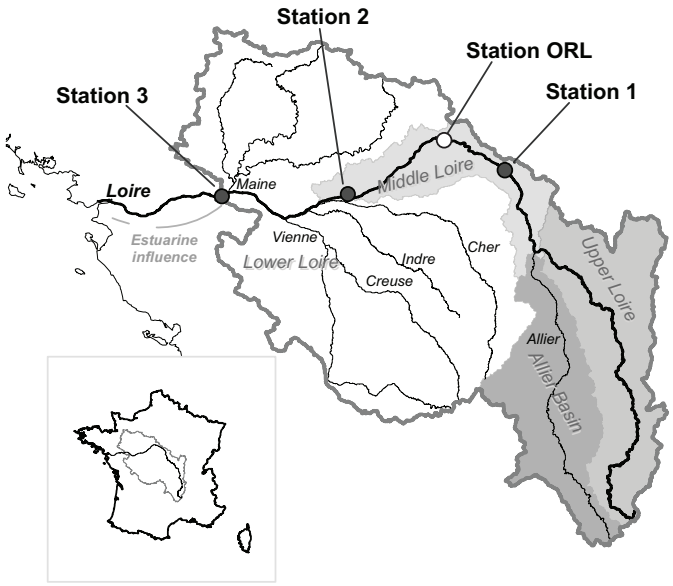


Fig. IV. 1. Study area and sampling stations locations.

Tab. IV. 1. Hydrological and biological characteristics (discharge min Q_{min}, average $\overline{Q}$, max Q_M and total pigments 90th percentile $pigmts_{90\%}$) during the two years of measurements and during the selected events.

Event	beginning	end	duration (d)	Q_{min}			$\overline{Q}$			Q_M			$pigmts_{90\%}$		
				S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
year 2012	15/11/11	14/11/12	365	60	73	132	259	303	651	1280	1340	2580	12	38	45
year 2013	15/11/12	14/11/13	364	86	108	205	415	496	1163	1900	1900	3510	14	40	43
H1	01/12/11	14/02/12	75	70	113	206	473	533	1116	1260	1340	2580	13	20	23
H2	01/12/12	05/03/13	94	258	240	487	582	713	1982	1030	1270	3510	11	16	15
B1	01/06/12	27/08/12	87	60	73	132	181	233	416	457	652	1020	10	50	54
B2	02/06/13	05/09/13	95	89	111	217	220	278	573	855	929	1720	14	48	59

IV.2.2.1. High frequency survey data sets

Samples were collected everyday using the same procedure at each station. Water was sampled from a bridge in the main river channel. Total suspended solid concentrations (TSS) were measured every day. Dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC), chlorophyll-a and pheopigments concentrations were determined on a 3-day frequency. Phytoplankton samples were fixed in-situ with Lugol solution, and a selection of them were analysed. This selection was decided afterwards the algal pigments analysis. Filtrations were immediately made on-site with 0.45 µm cellulose acetate membrane filters for chemical parameters and with 0.70 µm glass filter (Whatman GFF) previously burned at 500°C during 6 hours for chlorophyll-a and pheopigments. TSS concentrations where determined by filtration of a precise volume of each water sample through pre-weighed filters and by drying them at 105°C. After filtration,

water samples and filters were stored at -80°C until analysis. Samples were unfrozen the day of the analysis. Dissolved organic carbon concentrations were measured with a carbon analyzer (Shimadzu TOC-V CSH/CSN with TN unit). Chlorophyll-a and pheopigments were measured by fluorimetry at a wavelength > 650 nm after an excitation step between 340 and 550 nm. For POC analyses, the filters were firstly treated with HCl 2N to remove carbonates, dried at 60°C for 24 hours and measured with a C/S analyzer (LECO C-S 200). Phytoplankton samples were identified and counted using Utermöhl (1958) method. The phytoplankton concentration was expressed in mgC L^{-1} using specific biovolumes obtained by geometrical approximation for each identified species according to Lund and Talling (1957) and Rott (1981).

The separation of living phytoplankton biomass (characterized by chlorophyll *a*) and algal detritus (characterized by pheopigments) depends on the protocol used. This paper considers the sum of chlorophyll-a and pheopigments, which increased the robustness of the data and corresponded better to the phytoplanktonic biomass as an active biomass and organic detritus (Dessery et al. 1984; Meybeck et al. 1988). Thus, for clarity further in the text, "total pigments" corresponds to the sum chlorophyll-a + pheopigments.

IV.2.2.2. Long term datasets

The three stations described above were sampled at least monthly between 1980 and 2012 within the national water quality monitoring. Concentrations of TSS, chlorophyll-a, pheopigments and DOC were downloaded from the Loire-Brittany River Basin Agency database (http://osur.eau-loire-bretagne.fr/exportosur/Accueil). Station ORL located in the Orléans city, between S1 and S2, was also added to this study in order to increase the robustness of the interpretation as its frequency was weekly and not monthly between 1987 and 2006; it was monthly the rest of the time. The DOC series were unfortunately only available since 1992.

IV.2.2.3. Water discharge time series

Daily river flow time series (Q) at gauging stations located at the same place as the water quality stations were downloaded from the national water monitoring "Banque Hydro" database (http://www.hydro.eaufrance.fr/) and used in this paper for both the high frequency survey and the long term analysis. During the period 1980-2012, Q was available at S1 during 1992-2013, ORL (1980-2013), S2 (1998-2013) and S3 (1980-2013).

IV.2.3. Partitioning organic carbon

Total organic carbon (TOC) in rivers consists of DOC and POC. Allochthonous POC originates from terrestrial sources (soil weathering) and should then be strongly linked to detrital suspended sediments (e.g. Némery et al. 2013). It is of low bioavailability in contrast to the autochthonous POC mostly constituted in eutrophic rivers by phytoplankton, macrophytes and periphyton (Wetzel 1984; Hein et al. 2003). One can write the following:

$$TOC = DOC + POC \quad (1)$$
$$= DOC + POC\ alloch + POC\ autoch$$

Autochthonous POC, also called "algal POC" was assessed using the relationship of the ratio POC:total pigments with total pigments concentrations (Dessery et al. 1984; Billen et al. 1986; Meybeck 2005).

The value of the ratio reached for high total pigments values would then be used to assess algal POC from total pigments concentration:

$$POC_{autoch} = \alpha \cdot pigments \quad (2)$$

where POCautoch represents the autochtho-

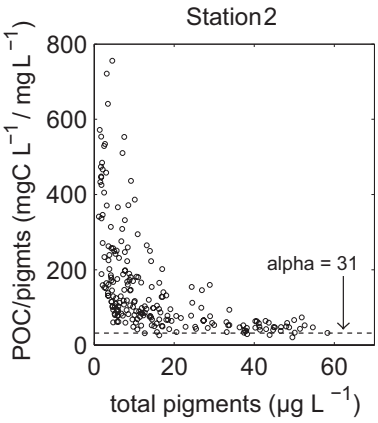


Fig. IV. 2. Example of POC to pigments ratios at station 2 highlighting the ground-level used to calculate autochthonous POC.

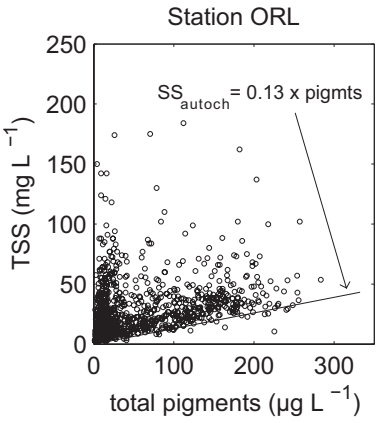


Fig. IV. 3. Example of the autochthonous TSS assessment at station ORL based on the relationship between TSS and total pigments (1980-2012).

Tab. IV. 2. Key coefficient values necessary for the POC reconstitution. As indicated, these coefficients were determined using some different period of records. The relation between detrital POC and detrital TSS was established using the 2012 year for predicting the 2013 year, and using the 2012-2013 period for reconstituting POC concentration since 1980.

equation	variable assessed	period	S1	ORL	S2	S3
POC:pigmts = α * pigmts	α	years 2012 and 2013	32	32	31	33
autochthonousTSS = a' * pigmts	a'	1980-2012	0.13	0.13	0.15	0.15
detrital POC = a * detrital TSS + b	a	year 2012	0.044	-	0.049	0.050
	b	year 2012	0.053	-	0.109	0.004
	R^2	year 2012	0.92	-	0.90	0.94
	a	years 2012 and 2013	0.041	-	0.042	0.049
	b	years 2012 and 2013	0.057	-	0.160	-0.033
	R^2	years 2012 and 2013	0.93	-	0.86	0.91

nous POC, α is the ratio value reached for high total pigments values and pigments is the total pigments concentration (Fig. IV.2). The allochthonous POC can then be estimated by subtracting POCautoch to the total POC concentration.

IV.2.4. Estimating POC concentrations from TSS and total pigments datasets

Many studies highlighted the link existing between POC and TSS in watersheds under high erosion (Gao et al. 2002; Meybeck 2005; Coynel et al. 2005a; Némery et al. 2013). It has been shown that POC can be predicted by TSS when both POC and TSS are dominated by detrital origins (Slaets et al. 2014) via a linear relationship as follows:

$$POC_{alloch} = a \cdot TSS_{alloch} + b \quad (3)$$

Unfortunately, this equation requires that the detrital component of TSS has been isolated. In eutrophic rivers, the algal contribution to the total suspended matter can be significant (Meybeck 2005) and a great increase of algal biomass provokes a significant increase of pH via the photosynthesis activity and thus favours calcite precipitation (Grosbois et al. 2001; Neal 2001). The autochthonous suspended matter (SSautoch) is in this way a combination of phytoplankton and precipitated calcite. In this paper, the allochthonous suspended matter (SSalloch) was assessed indirectly based on the relationship between TSS and total pigments (Fig. IV.3). The lower level of the scatter plot forms a line of which the mathematical equation was assessed and used to estimate the SSautoch concentration with the hypothesis that this line corresponded to both the suspended phytoplankton and the precipitated calcite. The detrital part was then estimated by subtracting SSautoch to the TSS concentration.

$$S_{allloch} = TSS - S_{autoch} = TSS - a' \cdot pigments \quad (4)$$

Based on equations 2, 3 and 4, total POC time series could be calculated only from TSS and total pigment datasets. First the values of α, a', a and b were assessed on the basis of the first year of measurements (2012) and applied on the 2013 TSS and total pigments series, in order to predict the 2013 POC concentrations as a cross-validation step. Total POC concentrations being successfully estimated (see section 2.2.1), this method was used to reconstitute POC concentrations of the past based on monthly measurements (section 2.2.3). The values of α, a', a and b computed at S2 were used for station ORL data processes because of the geographical proximity of the two stations.

IV.2.5. Fluxes calculations

Time series for the different parameters sampled with a 3-days frequency (DOC, POC, total pigments) were interpolated on a daily frequency to allow daily flux calculations. Daily fluxes were computed using daily discharge as follows:

$$Flux_i = K_1 \cdot Q_i \cdot C_i \quad (5)$$

where $Flux_i$ expressed in tons.day^{-1} is the flux on day *i*, K_1 is a unit conversion factor, Q_i is the daily average discharge and C_i is the instantaneous concentration measured on day *i*. In order to estimate the error made by computing daily fluxes from 3-days frequency data, TSS daily fluxes were assessed using equation 5 on both daily measured TSS and 3-days undersampled and interpolated TSS concentrations. The errors on the two-years cumulated TSS fluxes were under 5% when using undersampled data. This made very consistent the DOC and POC fluxes calculations based on the 3-days frequency interpolated data.

Particulate organic carbon concentrations were not measured within the long term national survey. Thus, POC time series were computed based on TSS and total pigments monthly concentrations (sometimes weekly) and on the method described above. Both algal and detrital POC loads (Ly) where calculated as follows since the related fluxes uncertainties were largely studied for the main water quality variables (Raymond et al. 2013; Moatar et al. 2013) :

$$L_y = K_2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i \cdot Q_i)}{\sum_{i=1}^{n} Q_i} \cdot \overline{Q_y} \quad (6)$$

where C_i and Q_i are the same as in equation 5, K_2 is a unit conversion factor and $\overline{Q_y}$ is the mean discharge for the period of load calculation (e.g. one year).

Computing loads from monthly measurements on variables subjected to significant time variability calls into question the uncertainties of such calculation. These uncertainties therefore needed to be taken into account when calculating POC and DOC loads from monthly measurements. Moatar et al. (2013) defined the percentage of flux occurring in 2% of the time (M2%) as being a good indicator for bias and imprecisions of load assessment from a low frequency sampling using equation 6. In the present study, the M2% indicators where calculated on daily concentrations during the period November 2011 to November 2013, and the corresponding imprecisions could then be assessed depending of the sampling frequency.

The uncertainty on the reconstituted total POC was composed on one side by the error made by the model estimating POC from TSS and pigments (Errmodel), and on the other side by the uncertainty due to a low-sampling frequency (ErrsamplFrequ). The total uncertainty was calculated as follows:

$$Err = \sqrt{Err_{\mathrm{model}}^{\ 2} + Err_{samplFrequ}^{\ 2}} \quad (7)$$

The variable Errmodel corresponded to the

maximum flux error occurring in the cross-validation step (see 1.4).

IV.3. Results

IV.3.1. High frequency variability of Q, TSS, total pigments and organic C concentrations during Nov.2011-Nov.2013

The river discharges at stations 1 and 2 were very close, with a little delay (≈ 2 days during floods and up to 5 days during low flows) (Fig. IV.4 and Tab. IV.1). On average, 84% of discharge at S2 came directly from S1 catchment. At S3, only 43% came from the catchment at S2. However, most of the dynamic recorded at S2 was preserved. One event only (in October 2012) originated largely from the Lower Loire catchment.

During the first year (Nov. 2011 – Nov. 2012), Q averaged 259, 303 and 651 $m^3 s^{-1}$ at S1, S2 and S3, respectively. It almost doubled the next year as the averages were 415, 496 and 1163 $m^3 s^{-1}$. During both years of observation, Q values presented successively some significant events:

- a period of high flows during the winter 2011/2012. The maximum QM reached 2600 $m^3 s^{-1}$ at S3;
- another high flow event occurring in spring 2012 (QM = 2000 $m^3 s^{-1}$ at S3) followed by a period of very low discharge during summer 2012 (minimum at S3 was 130 $m^3 s^{-1}$);
- a long period of high discharge levels composed by several events between October 2012 and July 2013. Q at S3 peaked once to 3500 $m^3 s^{-1}$ and was followed by 4 well defined events, each of them over the limit characterizing high flows with 20% probability to be exceeded;
- lower levels were eventually reached in July but remained over 200 $m^3 s^{-1}$.

Total pigments concentrations presented well the eutrophic characteristic of the Loire River, with values at S1 remaining low (90th percentile pigmts90% was 13 µg L^{-1} throughout the period of study), contrasting with S2 and S3 where pigmts90% reached respectively 40 and 44 µg L^{-1}. Two major events occurred:

- The 2012 algal development period started early in February and lasted until the end of August (212 days, pigmts90% = 49 µg L^{-1} at S3).
- In 2013, some significant algal development could not be seen until June and ended by the end of August (96 days, pigmts90% = 59 µg L^{-1} at S3).

IV.3.1.1. Selection and characterization of hydrological and biological events

Among the significant variations of discharge and total pigments previously listed, four period were

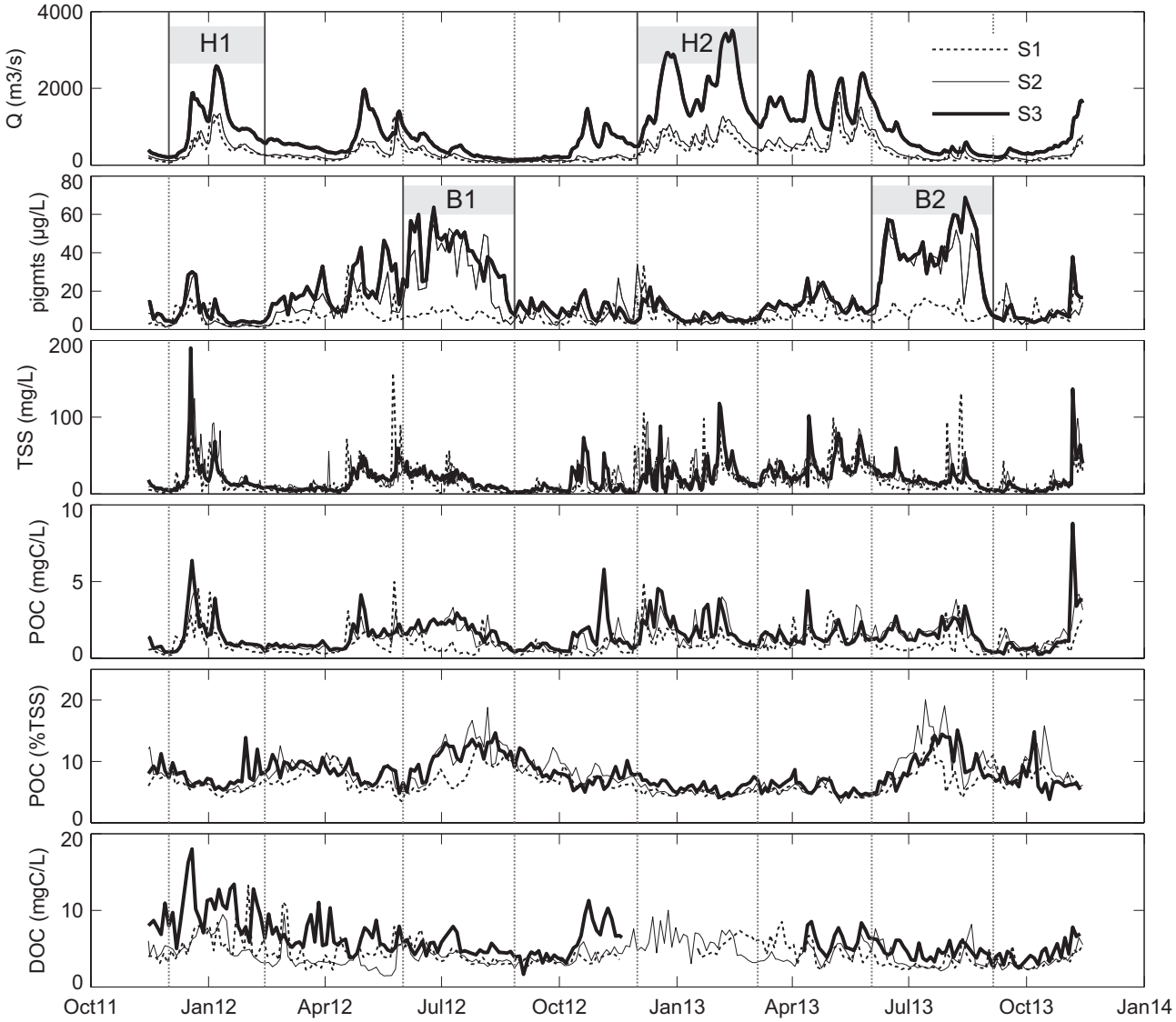


Fig. IV. 4. High-frequency recorded data at the three stations highlighting the selected hydrological and biological events during the period of study.

selected in order to highlight the organic composition variation during hydrological versus during biological events. For this purpose, the selected hydrological events H1 and H2 were not superimposed by the biological events B1 and B2 (Fig. IV.4 and Tab. IV.1). The algal pigment concentrations remained very low during the selected hydrological events (pigmts90%<25 µg L^{-1} at S3) and on the contrary reached their highest values during B1 and B2 (respectively 64 and 69 µg L^{-1}). Although both B1 and B2 started during relatively high levels of discharge (beginning respectively at 1000 and 1720 $m^3 s^{-1}$ at S3), Q values quickly decreased to lower values, characteristic of summer low flows.

Total suspended solid concentrations presented an important variability, significantly correlated to Q (R correlation coefficients ranged between 0.61 at S3 up to 0.72 at S1 and S2). Thus, the highest values (over 100 mg L^{-1}) were reached

during flood events illustrating the fact that most of TSS originates from soil erosion processes during high flow events. Most of the time, maxima were reached at the basin outlet, but for many flood events TSS concentrations decreased going downstream, spatializing which part of the Loire basin contributed to the total suspended sediment load at S3.

Particulate organic carbon concentrations were also very variable, and ranged between 0.2 and ≈ 6.5 mgC L^{-1}. Most of the time, POC was well correlated with TSS and peaked at 6.4 mgC L^{-1} during H1 in the same time as TSS. During the whole survey, POC was increasing going downstream especially between S1 and S2 during the main biological events. The POC content in percentage of TSS (POC%) showed a seasonal distribution; its minimum occurred during winter (≈5% TSS) and its highest values were observed during summer blooms (≈15% TSS). This variable was then relatively well correlated with total pigments when algal production was significant (correlation coefficients ≈ 0.45). The POC% values were always a bit lower at station 1 compared to the two others.

Dissolved organic carbon concentrations ranged at S1 and S2 from 3 mgC L^{-1} during low flows to ≈ 12 mgC L^{-1} and from 3 to 20 mgC L^{-1} at S3. Dissolved organic carbon was correlated to water discharge with correlation coefficients ranging between 0.5 at S1 and 0.65 at S2. The recorded DOC concentrations in 2012 appeared lower

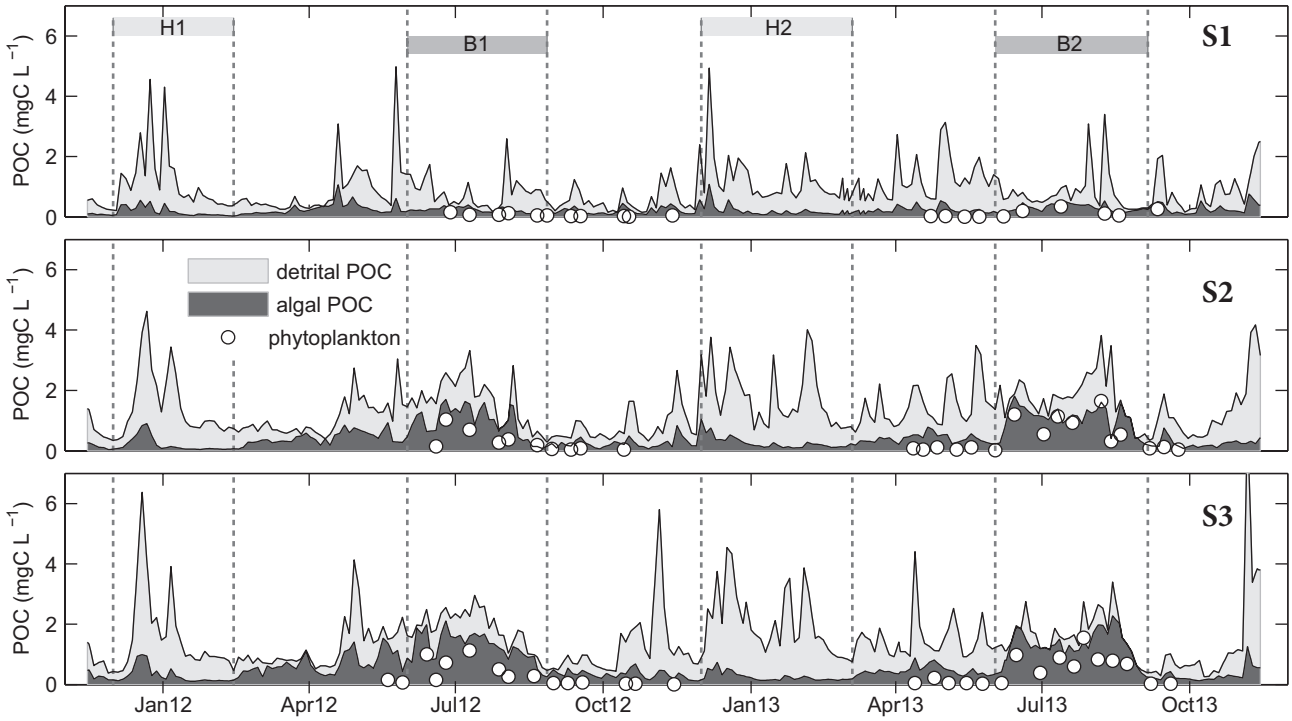


Fig. IV. 5. Calculated POC composition at the three stations during the period of study. Dark shades correspond to the computed algal POC and grey shades to the detrital POC. White dots represent the observed total phytoplankton biomass.

than in 2013. Unfortunately, some of the samples could not be analysed during winter 2013 at S1 and S3; consequently, the only continuous records during the two years were at S2.

The estimated value of α (see section 1.3 and Tab. IV.2) enabled the calculation of algal POC and of detrital POC (Fig. IV.5) by subtraction with total POC. Algal POC concentration could reach 2 mgC L^{-1} during summer blooms at both S2 and S3. This autochthonous contribution averaged 30-35% of the total POC concentration at S1 and S2 during the two years of observation, and up to 44% at S3. This contribution could be a lot higher during summer blooms and could occasionally constitute the totality of the POC concentration. During the selected hydrological events H1 and H2, autochthonous POC was minor (12-19% of the total POC). During the biological events B1 and B2, it composed around 40% of the total POC at S1, and was largely dominating at S2 and S3 (≈ 70%).

The phytoplankton concentrations were very low at S1 (< 0.2 mgC L^{-1}) but reached ≈ 1.5 mgC L^{-1} at S2 and S3 during the main biological events. The phytoplankton concentrations were always lower than the algal POC, but its variation respected the autochthonous POC dynamic. During the B1 and B2 events, phytoplankton could constitute 60-100% of the algal POC which supported the results of the algal POC calculation. Even if both phytoplankton and algal POC concentrations remained very low in winter, phytoplankton constituted surprisingly only 10-20% of the algal POC.

IV.3.1.2. Fluxes budget and TOC composition

The 2013 particulate loads represented twice the loads of 2012 (Tab. IV.3) which was expected regarding the hydrological conditions: the annual TSS load at the basin outlet (S3) reached only 0.6 Mt in 2012 and a little more than 1.2 Mt the next year, corresponding respectively to 5.1 and 11.2 t km^{-2} $year^{-1}$. This range of specific export rates agrees with what Grosbois et al. (2001) deter-

Tab. IV. 3. TSS, DOC, POC, detrital POC and algal POC exports (in 10^3 t per event duration) at the three stations for a selection of hydrological and biological events.

	TSS (10^3 t)			DOC (10^3 t)			POC (10^3 t)			detritalPOC (10^3 t)			algalPOC (10^3 t)		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
2011-12	199	227	557	44	45	165	10.6	15.1	38.0	8.6	11.0	25.1	2.0	4.1	12.8
2012-13	345	556	1224	-	80	-	17.2	28.5	69.6	14.0	22.0	53.2	3.2	6.5	16.5
H1	93	112	245	20	22	79	5.0	6.7	15.3	4.4	6.0	12.7	0.6	0.7	2.5
H2	136	237	647	-	35	-	6.2	11.1	35	5.2	9.7	31.2	1.0	1.4	3.9
B1	22	39	69	6.7	7.5	17	1.3	3.2	6.3	0.9	1.5	2.1	0.4	1.8	4.3
B2	34	57	105	6.1	10.1	24	1.8	4.2	8.0	1.3	1.9	2.1	0.5	2.3	5.8

mined in the Middle Loire (8 t km^{-2} $year^{-1}$ during 1995-1997). The POC cumulated fluxes represented 38 10^3 t in 2012 at S3 and 70 10^3 t in 2013 (equivalent to 0.3 and 0.6 tC km^{-2} $year^{-1}$). The POC specific yield is comparable to the Rhine River (0.58 tC km^{-2} $year^{-1}$) (Ludwig and Probst 1996) and below the average for the world major rivers (0.85 tC km^{-2} $year^{-1}$, Coynel, Seyler, et al. 2005).

Unfortunately, due to a lack of data through winter 2013, DOC loads could not be computed at S1 and S3 during the year 2013. However, DOC loads at S2 were twice higher in 2013 and were equivalent to 1 tC km^{-2} $year^{-1}$ in 2012 against 2.2 tC km^{-2} $year^{-1}$ the next year. Therefore, the DOC specific yield of the Loire is close to the Rhine River's yield (1.01 tC km^{-2} $year^{-1}$ Ludwig and Probst 1996) and close to the average for the world major rivers (2.05 tC km^{-2} $year^{-1}$, Coynel, Seyler, et al. 2005).

Dissolved organic carbon was always largely dominating as it represented at least 70% of the TOC. On the contrary, the composition of the particulate form differed largely depending on the period. During the hydrological events, the allochthonous matter represented 80-90% of the total POC load. During the main biological events B1 and B2, the detrital POC remained the principal source of the total POC at S1 (≈75%) but was dominated at S2 and S3 by autochthonous POC. In that way, the contribution of algal matter to the total POC increased from 27 up to 75% going downstream during the periods of high algal development.

The flux duration curves of TSS, pigments, DOC and POC gave similar results from one station to another. Total suspended solid concentration was the most variable parameter as 50% of the cumulated flux occurred in 10% of the time (Fig. IV.6) against 13, 13 and 20% of the time for DOC, POC and pigments, respectively. Similarly, 99% of the TSS cumulated flux occurred in 80% of the time against ≈ 88% of the time for DOC, POC and pigments.

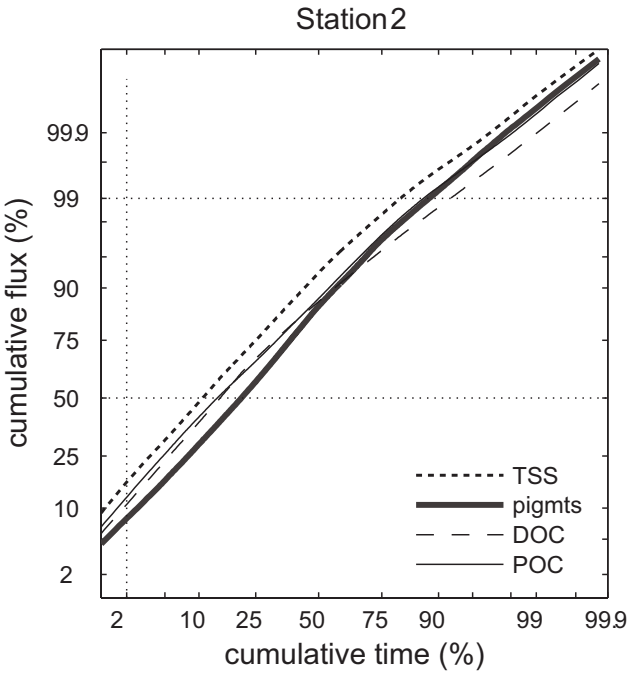


Fig. IV. 6. Fluxes duration curves of TSS, pigments, DOC and POC at station 2.

IV.3.2. Reconstituting organic carbon loads of the past (1980-2013)

IV.3.2.1. Cross-validation of POC load estimation based on TSS and pigments series

The high-frequency data were split in two subsets, each corresponding to one year of records. The relationships between POC, TSS and total pigment concentrations were assessed and tested using 2012 data (Tab. IV.2) and the POC concentration was then estimated for the next year from TSS and pigments and eventually compared to the observations for cross-validation (Fig. IV.7). Both the dynamic and the levels of the predicted series were well reproduced although predicted POC concentrations were overestimated most of the time and underestimated during the main biological event. However, standard deviation errors remained under 0.35 mgC L^{-1} and the errors on the 2013 POC load using this calculation were approximately ± 10% at S1 and S3 and ± 19% at S2.

IV.3.2.2. Uncertainties due to sampling frequency

Uncertainties due to sampling frequency could be assessed using the flux duration in a short period of time: the M2% indicator determined for TSS, total pigments, POC and DOC ranged between 7 and 20% (Fig. IV.6). Such M2% values are low compared to many other systems around the world with similar basin area (≈ 100,000 km^2).

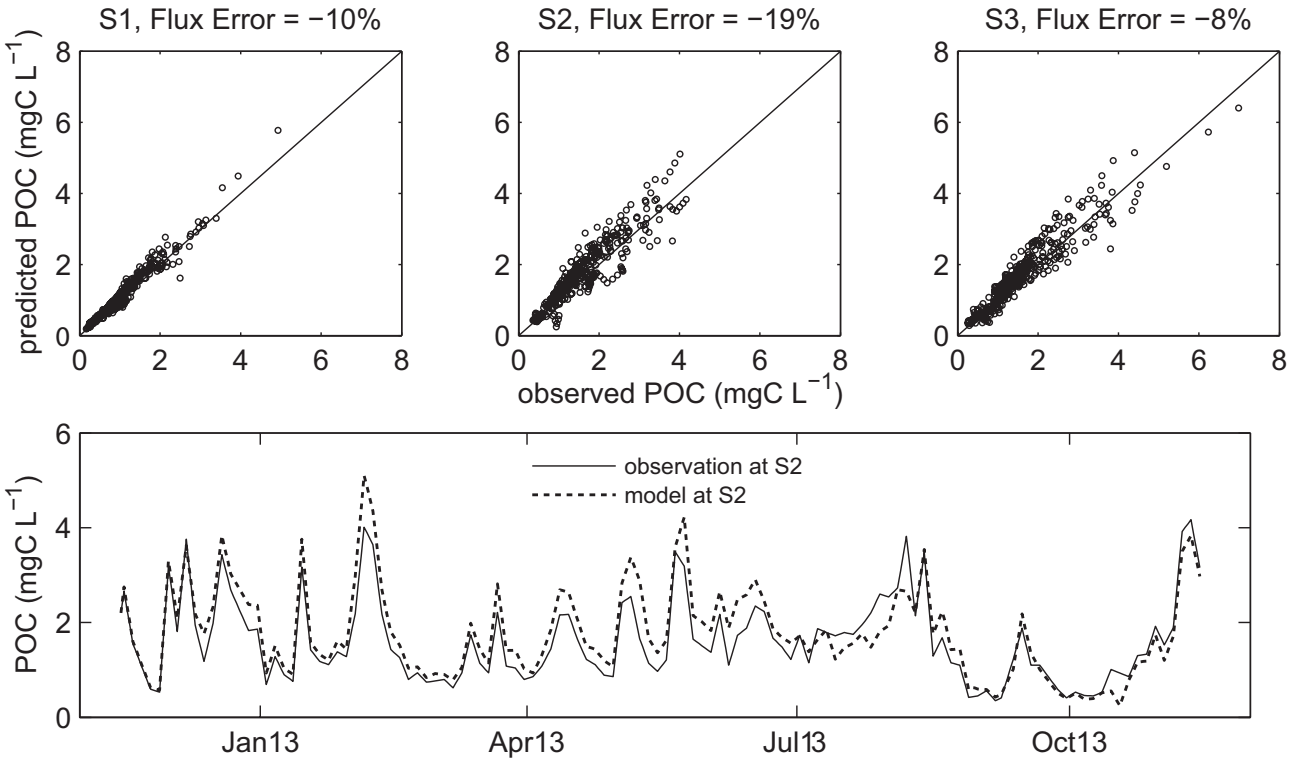


Fig. IV. 7. Performances of the POC estimation compared to the observations at the three stations with a focus on the station 2. The total POC flux errors are also indicated for each station.

For instance, M2% for TSS ranges from 15 up to 35% (Moatar et al. 2006; Raymond et al. 2013). Therefore, the corresponding imprecision on the annual load calculation based on a monthly sampling in the Loire River are ± 10-20%.

Consequently, the maximum uncertainty on reconstituted POC loads was 28% as a combination of 20 and 19% using equation 7. It was lower depending on the sampling frequency like at station ORL where data frequency was weekly between 1984 and 2006 and the corresponding total uncertainties on the loads did not exceed ± 21%.

IV.3.2.3. Annual TOC loads evolution since 1980

The POC concentrations and loads of the last three decades could then be assessed at stations S1, ORL, S2 and S3 depending on the availability of datasets. The model showed a positive performance as the reconstituted POC loads during 2012 based on the long-term monthly data slightly overestimated the POC load at S1 (error was 6%) and significantly underestimated POC loads at S2 and S3 (errors were 27 and 28% respectively) but these errors remained limited and equivalent to the estimated uncertainty for this calculation. This supported both the POC calculation based on TSS and pigments series, and the method used to estimate the range of uncertainty.

The algal POC annual loads presented some great variations since 1980 (Fig. IV.8). The calculated values at S1 and ORL remained very close for the whole period, with a continuous decrease at ORL from ≈ 20 10^3 tC $year^{-1}$ down to ≈ 5 10^3 tC $year^{-1}$. Algal POC at S2 could only be assessed during the period 1998-2012 but presented a significant decline as well. Before 2005, algal POC load was always twice the load obtained at ORL; the autochthonous production significantly declined the next decade with similar algal POC loads at the present time between these two stations. At the basin outlet (S3), algal POC exports into the estuary were highly variable but always over 40 10^3 tC $year^{-1}$ during the 1980s. The next decade, it increased first to reach the highest algal POC export recorded (in 1994, 108 10^3 tC $year^{-1}$) and then dramatically declined to finally reach ≈ 15 10^3 tC $year^{-1}$ since 2010.

The detrital POC loads at stations S1, ORL and S2 ranged between ≈ 10 to 40 10^3 tC $year^{-1}$ with a maximum reached in 1994. This evolution seemed to be descending since 1999. At station 3, the detrital POC reached its maximum value in the early 1980s (85 10^3 tC $year^{-1}$) and then decreased with values comprised between 10 and 50 10^3 tC $year^{-1}$.

The DOC concentrations in the Loire River were only available during the 1992-2012 period.

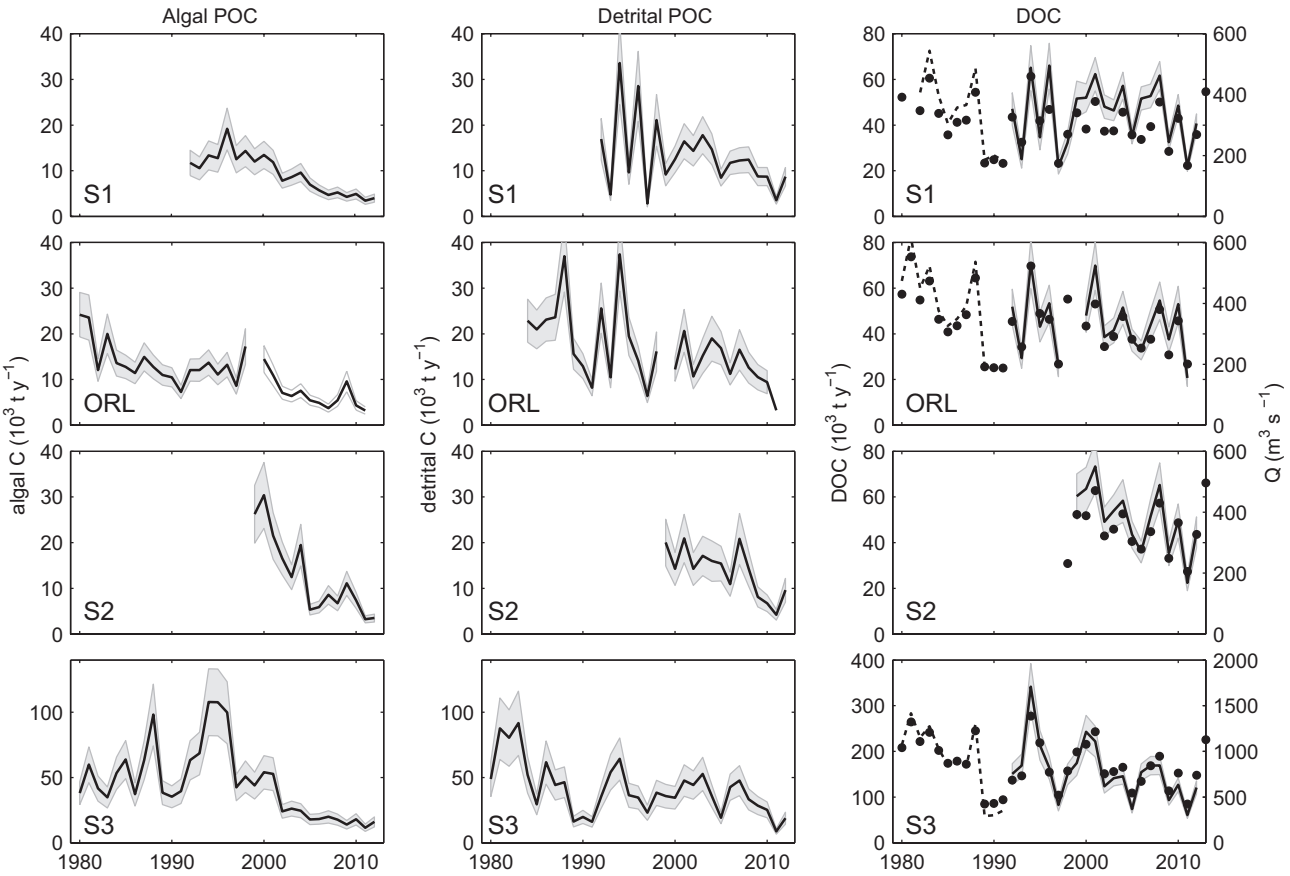


Fig. IV. 8. Reconstituted algal and detrital POC loads and computed DOC loads highlighting in grey the uncertainties due to a varying sampling frequency at stations S1, ORL, S2 and S3 since 1980. Black dots represent the mean annual water discharge and dotted lines are the reconstituted DOC fluxes from the regression between DOC and Q (see Tab. III.4).

Tab. IV. 4. Correlation coefficients (R) assessed from the correlation between cumulative discharge fluxes and TOC, POC, DOC, algal POC and detrital POC annual loads during the period 1980-2012. Numbers of couples (n) used for each correlation are specified in brackets.

	R (n)			
	S1	ORL	S2	S3
TOC = f(Q)	0.87 (21)	0.94 (18)	0.89 (14)	0.93 (21)
POC = f(Q)	0.67 (21)	0.77 (27)	0.68 (15)	0.77 (33)
DOC = f(Q)	0.92 (21)	0.97 (18)	0.98 (14)	0.97 (21)
Algal POC = f(Q)	0.38 (22)	0.64 (31)	0.57 (15)	0.51 (33)
Detrital POC = f(Q)	0.73 (21)	0.79 (27)	0.66 (15)	0.76 (33)

However DOC loads appeared very well correlated to water fluxes and thus could be reconstituted for the period 1980-1991 when discharge data was available. The DOC exports were characterized by significant variations, around 20-80 10^3 tC year^{-1} at stations S1, ORL and S2 and peaked in the early 1990s. The DOC loads at S3 decreased from 400 10^3 tC year^{-1} in 1994 down to ≈ 100 10^3 tC year^{-1} in 2010-2012.

As expected regarding the computed algal and detrital POC loads, the POC loads showed high variations since the 1980s, decreasing at station

3 from ≈ 120 10^3 tC $year^{-1}$ in 1980 down to ≈ 30 10^3 tC $year^{-1}$ in 2012, with a maximum reached in 1994 (180 10^3 tC $year^{-1}$). At station 3, algal POC constituted on average 70% of the total POC during the 1990s, contrasting with 50% of it (and under) since 2005. Thus, TOC exports reached 520 10^3 tC $year^{-1}$ at S3 in 1994 and declined to ≈ 150 10^3 tC $year^{-1}$ in the early 2010s.

The TOC loads variations were strongly correlated with water fluxes (Tab. IV.4). Nonetheless, most of this strong link was due to a close relationship between DOC loads and water fluxes, plus the fact that DOC loads were dominant (60% of TOC was composed by DOC in the 1990s, and this proportion even increased up to 75% this last decade; the water flux explained at least 75% of the DOC exports). Conversely, POC loads evolutions since 1980 were less explained by the water fluxes variations. This was mostly due to a poor relationship between algal POC loads and water fluxes suggesting that the important decline in the autochthonous contribution was only partly due to decreasing hydrological conditions but more likely to some external changes.

The calculated POC concentrations presented seasonality variations throughout the whole period (Fig. IV.9). The algal POC maximum was reached in the summer and highly decreased from ≈ 4 mgC L^{-1} in the 1990s down to ≈ 1.8 mgC L^{-1} the next decade and ≈ 1.2 mgC L^{-1} for both 2012 and 2013. Conversely, detrital POC seasonality was inverted with a minimum occurring in the summer and the averaged concentration remained at the same level from 1980 onwards (0.5 mgC L^{-1} in summer and ≈ 2 mgC L^{-1} in winter). Dissolved organic carbon concentration seemed to be characterized by a seasonal variation as well with a minimum occurring in summer but its cycle was less significant. As a combination of opposed seasonal patterns, the total organic carbon concentration seasonality was unclear.

Total suspended solid concentration did not present any significant seasonal variations, and seemed to have reduced from 1980 onwards mainly because of decreasing autochthonous suspended solids (SSautoch) in summer (Fig. IV.9). A large amount of TSS in summer was autochthonous in the 1980s and 1990s and represented up to 30 mg L^{-1} at S2 when phytoplanktonic blooms were very high (chlorophyll-a over 200 µg L^{-1}). From 2000 onwards, SSautoch greatly decreased and now remains under 10 mg L^{-1}.

IV.4. Discussion

IV.4.1. TOC evolution in a river mitigating from eutrophication

The decrease in algal POC loads since 1980 was obviously linked to the important decrease of

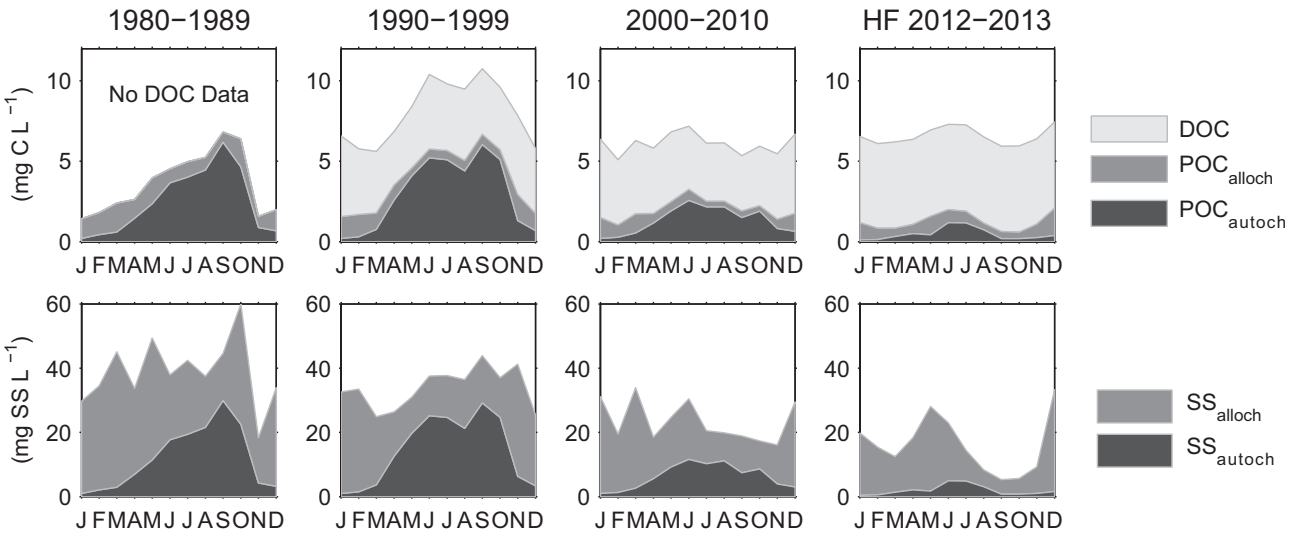


Fig. IV. 9. Seasonal evolution from 1980 onwards at station 2 of the TOC composition (DOC, detrital and algal POC) and the TSS composition (allochthonous and autochthonous TSS). Panels on the right (2012-2013) were computed from the high-frequency datasets.

phytoplankton developments from the early 1990s onwards when improvements in waste water treatment processes all over the Loire Basin limited the orthophosphate availability and consequently limited phytoplankton developments (Oudin et al. 2009; Floury et al. 2012; Minaudo et al. 2015). The Middle and Lower Loire Reaches were the most subjected to this regional change. On average, orthophosphate concentrations were divided by 3 between 1980 and 2012 and chlorophyll-a concentration by 2.5. Thus, our study suggests that controlling P also contributed to reduce POC fluxes entering into the estuary. It should also be mentioned that this control on P inputs was concomitant with the invasion of *Corbicula* bivalves (Brancotte and Vincent 2002). A lack of data and studies about these invasive clams in the Loire System avoid us to fully assess its impact. However, one single clam body is able to filter up to ≈ 700 mL h^{-1} (Vohmann et al. 2009), and some recent surveys (M. Bacchi personal comment, data not published yet) estimated high densities around 100 adults clams m^{-2} along the Middle and Lower Loire river course. Given a such density, this grazer may have a significant role on the Loire phytoplankton sharp decrease, like previously observed in some other European rivers (Hardenbicker et al. 2014; Pigneur et al. 2014).

Most of the POC was autochthonous during the worse stage of eutrophication (70%), and most of it was labile (Etcheber et al. 2007). Such variations in particulate matter entering the estuary probably positively impacted the estuarine and coastal zones. Considering less labile C entering the estuary, one should expect less oxygen depletion within the turbidity maxima zone, and less CO2 released into the atmosphere. Ad-

ditionally, autochthonous suspended matter greatly decreased in summer. This autochthonous suspended matter is composed by both the phytoplankton itself and precipitated calcite when conditions allowed its formation. In fact, high photosynthesis rates increase the pH value and may result in dissolved calcium losses by authigenic calcite formation. In the Loire River, pH values over 9 were frequently recorded in the summer during the period 1990-2000 (Minaudo et al. 2015) suggesting that authigenic calcite may have contributed significantly to the summer TSS concentration. This observation was described in several other studies in the Loire River such as Grosbois et al. (2001, 2012) and Meybeck (2005). Indeed, Grosbois et al. (2001) estimated that precipitated calcite represented 25% of the TSS load in 1995-1997. Because of lower photosynthesis activity and thus lower pH in summertime since 2000 (Minaudo et al. 2015), calcite precipitation is less likely to be significant at the present time. Therefore, not only POC declined with eutrophication mitigation, but also summer TSS concentrations.

We should not expect significant modifications in the current organic carbon exports of the Loire River. Eutrophication declined considerably and autochthonous POC already constitutes a very little part of the total organic load. If the abundance of the invader *Corbicula* in the Loire River is confirmed, we should take into account organic carbon losses from the water to the benthic compartment and expect important releases during periods with high mortality rate. Besides, it seems reasonable to think that the decline of phytoplankton in the Loire River allowed more the development of macrophytes species: the water column being more transparent, the light would better penetrate to the river bed, enabling the growth of macrophytes. Additionally, aquatic fixed vegetation are able to extract nutrients contained in the upper sediment layer and can potentially keep growing even if phytoplankton already reached its P limitation (Carignan and Kalff 1980; Hood 2012). We unfortunately lack data and studies about macrophytes evolutions in the Loire River but one can hypothesizes that it may represent a significant storage of organic C as long as it is attached to the river bed and probably constitutes a source of autochthonous POC when plants are torn out and decay.

The rivers where eutrophication metrics are still increasing should keep recording a rising trend of POC (Verity 2002). Indeed, models predicted increasing temperature and lower discharge in summer (Moatar and Gailhard 2006; Whitehead et al. 2009; Bustillo et al. 2014) potentially inten-

sifying the risk of eutrophication in shallow rivers (Arheimer et al. 2005; Barlocher et al. 2008; Istvánovics et al. 2014). Still, the current limitation for phytoplankton developments in the Loire River remains the phosphorus availability (Minaudo et al. 2015). The autochthonous contribution to the POC exports should then remain around 15 10^3 tC $year^{-1}$, leaving an annual total POC export around 50 10^3 tC $year^{-1}$ (≈ 0.5 tC km^{-2} $year^{-1}$).

IV.4.2. The interest of high-frequency surveys over an extended river course

The use of high-frequency data allowed evidencing some strong relationships between the key variables and thus enabled the reconstitution of POC series with satisfying results. The organic carbon fluxes could be very accurately estimated and allowed the validation of this reconstitution. Additionally, this study permitted to quantify the uncertainties of low-frequency sampling load calculations. Moreover, this high-frequency survey allowed an accurate description of the dynamic of the different form of organic carbon. The results clearly highlighted how much TOC was composed differently depending on the type of event. The control of this composition was largely dominated by hydrology as DOC was well related to discharge and composed most of the TOC. Nevertheless, autochthonous origins controlled by biological factors are not to be ignored, especially in summer: during summer blooms (B1 and B2 events), algal POC contributed up to 80% of POC concentrations, which represented 15% of the total organic carbon. This proportion could be even more significant especially in eutrophic conditions. In the Loire during the 1990s when eutrophication was severe, POC could represent almost 40% of the total organic carbon (Fig. IV.8 and 9). However, the biological control only lasts as long as hydrological conditions remain stable. Discharge variations are impacting turbidity, water residence time, and irradiance fluctuations. These parameters are key factors as they are conditioning, limiting and selecting successful phytoplankton species in rivers (Reynolds and Descy 1996; Istvánovics and Honti 2012b). Thus, one can consider that the biological control on the composition of TOC depends on hydrological conditions as long as nutrient supplies are not exhausted. In this way, hydrology is ruling the repartition of TOC by determining good or bad conditions for algae growth.

The results also indicated how much the organic carbon dynamic and composition differ widely from one station to another. For instance, a large quantity of autochthonous POC was formed within the Middle Loire "corridor" (from S1 to S2). Thus, the POC reconstitution method could be tested on 2 different dynamics, S1 beeing de-

trital-like and S2 and S3 a combination of detrital and autochthonous origins. The results appeared correct in every case, confirming the consistency of the method used to reconstitute POC.

IV.5. Conclusion

The different forms of POC could be reconstituted with some reasonable uncertainties which valued the regular monthly survey carried out by the national water authorities. These results highlighted the large anthropogenic impact on the fluvial organic carbon composition and fluxes. In particular, controlling phosphorus inputs strongly reduced the exports of autochthonous POC into the estuarine zone. This autochthonous contribution now represents a small part of the total export, even if algal POC can still be significant in summer.

Such simple methods to estimate detrital and algal POC provided satisfying results for the long-term reconstitution based on low-frequency data sets although it still has to be tested on some other lowland rivers. Indeed, most of the uncertainty originated from the sampling frequency and, in the Loire River, temporal variability is lesser compared to some other rivers. A more dynamic system may necessitate high-frequency surveys to allow reasonably the POC reconstitution. This could change the sampling and analytical procedure that researchers may have: after surveying POC concentration every three days for two years, do we still need to analyse it so frequently if we are able to predict it satisfactorily with TSS and pigments only? Slaets et al. (2014) developed a method to continuously monitor particulate organic carbon with a single turbidity sensor in headwaters catchments. Can we imagine that the combination of a turbidity sensor with a chlorophyll sensor would allow continuous POC measurements in rivers with significant autochthonous production?

Acknowledgements

Data used in this study was funded by the French electricity company "Electricité de France", "l'Etablissement Public Loire", FEDER European funds and by the Loire River Basin Agency (AELB). This study would not have been possible without the great efforts made by the different persons who sampled the Loire every day (Yannick Bennet, André Dubois, Hervé Couet, Laurence Lanctin, Didier Louvel), and those who made the countless analysis (Laureline Gorse, Eric Imbert, Andras Abonyi, Anne-Marie Lançon and Maria Leitao).

Chapitre V – Fonctionnement biogéochimique actuel de la Loire à échelle journalière

Les principaux facteurs de contrôle des blooms algaux dans les rivières eutrophes sont la disponibilité en nutriments, et les conditions physiques, comme par exemple le temps de parcours ou la turbidité. Dans le cas où la disponibilité en nutriments est un facteur limitant du développement des espèces phytoplanctoniques, le contrôle est délicat à mettre en évidence puisque les variations hydrologiques conditionnent un environnement propice au phytoplancton et font aussi varier les apports en nutriments. Au cours des deux dernières décennies, le caractère P-limitant de l'activité phytoplanctonique de la Loire s'est fortement accentué, expliquant la forte baisse du niveau des efflorescences (Chapitre 3). Dans le présent chapitre, les processus de contrôle de la dynamique du phytoplancton sont mis en évidence à l'échelle journalière, soit par la disponibilité en phosphore, soit par les conditions hydrologiques. L'objet de ce travail est ainsi de caractériser le fonctionnement biogéochimique actuel de la Loire.

Les résultats du suivi à échelle journalière d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques et biogéochimiques à trois stations de la Loire Moyenne et Aval acquis au cours de trois cycles hydrologiques complets (Nov. 2011 – Nov. 2014) permettent de déchiffrer finement les processus biogéochimiques à l'œuvre. L'étude est menée avec un focus sur les variations des différents paramètres dans le corridor de la Loire Moyenne entre les stations de Saint Satur (S1) et de Cinq Mars la Pile (S2).

Le débit apparait comme étant le paramètre primaire de contrôle des blooms, de manière directe ou indirecte. En particulier, pour des valeurs de débit trop importantes, le temps de parcours de la masse d'eau est trop court pour le développement des espèces phytoplanctoniques. De plus, ces eaux sont chargées en MES qui obscurcissent la colonne d'eau et réduisent donc la photosynthèse du phytoplancton (Fig. V.i). Les fortes concentrations en MES surviennent surtout en période hivernale, et ces apports sont essentiellement d'origine détritique.

En revanche, les périodes d'étiage établissent des conditions propices au développement du phytoplancton, puisque la sédimentation des MES éclaircit la colonne d'eau et rend plus disponible l'énergie

lumineuse. L'élément limitant des blooms phytoplanctoniques devient alors la disponibilité en nutriments. Dans la Loire, l'élément nutritif limitant semble être le phosphore uniquement, puisque la concentration en nitrate semble peu impactée par les évolutions de la biomasse phytoplanctonique, et les variations de silice dissoute ne sont pas clairement corrélées aux périodes de développement des diatomées. Lorsque le phytoplancton se développe, les cycles journaliers d'oxygène dissous sont marqués, et une quantité significative de matière organique est produite (voir aussi le Chapitre 4). Les périodes de dominance par les diatomées semblent sujettes à la sédimentation puisque la biomasse de ces espèces diminue lors des périodes de débit particulièrement faible, au profit des algues vertes qui, au contraire, se développent sur ces mêmes périodes. Seule la taille particulièrement petite des espèces phytoplanctoniques identifiées permet d'émettre l'hypothèse que les plus grands individus sont absorbés par les corbicules, mais les données récoltées ici ne permettent pas de mettre clairement en évidence un possible broutage de la biomasse phytoplanctonique par les corbicules. Le croisement des données de concentration en pigments algaux et en orthophosphate avec les suivis horaires d'oxygène dissous permettent en revanche d'identifier des périodes marquées par une activité primaire non-phytoplanctonique significative, interprétée ici comme étant celle des macrophytes.

S'il y a bien deux modes de fonctionnement biogéochimique, un en période de hautes eaux et un en période d'étiage, il est possible que tous les processus à l'œuvre en période de basses eaux soient largement perturbés par des évènements hydrologiques d'été. De légères variations de débit, des « coups d'eau », peuvent en l'espace de quelques jours non seulement diluer la biomasse phytoplanctonique mais aussi augmenter le taux de mortalité et réduire considérablement les taux de croissance en remobilisant ou en apportant des MES détritiques. Lorsque cela survient, la composition de la biomasse est totalement perturbée et il faut attendre des conditions hydrologiques plus favorables pour observer de nouveau des concentrations en phytoplancton à des niveaux similaires à ceux observés auparavant. De plus, les apports de MES constituent en fait une recharge du système en phosphore qui sera en partie assimilable à l'issue des processus désorption depuis la phase particulaire vers la phase dissoute. Ce genre d'évènement hydrologique en période estivale a donc d'abord un impact négatif sur la biomasse phytoplanctonique, puis un impact positif en rechargeant le système en phosphore potentiellement assimilable.

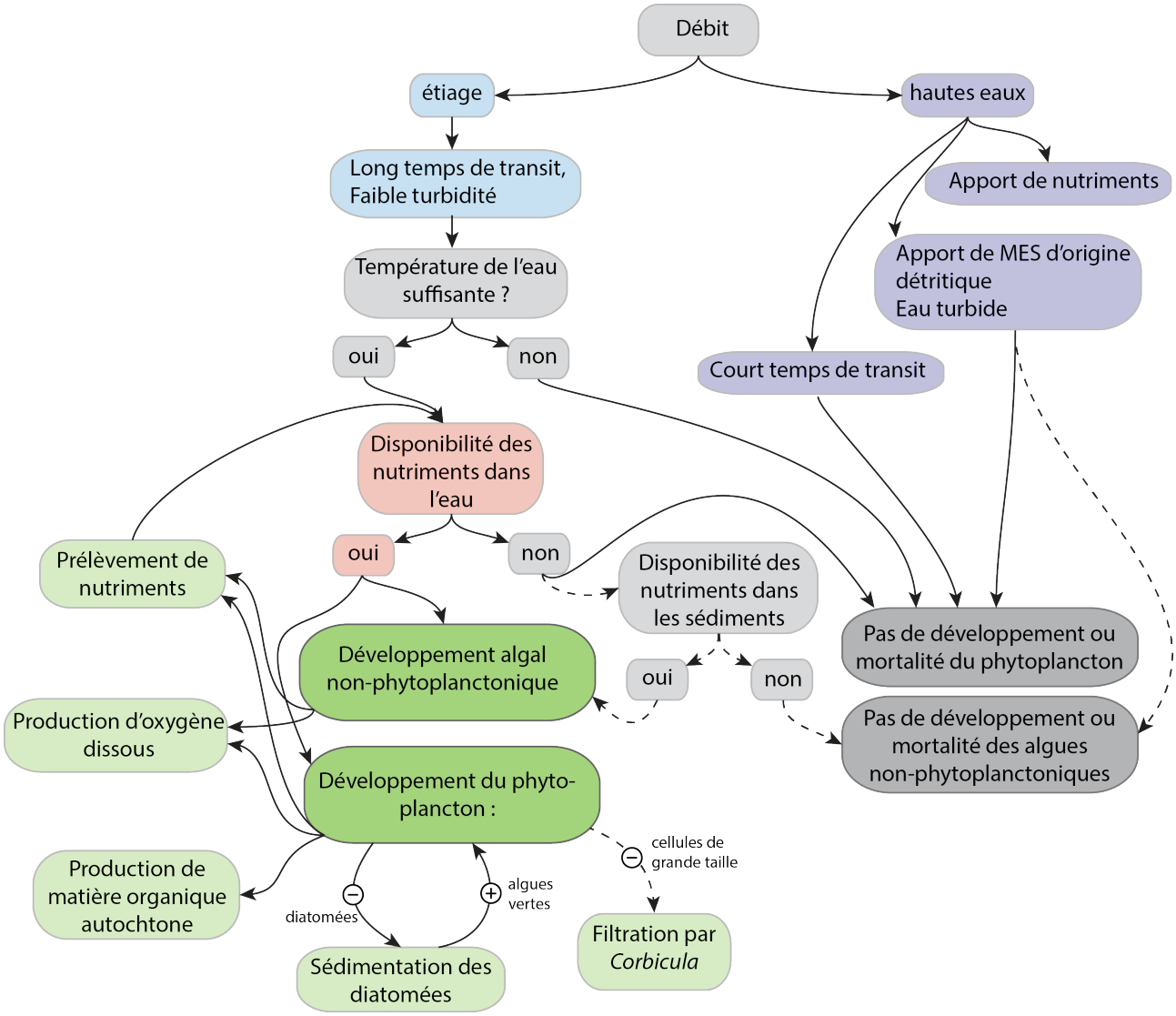


Fig. V. i. Schéma des processus biogéochimiques mis en évidence dans ce chapitre. Les flèches en pointillés concernent des hypothèses formulées non vérifiables avec le jeu de données acquis.

Mise en garde sur l'utilisation des concentrations en pigments chlorophylliens comme proxy de la biomasse phytoplanctonique

La concentration en pigments totaux est un indicateur du phytoplancton discutable. Déjà en 1957, les biologistes nous mettaient en garde sur l'utilisation des pigments photosynthétiques comme proxy de la biomasse phytoplanctonique (Lund and Talling 1957). La mesure de chlorophylle n'intègre pas seulement le phytoplancton mais aussi les cellules de plantes mortes et les excréments des herbivores. De plus, la quantité de pigments photosynthétiques présente des variations selon les conditions environnementales comme l'intensité et la composition spectrale de la lumière, ou bien la concentration en nutriments environnants. Enfin, au sein d'un même taxon, la quantité de pigments dans les cellules

est variable au cours de l'année, avec en général moins de chlorophylle dans les cellules en fin d'été. En effet, la correspondance entre les concentrations en phytoplancton issues des comptages et identifications des espèces lors du suivi 2011-2014 et les concentrations en pigments totaux à échelle journalière n'est pas claire (Fig. V.ii).

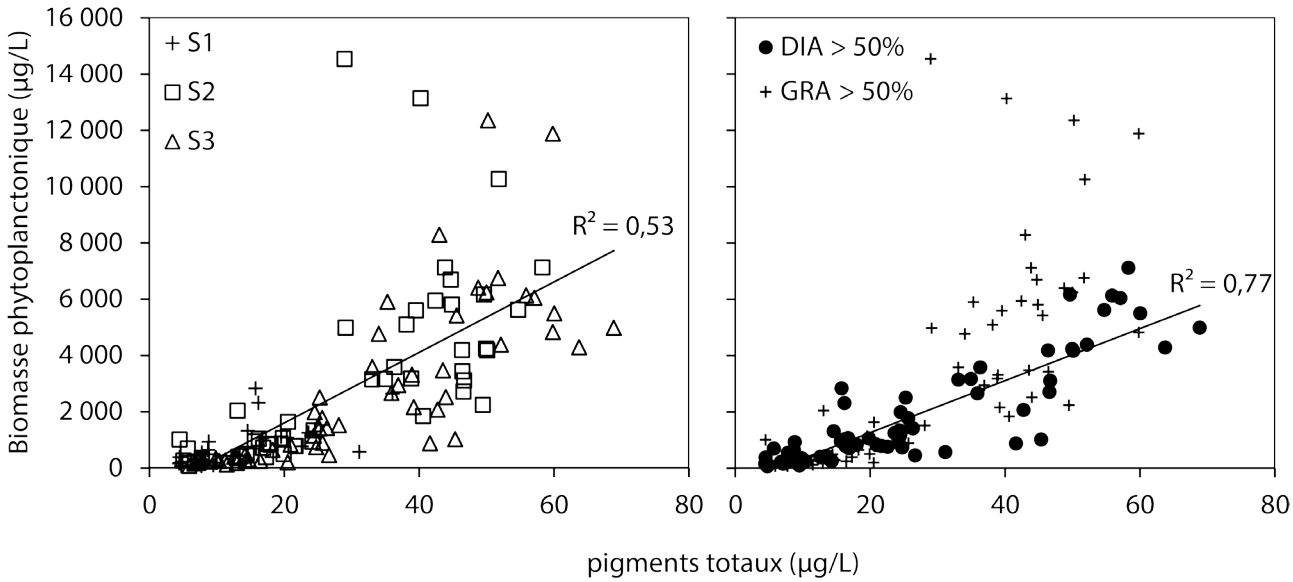
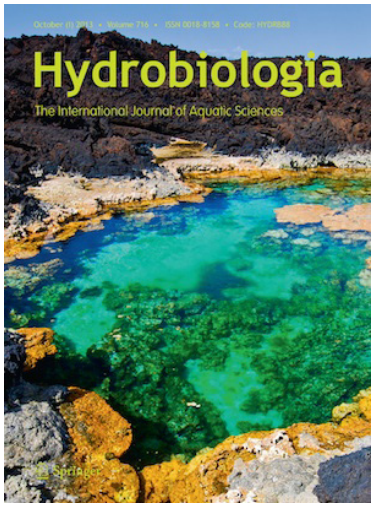


Fig. V. ii. Correspondance entre biomasse phytoplanctonique et concentration en pigments totaux issue du suivi à haute fréquence temporelle 2011-2014. A gauche, relation linéaire sur toutes les valeurs, à droite, relation linéaire sur les valeurs pour lesquelles les diatomées (DIA) dominent.

La relation phytoplancton – pigments est nettement améliorée lorsque les diatomées dominent. Au contraire le nuage de points est plus dispersé et la relation est moins bonne lorsque les algues vertes (GRA) sont majoritaires. Pour une même biomasse, l'extraction de pigments chlorophylliens est donc différente en fonction du taxon dominant de l'échantillon.

Bien qu'utilisée dans la plupart des études sur l'eutrophisation, la concentration en pigments chlorophylliens doit donc être considérée avec prudence.



Daily scale interactions between phytoplankton development, biogeochemical processes and hydrological events in a P-limited eutrophic lowland river

Submitted to Hydrobiologia, on August 28th 2015.

C. Minaudo[1], N. Gassama[1], F. Moatar[1], M. Leitao[2], A. Coynel[3]

1. University of Tours, E.A. 6293 GéHCO, France

2. Bi-Eau consultancy, Angers, France

3. University of Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, France

Abstract

This paper deciphers the interactions between phytoplankton development, biogeochemical processes and hydrological events in a eutrophic river. This was based on an original survey of biogeochemical variables and phytoplankton carried out in the Loire River at a 3-day sampling frequency for the 2012-2014 period. The phytoplankton developments in summer depleted the bioavailable phosphorus, produced significant amount of autochthonous particulate organic carbon and greatly increased the daily variations of dissolved oxygen, but played a minor role on nitrate and silicate concentrations. The main determining factor of the phytoplankton dynamics and composition was the hydrological variations in spite of the depletion of available phosphorus during blooms. In particular, even some minor river flow variations in summer played two roles, first disturbing the phytoplankton by diluting the biomass and remobilizing suspended sediments, but also indirectly supplying the system with more available phosphorus immediately used by the phytoplankton biomass. Additionally, the use of a fine temporal scale allowed to identify non-phytoplanktonic activity interpreted as the macrophyte significance in the Loire River. This study also mentions the arguable relationship between chlorophyll pigments and phytoplankton, questioning the common use of photosynthetic pigment concentration as a proxy for phytoplankton abundance.

V.1. Introduction

In eutrophic rivers, extreme phytoplankton events control the biogeochemical equilibria recorded in summer time. Variations of nutrient concentrations are increased, the daily amplitude of dissolved oxygen concentrations and pH fluctuate more widely in summer than during the rest of the year because of photosynthesis, and autochthonous organic matter can be significantly produced (Smith, 2003; Hilton et al., 2006). In the most eutrophic rivers, the high quantity of organic matter is finally degraded in the estuarine zone, causing water anoxia and releasing significant quantity of CO2 into the atmosphere (Frankignoulle et al., 1996; Wang & Cai, 2004; Amann et al., 2012).

Numerous factors control phytoplankton abundance and composition in rivers such as water travel time (i.e. river flow velocity), turbulence, penetration of solar radiation into the water column (linked to turbidity and river depth), water temperature, nutrient availability (direct or via organic matter degradation), competition for nutrients (with benthic algae and macrophytes) and grazing by zooplankton (Reynolds et al., 1994; Reynolds & Descy, 1996; Hein et al., 1999). Previous studies often tried to assess which parameter is the main controlling variable, focusing on one side on physical conditions, and on the other side on nutrient availability. For instance, it has been shown that travel time can play a more important role than nutrients availability, and an increased turbidity during hydrological events limits the phytoplankton growth (Istvánovics et al., 2009). Other studies found negative correlations of phytoplankton biomass with water travel time, or no relationship spatially and temporally (Lucas et al. 2009 and references therein). In some temperate rivers, the phytoplankton concentrations can be predicted based only on phosphorus concentration variations (Basu & Pick, 1996), contrasting with some recent studies that showed that invasive benthic feeders *Corbicula* clams can also partly control the phytoplankton abundance (Pigneur et al., 2014). In P-limited rivers, it is unclear which factor between discharge and phosphorus availability is the main variable because discharge controls nutrient inputs and also settles good or bad physical conditions for phytoplankton development.

The Middle and Lower Loire River in France is an interesting case with a high eutrophication potential, combining most of the conditions favoring phytoplankton growth: low water level in summer (≈1m) and a river morphology with multiple channels and numerous islands slowing down flow velocity which increases the water

travel time (Latapie et al., 2014). Many efforts have been conducted since 1991 to limit anthropogenic phosphorus direct inputs in the hydrosystem to counteract eutrophication which was reaching some extreme levels with chlorophyll-a concentration often over 250 µg L^{-1} in the 1980s. Phosphorus concentrations were divided by three and the system seems now highly P-limited according to several studies (Oudin et al., 2009; Floury et al., 2012; Minaudo et al., 2015a).Thus, the Loire River appears to be a good case study for deciphering the different processes that are controlling phytoplankton development and modifying the biogeochemical conditions along a P-limited eutrophic river.

To our knowledge, very few studies are based on a high temporal monitoring covering several hydrologic cycles with at the same time the measure of the main water quality variables such as nutrient concentrations (C, N, P, Si), phytoplankton pigment (chlorophyll-a and pheopigment), physic-chemical parameters (total suspended solids, dissolved oxygen, water temperature) and counting and determination of phytoplankton composition. Such a survey was conducted with a 3-day sampling frequency for most of these parameters at three stations in the most eutrophic sectors of the Loire and over an extended river length (≈ 400 km) during the November 2011 - October 2014 period. Based on the results of this original biogeochemical survey, the present paper aims at exploring the biogeochemical processes currently occurring along the Middle and Lower Loire River in relation with phytoplankton activity. It focuses on the hydrological control of the phytoplankton development and assemblage and on the biogeochemical response of the system when mass phytoplankton blooms occurs. Additionally, the importance of the competition between phytoplankton and macrophytes for nutrients is questioned.

V.2. Method

V.2.1. Study area and stations location

The geographical and physical characteristics of the Loire River basin are described in Minaudo et al. (2015a and b).Three stations were selected in the Middle and Lower Loire River. Station 1 is located at Saint-Satur (S1), in the upper part of the Middle Loire catchment (Fig. V.1), and receives 33% of the total basin contribution (36000 km², inter-annual discharge average $\overline{Q}$ = 300 m3 s^{-1}). Station 2 (S2) is located at Cinq-Mars-La-Pile and corresponds to the outlet of the Middle Loire Corridor: over 272 km between S1 and S2, the Loire River receives no significant tributaries but some groundwater inputs from the Beauce aquifers under high agricultural pressure

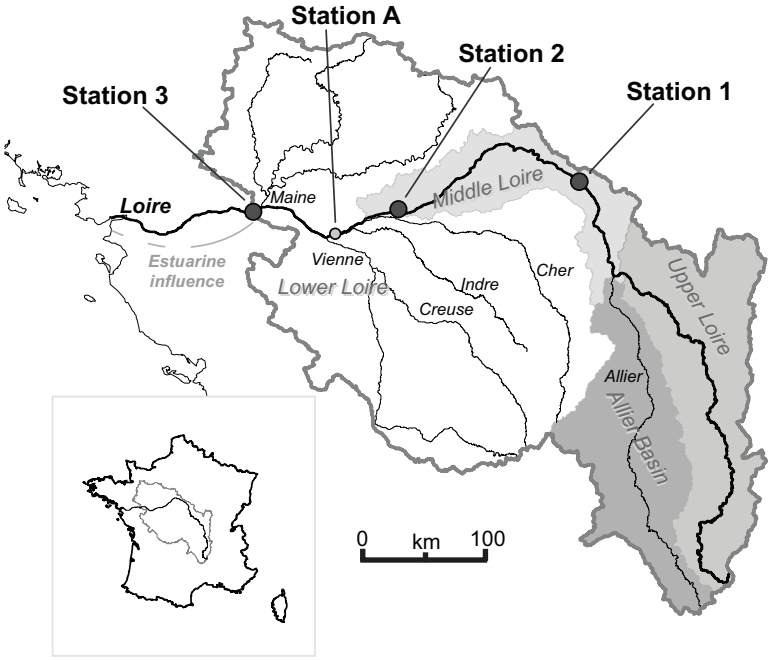


Fig. V. 1. Fig. 1 Loire River basin. Stations 1 to 3: daily water sampling for the period Nov. 2011-Oct. 2014. Stations A: Dissolved O2 and water temperature continuously recorded upstream the nuclear power plant water intake

(Schnebelen et al., 2002). Station 2 receives 40% of the total basin contribution (43600 km², $\overline{Q}$ = 355 m3 s^{-1}). Station 3 (S3) at Montjean is located downstream of the confluence with the Maine tributary and at the upstream limit of the dynamic tide. The distance between S2 and S3 is 120 km. This site is considered to be the outlet of the Loire (110 000 km², $\overline{Q}$ = 825 m3 s^{-1}), and the entry point to the estuary. The intermediate catchment between stations S2 and S3 represents 60% of the total Loire Basin as many of the major tributaries meet the Loire River in its lower section (Cher, Indre, Vienne and Maine Rivers).

V.2.2. Daily discharge data

Daily river discharge (Q) time series at gauging stations located at S1, S2 and S3 were downloaded from the national water monitoring database (http://www.hydro.eaufrance.fr/) and were available for the whole period of study.

V.2.3. Sampling and analytical procedure

Samples were collected everyday using the same procedure at each station. Water was sampled from a bridge in the main river channel. Total suspended solid concentrations (TSS) were measured every day. The following parameters were analysed on a 3-day frequency basis: dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC), total and dissolved inorganic phosphorus (TP and PO4), total nitrogen (TN), total dissolved nitrogen (TDN) and dissolved inorganic nitrogen (NO3), dissolved silica (DSi),

chlorophyll-a and pheopigment concentrations. Filtrations were immediately made on-site with 0.45 µm cellulose acetate membrane filters for chemical parameters and with 0.70 µm glass filter (Whatman GFF) previously burned at 500°C during 6 hours for chlorophyll-a and pheopigment. Total suspended solids concentrations where determined by filtration of a precise volume of each water sample through pre-weighed filters and by drying them at 105°C. After filtration, water samples and filters were stored at -80°C in polypropylene tubes after acidification of aliquots for NO3, PO4 and DOC analysis. Tubes and filters were thawed the day of the analysis. Dissolved organic carbon, TN and TDN concentrations were measured with a carbon and nitrogen analyzer (Shimadzu TOC-V CSH/CSN with TN unit). The NO3 concentration was determined by ionic chromatography. Phosphorus was measured by colorimetry after solid digestion (potassium-persulfate digestion) in the case of TP analysis. Dissolved silica was measured by colorimetry. For POC analyses, the filters were first treated with HCl 2N to remove carbonates, dried at 60°C for 24 hours and then measured with a C/S analyzer (LECO C-S 200). Chlorophyll-a and pheopigment were measured by fluorimetry at a wavelength > 665 nm after an excitation step between 340 and 550 nm. The separation of living phytoplankton biomass (characterized by chlorophyll *a*) and algal detritus (characterized by pheopigment) is depending on the protocol used. This paper considers the sum of chlorophyll-a and pheopigment, which increased the robustness of the data and corresponded better to the phytoplanktonic biomass as an active biomass and an organic detritus (Dessery et al., 1984; Meybeck et al., 1988). Thus, further designation of "total pigment" corresponds to the sum chlorophyll-a + pheopigment.

Phytoplankton samples were fixed in-situ with formaline solution, and a selection of them were analysed. This selection was decided afterwards according to the chlorophyll-a analysis. A total of 133 samples were analyzed for phytoplankton counting and species determination, 33 at S1, 48 at S2 and 52 at S3. Phytoplankton species were identified and counted using Utermöhl (1958) method. The phytoplankton concentration was first expressed in mg L^{-1} using specific biovolumes obtained by geometrical approximation for each identified species according to Lund and Talling (1957) and Rott (1981), and then converted to mgC L^{-1} following Eppley et al. (1970).

V.2.4. Hourly dissolved O2 and water temperature

Dissolved oxygen concentration (expressed in mg L^{-1}) and water temperature were continuously

monitored at station A (Fig. V.1) upstream the nuclear power plant water intake. These two parameters were recorded hourly during the entire period of study (15th November 2011 – 31st October 2014) (EDF database). The daily average daily water temperature calculated on the hourly data since 2004 was also used to compare the 3-year long survey to the last decade average.

V.2.5. Selection of specific hydrological and biological events

In order to decipher the processes occurring during some contrasted periods, "hydrological" events and "biological" events were determined according to datasets. Hydrological events (called H event) are characterized by important discharge variations recorded in winter during low algal activity. Biological events (called B event) correspond to mass phytoplankton activity periods. Both types of events purposely did not overlap to make possible the comparison in-between. Thus, only minor discharge variations occurred during the so-called B events.

V.2.6. Fluxes calculation

Fluxes were calculated based on the discharge-weighted method and expressed for each H or B events as averages in tones per day (t d^{-1}).

V.3. Results

V.3.1. River discharge and temperature

The hydrological conditions were characterized by very contrasted variations, with discharge ranging from 50 to 1900 m3 s^{-1} at S1 and S2 and 135-3580 m3 s^{-1} at S3 (Tab. V.1 and Fig. V.2). The water flow variations occurred chronologically with the following events:

- A moderate winter flood in 2012 (Q maxima reached 1260, 1320 and 2500 m3 s^{-1} at S1, S2 and S3 respectively in January) constituting the H1 event.
- A significant spring event in 2012 composed by two peaks, the first being the highest at S3 for this period (2000 m3 s^{-1}) and the second being the highest at S1 and S2 (1280 and 955 m3 s^{-1}). In spite of this late event, discharge reached low values in summer 2012 (Q min was 60, 70 and 135 m3 s^{-1} at S1, S2 and S3 respectively) lasting until December at both S1 and S2 but did not last very long at S3 with discharge rapidly increasing in autumn.
- A long period of high discharge levels which extended from December 2012 to June 2013. Discharge peaked twice over 2800 m3 s^{-1} at S3 (event H2), the second peak (3510 m3 s^{-1}) constituting two 2-year return period events. In May 2013, Q peaked twice over

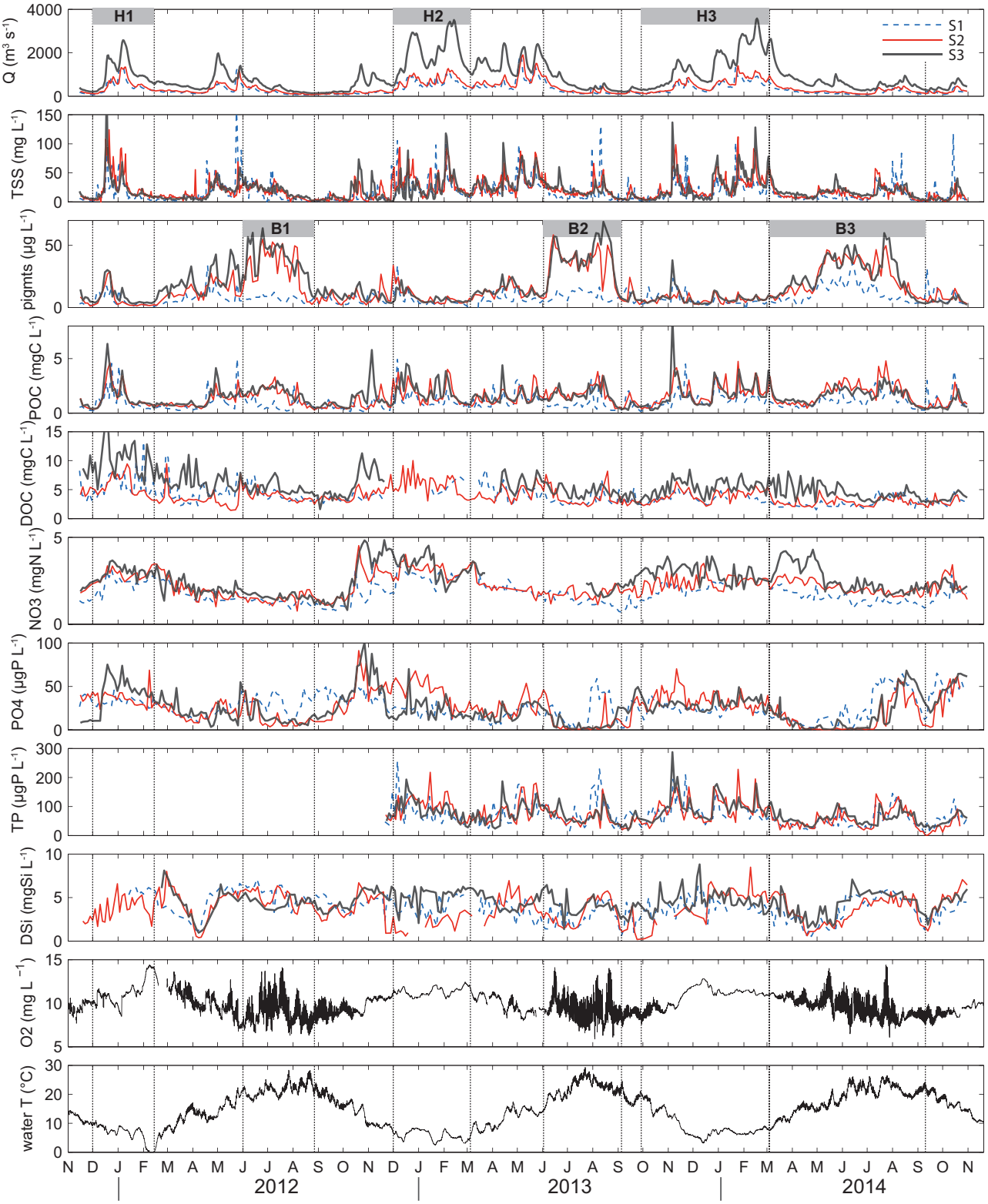


Fig. V. 2. Survey results overview, at stations 1, 2, 3 and dissolved oxygen and water temperature at station A (nuclear power plant hourly records) between November 2011 and October 2014

Tab. V. 1. Dataset overview over the period of study (15th Nov. 2011 to 31st Oct. 2014). Minimum, mean, and maximum of discharge (*Q*), suspended solids (*SS*), Chlorophyll-*a* (*Chl-a*), pheopigment (*Pheo*), *POC* expressed in percentage in the suspended solids (*POC%*) or in mg L^{-1} (*POC)*, *DOC*, nitrogen species (*TN, NO3, DON*), phosphorus (*TP, PO4*), silicate (*DSi*), and phytoplankton biomass grouped by chlorophytes (*Green*), diatoms (*Diatom*), cyanophytes (*Cyanos*) and others (*Others*)

		min			Mean			MAX		
variable	unit	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Q	m3 s^{-1}	57	73	135	348	421	1009	1900	1900	3580
TSS	mg L^{-1}	0.2	0.6	0.4	17	21	22	131	112	137
Chl-a	µg L^{-1}	0.5	0.4	0.8	5	11	13	31	52	54
Pheo	µg L^{-1}	0.4	0.4	1.1	3	4	5	22	18	22
POC%	%TSS	3.5	0.3	3.8	7.1	8.5	8.0	21.6	22.4	18.0
POC	mg L^{-1}	0.1	0.3	0.3	1.0	1.5	1.6	5.0	4.8	8.8
DOC	mg L^{-1}	1.5	1.4	1.6	3.8	3.9	5.6	13.2	10.0	18.0
TN	mgN L^{-1}	1.1	1.2	1.6	2.2	2.6	3.3	4.0	5.4	5.3
NO3	mgN L^{-1}	0.7	0.8	0.8	1.7	2.2	2.6	3.5	4.5	4.8
DON	mgN L^{-1}	0	0	0	0.3	0.4	0.8	1.4	1.5	2.9
TP	µgP L^{-1}	8.1	0.5	18.3	69.4	72.7	74.6	255	227	287
PO4	µgP L^{-1}	1.0	0.0	0.4	26.6	24.9	24.8	65.2	91.2	100.3
DSi	mgSi L^{-1}	0.5	0.2	1.0	3.9	3.8	4.4	7.1	8.5	8.8
Green	µgC L^{-1}	2	8	6	46	346	228	329	2039	1517
Diatom	µgC L^{-1}	4	8	5	56	203	155	228	1178	982
Cyanos	µgC L^{-1}	0	0	0	1	9	6	12	140	92
Others	µgC L^{-1}	0	0	0	1	2	3	10	31	22

1400 m3 s^{-1}at S1 and S2 and over 2200 m3 s^{-1}at S3 which was unusually high for this time of year (5-year return period event). This spring flood maintained relatively high hydrological conditions throughout spring and summer (Q min was 85, 110 and 205 m3 s^{-1}).

- A period of winter high flows which started in November 2014 and lasted till March 2014 (event H3).The discharge maxima occurred in January at S1 and S2 (1350, 1390 m3 s^{-1}) and a few days later at S3 in February (3580 m3 s^{-1}, 2-year return period).
- A summer period relatively low and stable at S1 and S2 (Q min was respectively 65 and 90 m3 s^{-1}) followed by a succession of minor events in August and September 2014 (Q ranged between 100 and 450 m3 s^{-1}). At S3 in the downstream catchment, a succession of minor events maintained summer discharge over 260 m3 s^{-1} at S3 throughout the whole 2014 summer.

The variations were extremely similar at S1 and S2. Most of the variations at S2 were preserved as far as S3. However, several events clearly only originated from the Lower Loire catchment in autumn 2012 or in June 2014. Thus, three hydrological events were determined for the whole period.

The water temperature at station A varied between 0 (cold wave in February 2012) and 29°C in summer (July 2013). Compared to the daily average evolution since 2004, the water temperature was especially low during spring 2013 and increased within a few days from 13 to 20°C as soon as the river discharge decreased (Fig. V.3). Mostly stable within a day in winter, the daily variations reached 2-3 degrees in the warmest days.

V.3.2. Total suspended solids

Total suspended solids concentration (TSS) ranged between 0.2 and 137 mg L^{-1}, typical of a lowland river basin with limited erosion (Gay et al., 2014). TSS appeared significantly correlated with discharge (R correlation coefficients ≈ 0.70 at the three stations). Most of the time TSS was synchronous with discharge but occasionally reached its maximum one day before the river discharge peak (Fig. V.2), producing clockwise cycles in a TSS=f(Q) diagram. Although TSS was generally higher in winter due to some major discharge events, it could reach relatively high values in summer during minor storm events (e.g. 130 mg L^{-1} at S1 in August 2013, 120 mg L^{-1} at S1 in October 2014). Most of the time, TSS concentration was slightly increasing upstream to downstream (Tab. V.1), but a few peaks were maximum at S1 and decreased as it propagated downstream. This happened particularly in summertime. The temporal variability appeared also significant: 50% of the TSS flux occurred in 10% of the time (Minaudo et al. submitted).

V.3.3. Total pigment, phytoplankton and dissolved oxygen

Total pigment concentration as an indicator of the phytoplankton biomass showed three periods of blooms for each summer. Total pigment reached approximately the same maximum each year around 60 µg L^{-1} at S2 and S3 (Fig. V.2) but remained low at S1 except in 2014 (peak at 35 µg L^{-1}). In summer, total pigment variations seemed particularly sensitive to the river discharge: pigment concentrations increased as discharge decreased and vice versa. However, total pigment interestingly followed discharge variations in wintertime (e.g. December 2011, November 2013) but the corresponding pigment concentrations were limited for this type of event (< 30 µg L^{-1}). The phytoplankton development seemed significant in 2012 from mid-February to late-August but the time series fluctuated largely. For instance at S3 in June 2012, concentrations dropped in three days only from 60 to 20 µg L^{-1} concomitantly with a slight increase of discharge and peaked immediately three days later to 65 µg L^{-1}. The first biological event (event B1) covered the period June-August 2012, i.e. when discharge started to decrease until the end of the total pigment event.

The phytoplankton bloom in summer 2013 was clearly defined and stable between June 1st and September 1st (event B2) except a quick variation at S2 in August which occurred concomitantly with a peak of TSS at 130 mg L^{-1}. In 2014, total pigment started to increase in March and peaked at 50 and 60 µg L^{-1} by the end of July (event B3) at S2 and S3 respectively.

The Loire phytoplankton is characterized by its high diversity (Abonyi et al., 2012; Abonyi, 2014).

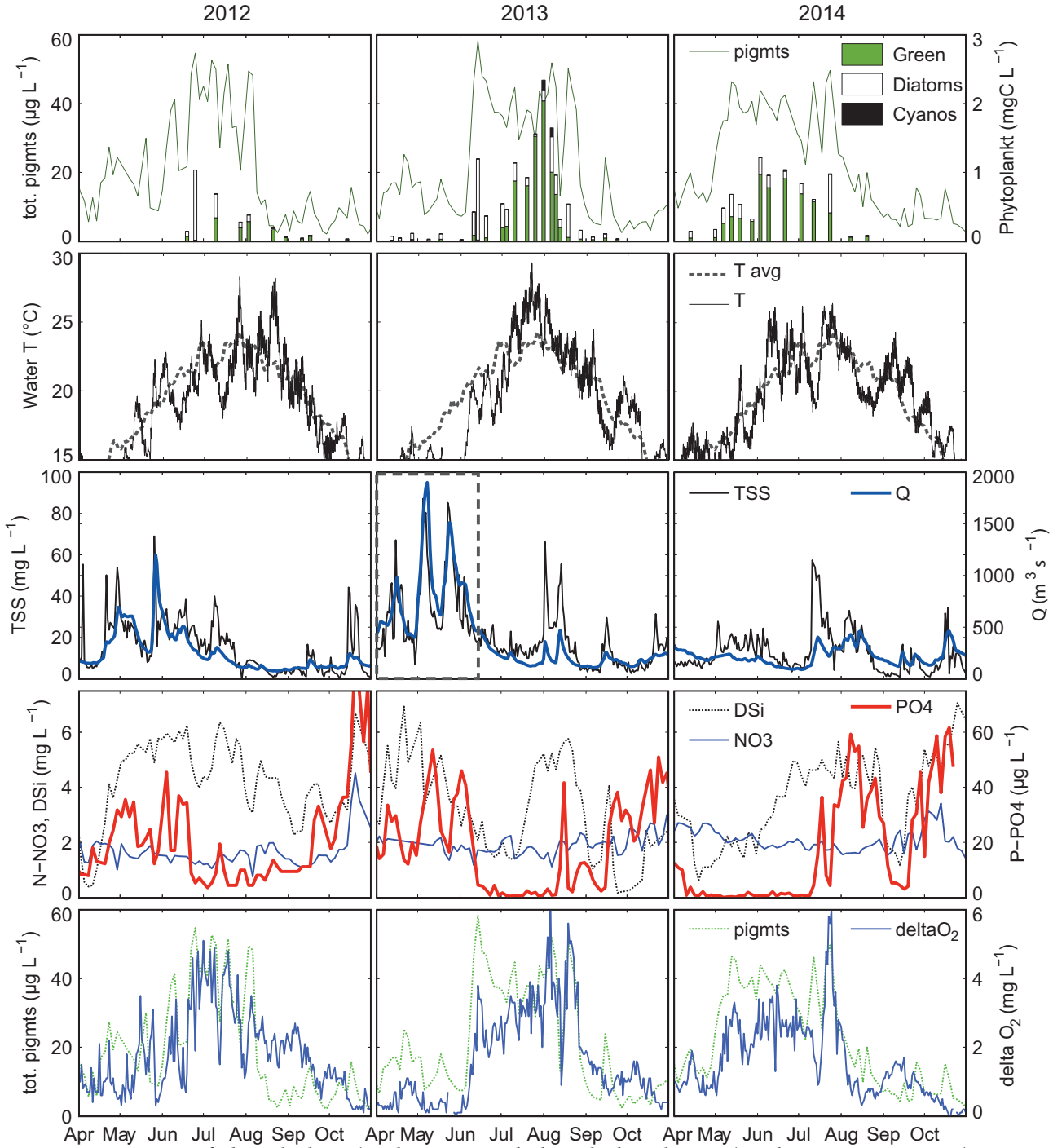


Fig. V. 3. Variations of phytoplankton (total pigment and phytoplankton biomass) and water temperature (10 years daily average T avg, and continuous records T), TSS, Q, DSi, NO3, PO4 and delta O2 at S2 during summers 2012, 2013 and 2014. Dash line rectangle in summer 2013 corresponds to the close-up figure 5

Up to 63 different species were found in one single sample, around 40/sample on average. Among the large variety of species, a few taxa dominated. In the chlorophytes group (green algae), the following taxa were often observed: *Scenedesmus*, *Chlamydomonas*, *Dictyosphaerium*, *Actinastrum hantzschii*, *Coelastrum microporum* (Tab. V.2). The most common taxon was Scenedesmus: it was among the top 5 dominating genera for at least 70% of the 133 samples. Very small centric unicelled diatoms (diameter = 4-5 µm) composed most of the diatoms group and Skeletonema potamos as well as Fragilaria were sometimes significant. The concentration of cyanobacteria was extremely low throughout the period of study, with a few observations of Merismopedia tenuissima and Merismopedia glauca. The other species could be neglected (Tab. V.1, Fig. V.3). Phytoplankton concentration always remained very low at S1 (<0.45 mgC L^{-1}) but reached higher abundances downstream: the maximum phytoplankton concentration (2.3 mgC L^{-1}) occurred at S2 during the summer bloom 2013. Almost 90% of it was composed by chlorophytes. Phytoplankton concentrations at S3 seemed lower compared to S2 but the assemblage appeared very

Tab. V. 2. Main phytoplankton taxa in the samples for each station. *n*: number of times the corresponding taxon was among the top 5 dominant species and *frequ* the associated frequence; *max*: maximum biomass measured (µgC L^{-1}). Example: *Fragilaria* was found at S3 9 times in the top 5 dominant species, i.e. it was in the top 5 for 17% of the samples, and the maximum biomass measured of it was 100 µgC L^{-1}.

		Station 1			Station 2			Station 3		
Taxa	**Group**	*n*	*frequ*	*max*	*n*	*frequ*	max	n	frequ	max
Actinastrum hantzschii	chlorophytes	-	-	-	-	-	-	6	12%	216
Chlamydomonas	chlorophytes	21	64%	158	24	50%	153	24	46%	691
Coelastrum microporum	chlorophytes	-	-	-	-	-	-	12	23%	578
Dictyosphaerium	chlorophytes	-	-	-	14	29%	291	7	13%	596
Dictyosphaerium subsolitarium	chlorophytes	-	-	-	5	10%	60	-	-	-
Scenedesmus gr. Acutodesmus	chlorophytes	8	24%	23	13	27%	195	9	17%	77
Scenedesmus gr. Armati	chlorophytes	11	33%	20	15	31%	167	23	44%	112
Scenedesmus gr. Desmodesmus	chlorophytes	23	70%	88	38	79%	528	40	77%	591
Scenedesmus gr. sensustricto	chlorophytes	-	-	-	5	10%	21	5	10%	66
Centrics (d = 4-5 µm)	diatoms	8	24%	152	17	35%	1056	10	19%	770
Centrics (d = 6-10 µm)	diatoms	14	24%	32	27	56%	361	33	63%	153
Centrics (d > 10 µm)	diatoms	5	15%	20	9	19%	80	9	17%	52
Diatoma vulgaris	diatoms	7	21%	44	6	13%	35	-	-	-
Fragilaria	diatoms	9	27%	18	-	-	-	9	17%	100
Melosira varians	diatoms	7	21%	155	-	-	-	-	-	-
Navicula	diatoms	5	15%	7	-	-	-	-	-	-
Nitzschia acicularis	diatoms	16	48%	92	17	35%	94	17	33%	76
Skeletonema potamos	diatoms	-	-	-	8	17%	259	17	33%	509

similar between S2 and S3. Diatoms systematically dominated the phytoplankton assemblage in spring and progressively declined while green algae started to grow. The end of the summer was either dominated by green algae (2012) or by diatoms (2013 and 2014). The 2012 bloom was the less concentrated but it is noteworthy that 10 samples were analyzed out of the 2012 campaign which started in April at S2 against 23 in 2013 covering the whole bloom event. Interestingly, the variations of phytoplankton did not match very well the pigment concentration, with for instance the maximum phytoplankton biomass of 2013 observed by the end of July whereas the highest pigment concentrations were measured mid-June.

The dissolved O2 concentration measured hourly at station A ranged between 6 and 14 mgO2 L^{-1} and showed some very significant seasonal and daily variations (Fig. V.2). In winter, O2 was very stable within a day whereas daily cycles could often reach 4 mg L^{-1} in summertime, especially during the main biological events. These daily variations, hereafter called delta O2, were already used in several papers as an interesting metric for describing algal biomass respiration and production processes (Moatar et al., 2001; Minaudo et al., 2015a). Delta O2 was highly seasonal and reached up to 6 mg L^{-1} in July 2014 (Fig. V.3). Interestingly, the variation of this metric was most of the time similar to total pigment concentrations except during several events by the end of summertime (Fig. V.3).

V.3.4. Spatio-temporal variations and speciation of organic carbon and nutrients

Most of the total organic carbon (TOC) was composed by the dissolved form (DOC) (Fig. V.2). Indeed, DOC represented on average 70% of the TOC at the three stations. The DOC concentrations were slightly correlated to the discharge variations (R was ≈ 0.50). Consequently, the highest concentrations were observed during the main hydrological events. The DOC concentrations showed similar dynamic and values at S1 and S2 and was always higher at S3 (Tab. V.1). The particulate organic carbon (POC) concentrations varied between 0 and 9 mgC L^{-1}, always increasing from S1 to S3, especially in summertime. The particulate organic carbon (expressed in mg L^{-1}) was strongly correlated to TSS during the main hydrological events (R ≈ 0.90) and better correlated with total pigment during the main biological events (R ≈ 0.70) than it was with TSS (R ≈ 0.60) at S2 and S3 (Fig. V.4). Additionally, around 40% only of the POC flux at S2 during the main biological events came from the POC flux at S1, contrasting with 68% in high flow periods

(Tab. V.3).

Among the nitrogen species, the dissolved form was largely dominant: the total dissolved nitrogen (TDN) represented on average 90% of the total nitrogen (TN) concentration (Tab. V.1). In addition, most of the TDN was constituted by nitrate and thus NO3 composed on average 80 % of the TN and up to 95% especially when TN was reaching its highest values (between 4 and 5.5 mgN L^{-1}). Consequently, dissolved organic nitrogen concentrations remained very low during the whole survey. Nitrate variations were clearly seasonal, the highest concentrations (4-5 mgN L^{-1}) reached in winter during the main hydrological events, and the lowest in summer (≈ 1-2 mgN L^{-1}) (Tab. V.1). There was a substantial longitudinal gradient, especially in winter as NO3 fluxes could triple between S1 and S3 (Tab. V.3).

Total phosphorus (TP) concentrations reached high levels (200 at S1 and S2 and 300 µgPL^{-1} at S3) (Fig. V.2). The lowest TP values were observed at S2 by the end of summer 2014 (<1 µP L^{-1}). On average 40% of TP was constituted by orthophosphate, the rest was probably essentially particulate phosphorus. Indeed, TP variations were most of the time synchronous with discharge and TSS (Fig. V.5) and TP was significantly and linearly correlated to TSS concentrations with an R correlation coefficient reaching 0.77, 0.81 and 0.70 at S1, S2 and S3 respectively. Orthophosphate concentration variations were highly seasonal and ranged between 0 and 100 µgP L^{-1} (Tab. V.1, Fig. V.2). The PO4 time series appeared very sensitive to algal biomass activity. In summer, when phytoplankton activity was significant, PO4 immediately decreased. Most of the time, PO4 was ranging between 0 and 20 µgP L^{-1} when algal pigment concentrations exceeded 20 µg L^{-1} (Fig. V.2 and Fig. V.4). Additionally, during periods of biological dominancy, the PO4 flux was lower at S2 compared to S1 (Tab. V.3), representing 63 to 92 % of the flux at S1 depending on the event while discharge was still increasing from S1 to S2 (+25% on average). This was making a clear contrast with the main hydrological events: PO4 flux at S2 during such events usually represented twice the flux at S1. Unlike TP, phosphate concentration presented a delayed response to discharge and TSS variations (Fig. V.5). During the whole period of study, the delay between a peak of TP and a peak of PO4 ranged between 3 and 6 days based on a 3-day frequency sampling. Thus, this peak delay was possibly between 1 and 6 days.

Dissolved silicate (DSi) concentrations showed some significant temporal variations (Fig. V.2) and ranged between 0.4 and 8 mgSi L^{-1} (Tab. V.1). These variations were similar at the three stations with DSi concentration sometimes dropping syn-

chronously at the three stations during several events especially in spring 2012 and 2014 and at the end of autumn 2014.

V.3.5. Influence of the main tributaries on the Lower Loire

Between S2 and S3, the main tributaries meet the Loire River and discharge some significant amount of nutrients into the Loire main stem (Minaudo et al., 2015a). Despite the dilution of the water from S2 and the contribution of the tributaries between S2 and S3 (nearly 60% of the discharge at S3 comes from S2), most of the concentrations of the different variables at S2 and S3 appeared really close (Fig. V.2). With such observations, one can hypothesize that the processes occurring in the Loire River upstream of S2 are likely to occur similarly in the main Lower Loire tributaries. Consequently, the discussion in this paper of the results is focusing on the Middle Loire between S1 and S2.

V.4. Discussion

V.4.1. Hydrological control on phytoplankton development

V.4.1.1. Phytoplankton growth depends first on hydrological conditions

Throughout the period of study, the different metrics of algal activity remained very limited at S2 and S3 during high flows and could only develop significantly when low hydrological conditions occurred (Fig. V.2). For instance, total pigment concentrations and delta O2 started to rise at S2 and S3 as soon as discharge started to decrease by the end of spring 2013, and not before. Then, the biological activity remained significant as long as low discharge conditions went on. The phytoplankton biomass could completely be disturbed when some storm events occurred in summer (see section 4.1.3). Indeed, the water depth, turbulence and velocity are some of the prime parameters influencing the phytoplankton development (Reynolds et al., 1994; Leland, 2003; Hilton et al., 2006; Istvánovics & Honti, 2008). First, phytoplankton cell divisions can only occur if the travel time of the river water is long enough. According to the hydrodynamic calculation included in a water temperature numerical model adapted to the Loire basin (Beaufort et al. submitted; Beaufort 2015), the transit time from S1 to S2 is two days only during high flows. During low flows, the travel time is at least 5 days, not mentioning many zones of non-flowing waters (hydraulic 'dead zones') due to many islands and sand bars in the river where phytoplankton inocula are able to maintain themselves (Lair & Reyes-Marchant, 1997). Moreover, a lower discharge implies lower water level and velocities, and thus diminishes water turbidity by sedimentation of the heaviest

suspended sediments. Additionally, erosion by runoff and sediment supply processes are considerably diminished during stable and dry periods in summer. Consequently, light penetrates better into a reduced water column and favors photosynthetic activity.

Even if nutrients are bioavailable and water temperature warm enough like in spring 2013 (PO4 > 20 µgP L^{-1}, T > 12°C), if levels of discharge and turbidity are too high the phytoplankton cannot develop significantly. The river discharge appears as the first variable that restrains, allows or stops phytoplankton development.

V.4.1.2. Unclear correlation between pigments concentration and phytoplankton biomass

Interestingly, the correlation between the total phytoplankton biomass and total pigment concentration was not very good (R correlation coefficient was ranging between 0.6 and 0.8). The correlation seemed improved during periods of diatoms dominance, reminding that chlorophyll-a and other pigment can vary depending on the species and on the environmental conditions such as the light intensity, its spectral composition, and the nutrient supply (Lund & Talling, 1957). This has to be a warning for the scientific community which largely uses chlorophyll pigment as an estimate of phytoplankton. The conversion from pigment to phytoplankton biomass must be discussed and used with caution (Desortova, 1981; Vörös & Padisák, 1991; Felip & Catalan, 2000).

V.4.1.3. Phytoplankton abundance impacts the river biogeochemistry when allowed by discharge conditions

Between S1 and S2, the waste water treatment plants directly pour into the river the treated domestic load of 1 million people inhabitant mainly concentrated near the Loire River (cities of Orléans, Blois and Tours, INSEE 2008). These direct P loads constitute a significant amount of phosphorus discharged into the river, equivalent to ≈ 300 kgP day^{-1} (Olivier Coulon, personal comm.). Despite such inputs in the Loire River, phosphate fluxes were always lower at S2 than at S1 during the main biological events, while Q was always higher downstream (Tab. V.3). As soon as algal pigment increased when discharge and suspended sediments declined in spring, phosphate concentrations quickly declined to very low values (Fig. V.2, 3 and 4). This highlights the fact that the instream algal biomass depleted the bioavailable phosphorus by uptake processes. Particulate organic carbon variations were well correlated to TSS (Fig. V.4) evidencing the fact that POC originated mainly from allochthonous origins (i.e. by soil and litter erosion). However, it

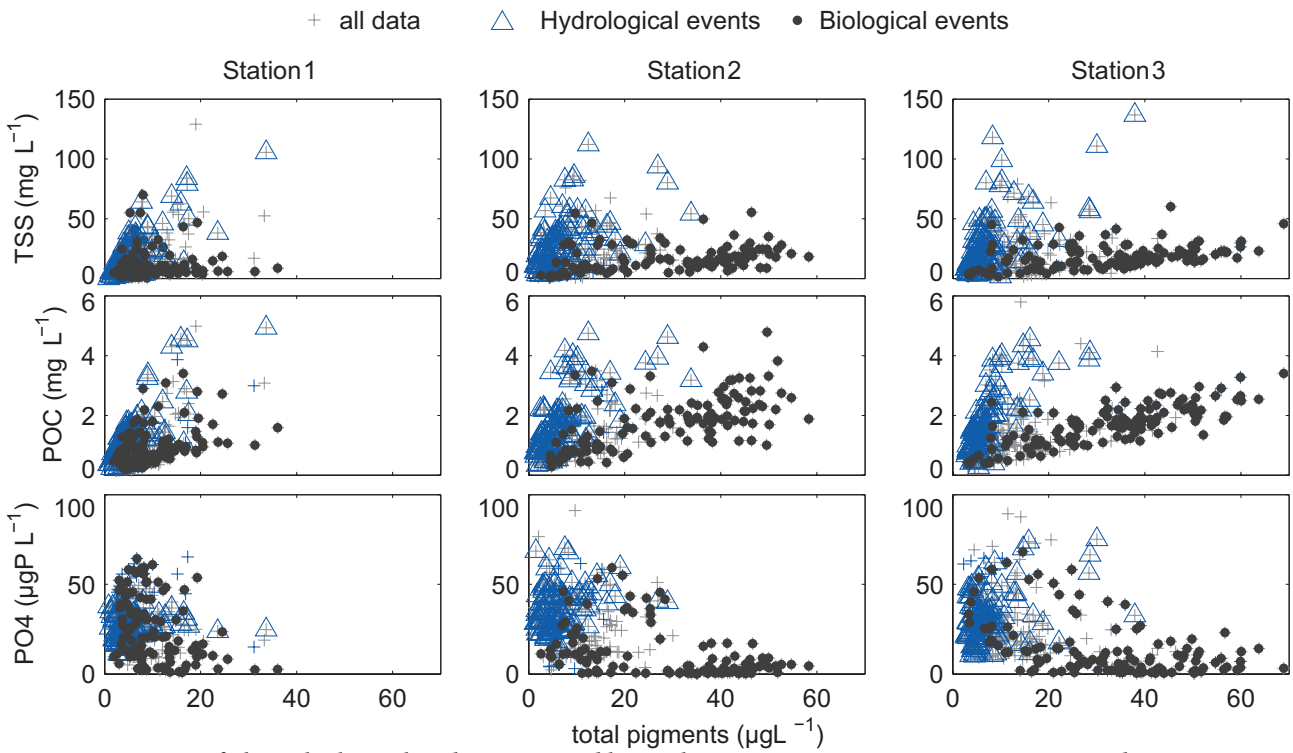


Fig. V. 4. Impact of phytoplankton abundance assessed by total pigment concentration on TSS, POC and PO4 concentrations

has been shown in previous studies that autochthonous POC can represent a very significant amount, and may even constitute the totality of the POC during periods of summer blooms in the Loire River (Minaudo et al. submitted) or more generally in eutrophic rivers (Hein et al., 2003; Wysocki et al., 2006; Bukaveckas et al., 2011; Amann et al., 2012). The Fig. V.4 clearly evidences the autochthonous POC production during summer blooms at the downstream stations (S2 and S3) which strongly contrasts with the winter POC measured during the main hydrological events. Besides, 40% only of the POC flux at S2 during the main biological events came from the POC flux at S1, against 68% in high flow periods (Tab. V.3). This suggests that 60% of the POC at S2 in summer was formed within the river itself given the fact that no substantial tributaries meet the river between S1 and S2 especially in summertime. In winter, POC is mostly allochthonous with most of the flux at S2 coming from S1 and the rest from lateral inputs. Therefore, one can consider that TSS is enriched with organic matter during phytoplankton blooms. The TSS concentration in summer could also be constituted by precipitated calcite: some extreme phytoplankton biomass could increase significantly the pH via photosynthesis activity and potentially induce calcite precipitation (Grosbois et al., 2001; Neal, 2001, 2002). Such phenomenon were observed in the 1990s in the Loire River (Grosbois et al., 2001). No analysis was conducted recently to

Tab. V. 3. Average daily total pigment, NO3, PO4 and POC fluxes and average discharge during the selected events at the three stations. Some missing samples at S3 during B2 unfortunately did not allowed the flux calculation for this event.

	duration (day)	$\overline{Q}$ (m3 s^{-1})			Total pigmts (t d^{-1})			NO3 (t d^{-1})			PO4 (t d^{-1})			POC (t d^{-1})		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
H1	57	471	515	1 098	0,40	0,40	1,32	140	171	395	1,88	2,22	6,70	102	115	266
H2	94	582	713	2 014	0,33	0,46	1,24	138	190	528	1,09	2,50	4,09	66	117	366
H3	156	468	559	1 545	0,25	0,34	0,98	84	117	349	0,92	1,60	3,87	63	108	279
B1	87	185	238	419	0,12	0,66	1,45	22	29	59	0,54	0,36	0,73	15	37	71
B2	95	220	278	520	0,17	0,76	1,66	28	42	86	0,43	0,37	0,43	19	44	72
B3	190	190	256	639	0,15	0,47	1,29	26	47	149	0,47	0,39	1,02	19	41	91

determine if calcite precipitation still occurs. However, lower levels of phytoplankton are now significantly observed (Fig. V.2) and pH values in summer currently reach lesser values (< 9.5, see Minaudo et al. 2015). The decrease in summer TSS concentration reported in the Middle Loire (Minaudo et al. submitted) was then probably linked to both a reduced phytoplankton concentration and less (or no more) calcite precipitation. The relationship between phytoplankton biomass and nitrate was unclear. As expected, nitrate concentration for the three sites was maximum in winter due to the leaching of fertilized and uncovered soils. In spring, NO3 started to decrease whereas no phytoplankton biomass was yet developed and did not particularly decline during phytoplankton blooms. Similarly, NO3 did not clearly rise when blooms were over. In addition, unlike phosphate, no nitrate losses could be observed in the Middle Loire (Tab. V.3). However, this last observation might be caused by groundwater inputs from the Beauce's aquifer known to be highly polluted by intensive agricultural practices (Schnebelen et al., 2002; Flipo et al., 2012) and which discharges its underground water between S1 and S2. We previously pointed out in another study that nitrate seasonal variations since 1980 were not related to the clear decline of total pigment variations (Minaudo et al., 2015a). This supports the present data and indicates that phytoplankton has only a small impact on nitrate variations in the Loire River. The nitrate seasonal variations are rather linked to a reduced flow export from arable land into the river in summer and to the terrestrial vegetation uptake although instream denitrification probably plays a role in N losses like it does in the neighboring Seine basin (Sebilo et al., 2006; Curie et al., 2011).

Similarly, silicate variations were not clearly linked to the phytoplankton biomass development unlike our expectations. The decreasing

DSi periods (Fig. V.2) never corresponded clearly to the diatoms blooms. Additionally, DSi did covariate with neither PO4 nor NO3 concentrations. These observations indicated that the diatoms activity played a minor role on the seasonal cycles of DSi in the Loire River. Additionally, thermodynamic calculations showed that, at each station, DSi was not regulated by a silica mineral precipitation. We used data from Wateq4F (Ball & Nordstrom, 1991) and found Saturation Index values ranging between $^{-1}$.1 and 0.0, with an average value of -0.3, for chalcedony. According to Fulweiler and Nixon (2005), these variations recorded in river water might be linked to the terrestrial vegetation uptake. This hypothesis could be particularly true since the Loire River active width has been massively colonized this last decade by woody vegetation (Braud & Latapie, 2012) such as black poplar spp. (Wintenberger et al., 2015).

V.4.1.4. Storm events in summer impact both negatively and positively phytoplankton

Two consecutive storm events occurred in August 2013 during a phytoplankton bloom (Fig. V.3). The first (360 m3 s^{-1}, 65 mgTSS L^{-1}) slightly affected the total pigment concentration but significantly disturbed the phytoplankton biomass abundance and assemblage: total biomass decreased from 2.3 down to 1.7 mgC L^{-1}. Additionally, chlorophytes were less dominant (from 87 to 58% of the total phytoplankton biomass), and favored diatoms (from 7 to 31%). The second event (470 m3 s^{-1}, 56 mgTSS L^{-1}) impacted very significantly the biomass. At the peak of discharge for this event, total pigment concentrations dropped from 50 to 13 µg L^{-1}, phytoplankton biomass was only 0.3 mgC L^{-1} and delta O2 was below 1.5 mg L^{-1}. However, this event occurred with a synchronous TP peak and delayed PO4 peak which res-

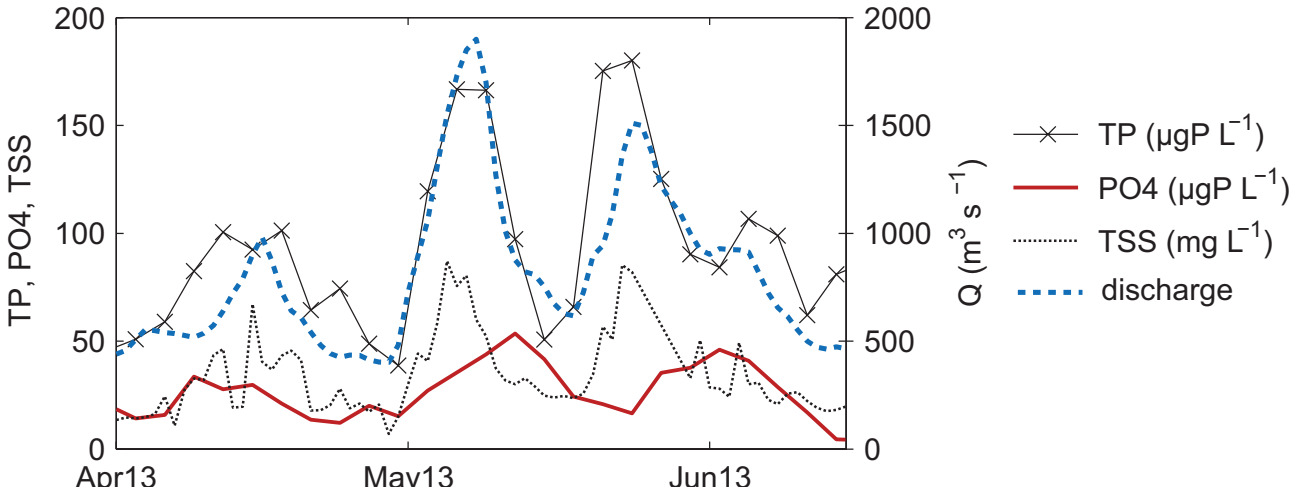


Fig. V. 5. Dynamic of discharge, phosphorus (TP and PO4) and TSS concentrations at S2 during a selected period in spring 2013

pectively reached 160 and 40 µgP L^{-1}.This consequently refilled the system with more available phosphorus. When river discharge reached again lower levels, TSS declined and algal pigment peaked again up to 50 µg L^{-1}, mostly composed by *Skeletonema potamos* diatoms adapted to calm flow conditions because of their fragile filaments. Therefore, delta O2 increasedas well to 5.5 mg L^{-1} and PO4 declined to nearly zero for a few days as long as diatoms activity was significant.

This whole succession of processes illustrates very well the double role played by storm events in summer. First it is disruptive for phytoplankton, certainly diluting the biomass concentration and creating a sudden thermal shock but also remobilizing previously deposited suspended sediments which increase turbidity. In such conditions, on one hand less light energy is available and thus less phytoplankton can develop. On the other hand, suspended solids may strike phytoplankton cells, causing phytoplankton mortality, probably impacting more green algae than diatoms because their silicate frustule may protect them (Hamm et al., 2003). Then, the initial disturbance for phytoplankton transforms into a favoring factor by supplying the system with particulate phosphorus deposited onto the river bed and which part of it is released into the water column after P-desorption in the sediment layer (Wang & Li, 2010; Bieroza & Heathwaite, 2015; Vilmin et al., 2015). This supply of bioavailable phosphorus will then be very quickly used by phytoplankton as long as the other conditions remain suitable.

V.4.1.5. Sedimentation losses of diatoms or competition with green algae?

Sedimentation is one among many other loss processes affecting phytoplankton development. Indeed, diatoms need sufficient flow velocities and water height to be maintained in suspension, otherwise they are deposited onto the river bed and may decay or be remobilized when higher flow velocities occur (Reynolds & Descy, 1996). During summer 2013, while discharge and TSS concentration remained low, diatoms at S2 declined and green algae concomitantly increased, its concentration peaking to 2 mgC L^{-1} by the end of July (Fig. V.3). During this whole period, from the time of the diatom bloom to the green algae dominance, PO4 remained extremely low. Thus, one can hypothesize that the diatom bloom was both limited by a low PO4 availability and simultaneously started to sink onto the river bed because of shallower river water. At the same time, green algae species were favored by more available light energy and started to rise, maintaining low PO4 levels. Additionally, in August 2013 at S2, the first low intensity discharge peak disrupted the phytoplankton assemblage with

lower chlorophytes but interestingly higher diatoms (see previous section). It is likely that diatoms are more tolerant with turbidity and might explain this evolution. However, one can hypothesize that the apparent diatom increase actually partly originated from the river bed after phytoplankton deposition during the previous period of low flows.

V.4.2. Several signs of macrophytes abundance and activity

Several studies on the Loire River showed that the phytoplankton abundance has declined since the 1990s (Oudin et al., 2009; Floury et al., 2012; Minaudo et al., 2015a). The maximum of total pigment concentrations in summer decreased from 250 down to ≈ 60 µg L^{-1} in the Middle and Lower Loire. Such a change considerably reduced the water organic turbidity in summertime, potentially enabling the growth of macrophytes. In addition, aquatic fixed vegetation are able to extract nutrients from the sediment and might keep growing even if the phytoplankton has reached its phosphorus limitation in the water column (Carignan & Kalff, 1980; Hood, 2012). Thus, despite the low PO4 availability, one should expect macrophytes to keep growing. We lack data about macrophytes in the Loire River, but a few unpublished observations in the Middle Loire River reported very significant densities of *Ranunculus fluitans*, *Myriophyllum spicatum* and *Elodea nuttallii* (Michel Chantereau, personal comm.).

The daily variations of dissolved O2 were found to be strongly correlated to the total pigment concentration (Fig. V.3). However, delta O2 corresponds to the primary activity of the global biomass in the River, that is to say production and respiration processes. One should then expect to evidence periods when delta O2 remains significant while no phytoplankton activity is observed. During the 3-year observations, the hydrological conditions seemed unfavorable to macrophytes blooms with relatively high water levels throughout summertime preventing the aquatic fixed vegetation to reach the surface and catch as much light energy as possible. Nevertheless, daily O2 variations at the end of 2012, 2013 and 2014 summers remained interestingly significant and ranged from 1 to 2 mg L^{-1} till mid-October whereas no phytoplankton activity was observed at the same time (Fig. V.3). Additionally, PO4 concentration surprisingly decreased in mid-September 2013 and 2014 while phytoplankton did not seem to develop anymore. Thisindicated a non-phytoplanktonic activity and could be seen as a sign of macrophytes activity(Desmet et al., 2011).

In the Loire River where phytoplankton

abundance keeps on declining, we should expect an augmentation of the colonization by macrophytes. We might be observing currently the shift in the river from massive phytoplankton development to a moderate macrophyte dominancy. There is a need for field surveys over several years to clearly determine the significance of macrophytes and their potential impact on the river biogeochemistry especially because macrophytes may constitute a risk of obstruction of the river water intake for cooling purposes of the 4 nuclear power plants which are set up near the Loire River. Moreover, if on one hand macrophytes development compete with phytoplankton and thus represent a substantial amount of organic carbon storage upstream the estuary improving the oxygen issues in the estuary, it might on the other hand be torn out during floods and be transported to the estuarine zone where its decomposition can represent a significant amount of organic detrituswhich may degrade the estuarine water quality (anoxia) and release some significant amount of CO2 into the atmosphere (Frankignoulle et al., 1996; Wang & Cai, 2004; Amann et al., 2012).

V.4.3. Abnormal phytoplankton sizes and morphologies: an adaptation to a changing environment?

Very often, the Loire phytoplankton presented very small sizes close to the minimum values described in species diagnoses. For instance, most of the diatoms bloom in July 2013 was composed by unicelled centrics of which the diameter was ranging from 3 to 6 µm, sometimes too small to even tell the genus (Fig. V.6 and see Appendix A for microscope pictures of these small diatoms). Such observations corresponded with the highest concentrations of total pigment suggesting that the chlorophyll extraction from tiny and weak phytoplankton cells was especially efficient during the measurement process. Besides, most of the chlorophytes that were found presented surprisingly small sizes, especially the following species: Lagerheimia balatonica, Spermatozopsis exsultans, Scenedesmus intermedius, Tetraedron triangulare (see Appendix B for microscope pictures). Several hypotheses may explain these observations. Small sizes could be an adaptation to the current low phosphorus availability by reducing the surface/volume ratio which is an advantage for nutrient uptake. It may also be a way to remain longer in suspension and produce as many cell divisions as possible. Or, it could be the result of grazing by bivalve clams, the biggest phytoplankton sizes being swallowed and the smallest released. This last hypothesis could be especially true since the invasive *Corbicula* clams presence seems very significant in the Loire River

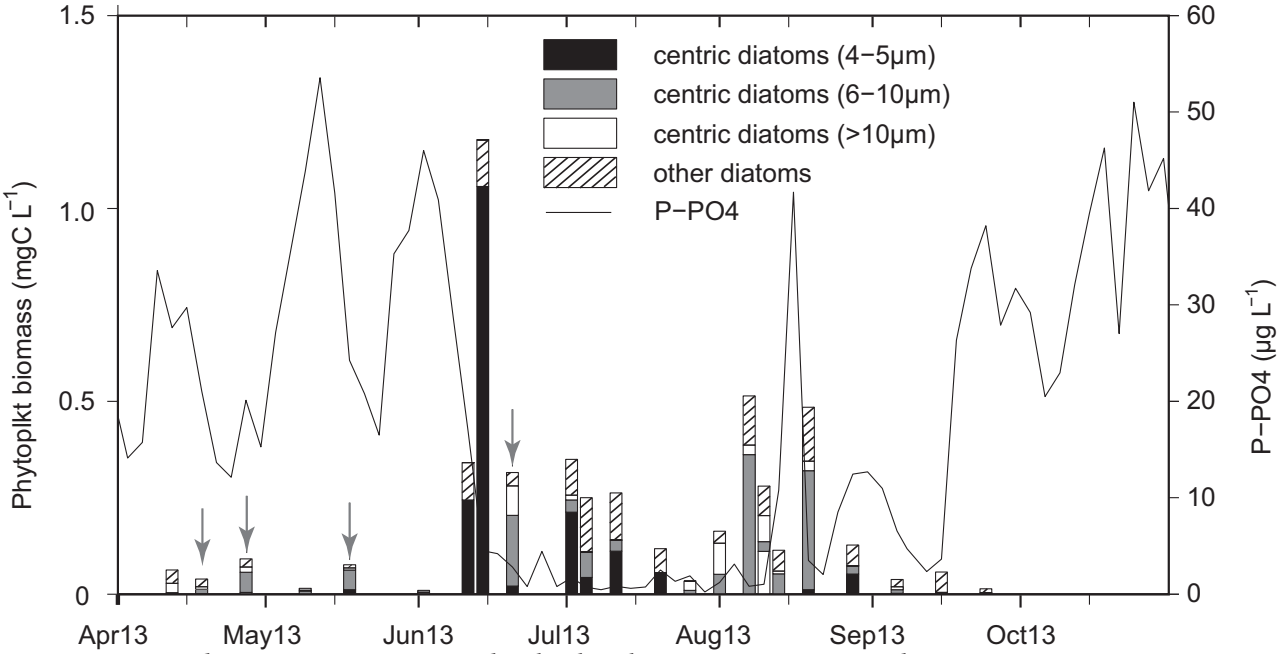


Fig. V. 6. Centric diatoms size repartition and orthophosphate concentration at S2 during summer 2013. Grey arrows indicate samples with deformed pennates diatoms (see section 4.3 and Appendix 2 for further details)

(Brancotte & Vincent, 2002; Descy et al., 2011).

Additionally, the diatom individual morphologies were sometimes very unusual. In particular, the frustules of pennates diatoms looked very soft and deformed. Instead of being straight as expected from usually rigid silicate structures, it looked twisted (see Appendix B for microscope pictures of these observations). This could be indicating a nutrient limitation but none of the nutrients concentrations (P, Si, N) were low when this happened. Unfortunately, no reasonable explanation could be found. This phenomenon remains currently unexplained to us but could be related to heavy metal contamination (Falasco et al., 2009; Pandey et al., 2014).

V.5. Conclusions

In this study, many different processes featuring eutrophication in rivers were deciphered. The river discharge appeared to us as the prime variable controlling phytoplankton growth and development, and thus directly and indirectly rules the entire biogeochemistry of the river. In particular, it was shown that even some minor discharge fluctuations in summer play a double role, first disturbing the river biogeochemistry and then providing more available phosphorus to a renewed phytoplankton assemblage.

Non-phytoplankton variations were found and interpreted as the sign of macrophytes significance. We may be currently observing the shift of the system from phytoplankton dominancy to a macrophyte-like system although field surveys

are greatly needed, especially to make the link between the use of continuous dissolved oxygen records combined with total pigment concentration and actual macrophytes activity.

This paper mentioned several times the ambiguous use of chlorophyll pigment as an indicator of the phytoplankton biomass. The quantity of pigment extracted from phytoplankton cells depends on the taxon and its state and the measure of chlorophyll do not only record phytoplankton pigment (Lund & Talling, 1957). Chlorophyll pigment concentration still remains a powerful metric, more easily analyzable than the laborious task of counting and identifying phytoplankton taxa, but it has to be used cautiously.

This entire study was possible only thanks to a sufficient sampling frequency over an extended period and the analysis of a large number of parameters. Despite the amount of work it demanded, many of the processes shown here would never have been captured with the usual monthly monitoring carried out by the national authorities. Our observations showed that the longitudinal variations of the key variables are small compared to the high temporal variations. We then recommend to local and national stakeholders to survey a reduced number of stations but with at least a weekly sampling frequency.

Acknowledgments

The daily survey was funded by the Loire River Basin Agency (AELB), "l'Etablissement Public Loire", FEDER European funds and by the French electrical company (EDF). This study would not have been possible without the energy and commitment from the different persons who sampled the Loire everyday (Laurence Lanctin, Yannick Bennet, André Dubois, Hervé Couet, Didier Louvel) and analyzed the countless samples (Laureline Gorse, Eric Imbert, Isabelle Pene, Anne-Marie Lançon, Andras Abonyi). The authors are also thankful for EDF for allowing us to use their continuous O2 and temperature records upstream the Avoine nuclear power plant.

Chapitre VI – Modélisation numérique du fonctionnement biogéochimique de la Loire Moyenne à haute résolution spatiale et temporelle

Les enjeux techniques pour la modélisation du fonctionnement biogéochimique de réseaux hydrographiques à large échelle sont en partie liés aux performances de calcul du modèle. Certains modèles privilégient la haute résolution spatiale et temporelle, au détriment des possibilités de calcul sur des zones étendues (e.g. AQUASIM (Reichert 1994) ou TELEMAC-3D (Kopmann and Markofsky 2000)). Ce sont donc des modèles applicables à échelle locale uniquement. A l'inverse, d'autres modèles considèrent une large échelle spatiale (tronçons de plusieurs centaines de kilomètres, ou bassin versant de l'ordre de 100 000 km²) mais sont contraints par les temps de calcul du modèle et doivent donc discrétiser plus grossièrement les cours d'eau (e.g. SWAT, Douglas-Mankin et al. 2010), ne considérer uniquement que le cours d'eau principal (e.g. ProSe, Even et al. 1998), et/ou dégrader la résolution temporelle (e.g. SENEQUE-Riverstrahler, Billen et al. 1994).

Il existe peu de modèles à base physique capables d'estimer les variations des différentes espèces biogéochimiques dans des réseaux hydrographiques de grande taille et avec une haute résolution spatiale et temporelle. Le modèle PEGASE (Deliège et al. 2009) se rapproche de ce type de modèle, et il est d'ailleurs utilisé par les agences de bassin Loire-Bretagne à des fins opérationnelles, comme outil d'aide à la décision des politiques de gestion. En revanche, sa résolution temporelle est de 1 jour, alors que les variables de l'eutrophisation, comme l'oxygène dissous, montrent des variations fortes au sein d'une même journée (Chapitre III et V).

L'objectif de ce travail est donc de modéliser finement les processus biogéochimiques sur l'ensemble d'un réseau hydrographique et avec une haute résolution spatiale et temporelle (horaire), tout en conservant un temps de calcul raisonnable, de l'ordre de quelques heures pour la simulation de plusieurs années.

Ce chapitre décrit d'abord la construction du modèle répondant à ces exigences, avec une application

au bassin versant intermédiaire de la Loire Moyenne, entre Saint-Satur (S1) et Cinq Mars (S2), dont la dynamique à l'échelle journalière d'un grand nombre de variables-clés est connue sur une période étendue (suivi journalier 2011-2014, Chapitres IV et V). Cette zone d'étude est une échelle spatiale intermédiaire (≈ 30 000 km²), adaptée à de premières applications du modèle, et surtout, le corridor de la Loire Moyenne est le siège d'un grand nombre de processus biogéochimiques caractéristiques de l'eutrophisation des rivières (Chapitre V). Les premiers résultats obtenus à partir de certains choix de modélisation sont d'abord présentés, puis les ajustement réalisés sont ensuite discutés et critiqués en dernière partie.

VI.1. Développement du modèle

VI.1.1. Couplage T-NET – RIVE

Un modèle physique de la température des cours d'eau, le modèle T-NET, a récemment été développé (Beaufort et al. 2015a; Beaufort 2015). Ce modèle permet de simuler la température des cours d'eau du réseau hydrographique de la Loire (110 000 km²), selon une topologie de réseau et avec une résolution horaire. La température des cours d'eau joue un rôle déterminant pour la dynamique des processus biogéochimiques. Afin de modéliser finement le fonctionnement biogéochimique dans un réseau hydrographique, la capacité à modéliser finement la température est requise.

Ainsi, dans ce travail, la construction du modèle biogéochimique repose sur le couplage entre le modèle thermique T-NET avec le modèle de calcul de la biogéochimie RIVE (Billen et al. 1994). Les forçages de ce couplage concernent la météorologie, l'hydrologie, la géomorphologie des cours d'eau et les apports de pollution diffuse et ponctuelle (Fig. VI.1).

Le modèle est codé en langage C++. Ce type de programmation, orientée objet, permet d'avoir une approche par modules indépendants, qui s'adapte bien à l'intégration au modèle thermique existant de la modélisation des différentes espèces biogéochimiques. La structure du code permet la parallèlisation, c'est-à-dire que les calculs peuvent être conduits simultanément sur plusieurs processeurs, diminuant considérablement les temps de calculs.

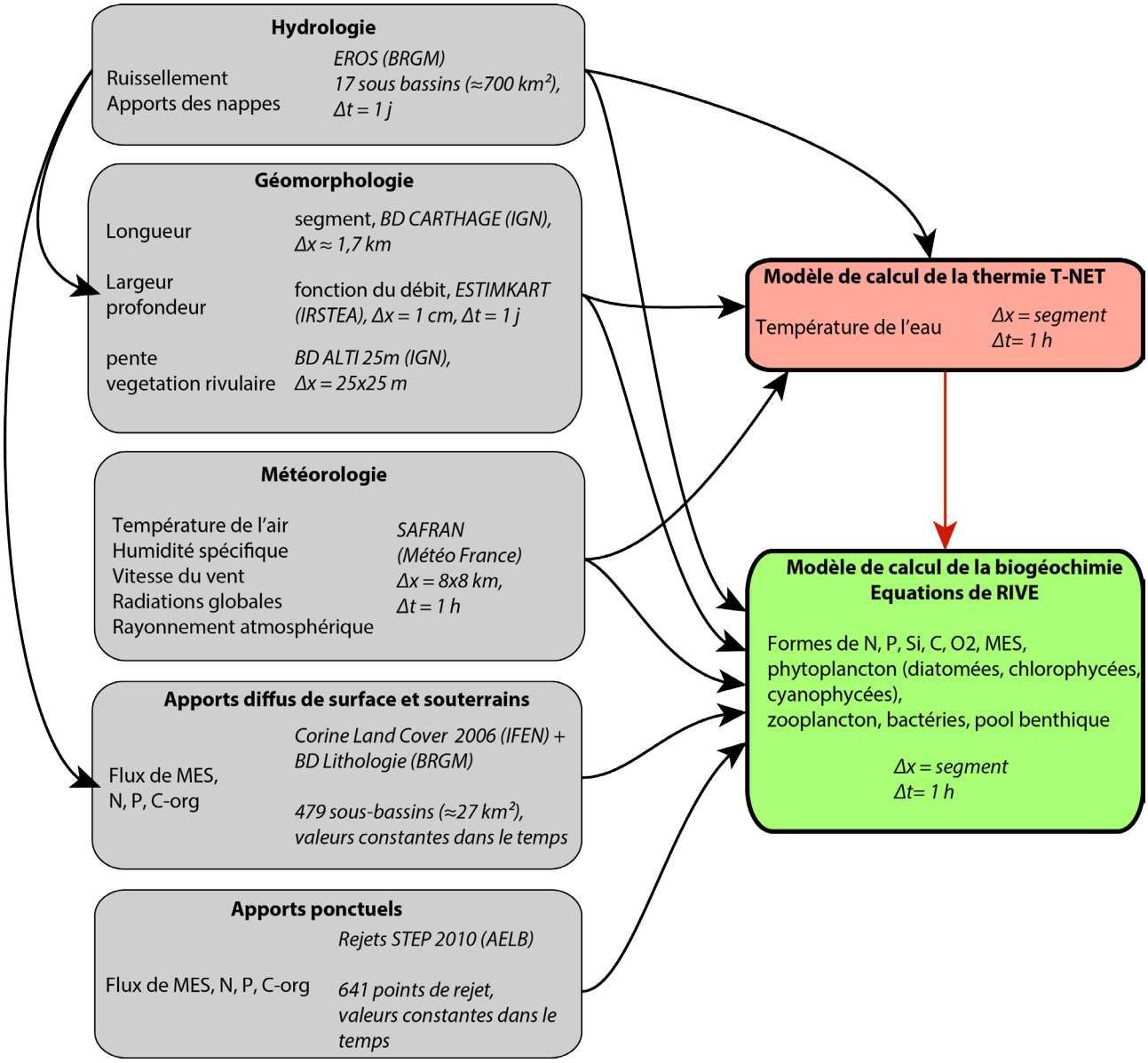


Fig. VI. 1. Schéma de construction du couplage RIVE – T-NET.

VI.1.1.1. Description du modèle thermique T-NET

Le modèle T-NET est déterministe et permet d'estimer la température de l'eau à échelle régionale avec une résolution temporelle horaire, et une résolution spatiale à l'échelle des tronçons du bassin d'étude. Le modèle T-NET repose sur le concept de température d'équilibre en établissant le bilan énergétique de la masse d'eau (Beaufort 2015; Beaufort et al. 2015a; Beaufort et al. 2015b). Ce bilan énergétique considère les échanges à l'interface eau-atmosphère, et les apports par les aquifères. En revanche, les flux de conduction entre les sédiments et l'eau ainsi que les échanges entre les eaux de surface et les eaux hyporhéiques sont négligés, compte tenu de la difficulté à estimer ces flux à échelle régionale. Les forçages de T-NET sont météorologiques, hydrologiques et géomorphologiques.

Le modèle parvient à simuler au pas de temps horaire la dynamique de la température de l'eau avec des erreurs quadratiques moyennes (RMSE) de l'ordre de 1°C aussi bien sur les petits cours d'eau que sur les rivières de grand ordre de Strahler (Fig. VI.2).

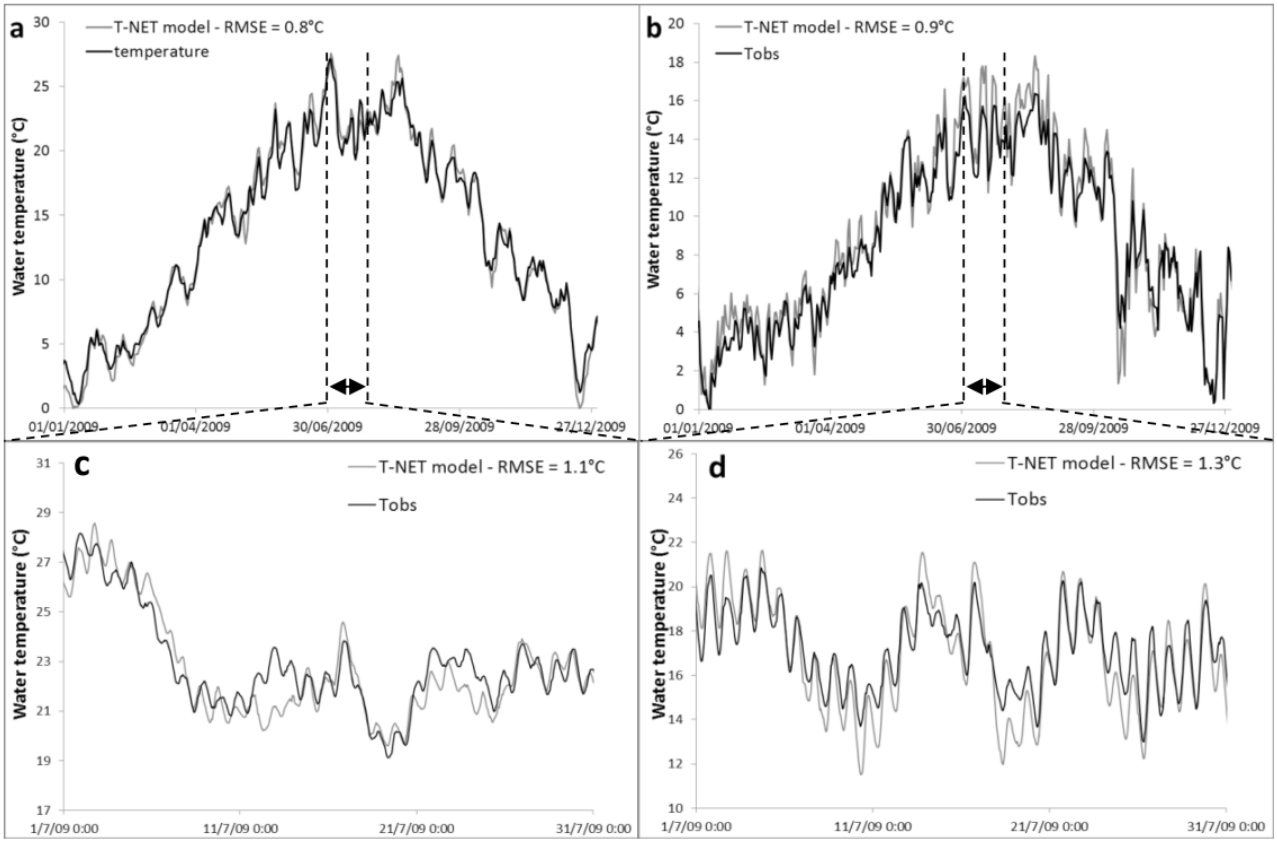


Fig. VI. 2. Performances du modèle T-NET sur un grand cours d'eau (a et c), et sur un petit cours d'eau (b et d) au cours de l'année 2009 (haut) avec un zoom sur le mois de juillet (bas). D'après Beaufort et al. (2015a).

VI.1.1.2. Description du modèle biogéochimique RIVE

Le modèle biogéochimique est basé sur le module RIVE, utilisé par ailleurs dans les modèles Riverstrahler et ProSe (Billen et al. 1994; Even et al. 1998). Les équations de RIVE permettent de simuler de manière paramétrique les processus biogéochimiques à l'œuvre dans les différents compartiments d'une rivière (colonne d'eau, sédiment) en tenant compte des échanges entre ces compartiments. Le module RIVE simule la dynamique de la matière organique selon différentes classes de biodégradabilité, des nutriments associés, de l'oxygène dissous, et de la biomasse phytoplanctonique, zooplanctonique et bactérienne (Fig. VI.3).

Les variables du modèle portent soit sur le compartiment EAU, soit sur le compartiment SEDIMENT. La liste des espèces biogéochimiques calculées par le modèle (les variables primaires) sont explicitées

dans le Tableau VI.1. Seules les espèces biogéochimiques de la colonne d'eau sont propagées vers l'aval (Fig. VI.4). La dynamique calculée dans le compartiment benthique d'un tronçon de rivière n'est pas transmise vers l'aval. Chaque segment de rivière a donc une dynamique benthique qui lui est propre. Les flux de nutriments entre le benthos et la colonne d'eau sont calculés selon la méthode proposée par Billen et al. (2014).

Le code RIVE, initialement développé en Quick Basic, a été retranscrit en langage C++ pour permettre le couplage avec le modèle thermique T-NET.

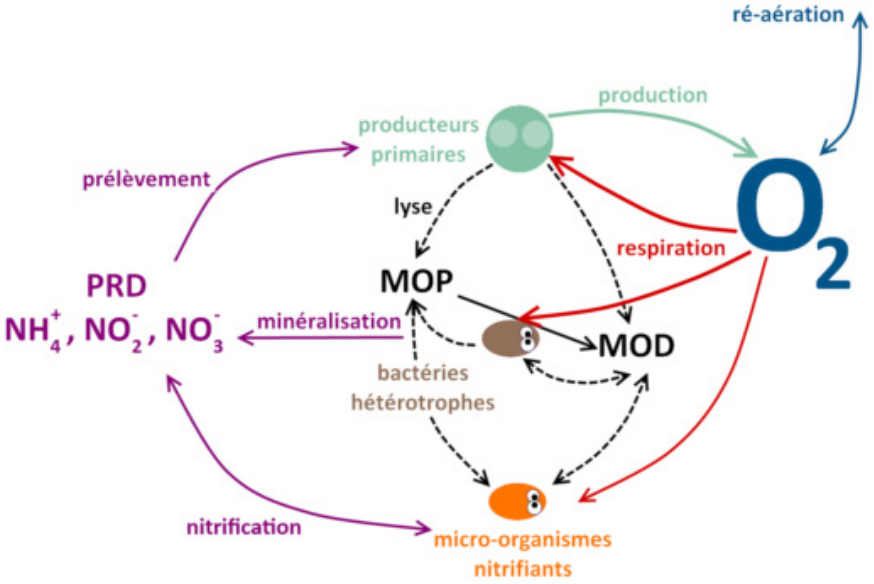


Fig. VI. 3. Schéma simplifié des processus modélisés par RIVE (Vilmin 2014).

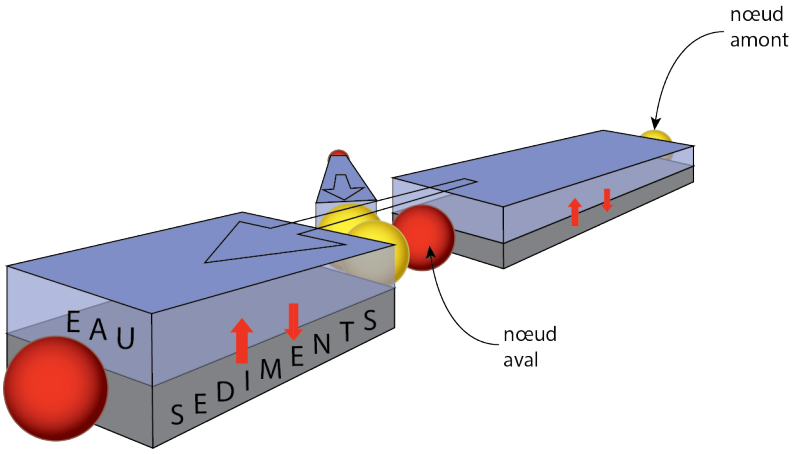


Fig. VI. 4. Description du réseau hydrographique selon une topologie de réseau et objets EAU et SEDIMENT pris en compte dans le modèle.

Tab. VI. 1. Nom des variables primaires calculées par le modèle biogéochimique et leurs définitions.

Nom de la variable	Définition	Compartiment	Unité dans le modèle
BAG	bactéries hétérotrophes > 1µm (allochtones)	EAU	mg C L^{-1}
BAP	bactéries hétérotrophes <1µm (autochtones)	EAU	mg C L^{-1}
BBS	silice biogénique benthique (déposée)	SEDIM	mmol Si m^{-2}
BFE	bactéries fécales benthiques (déposées)	SEDIM	nb x 1000 m^{-2}
BPI	phosphore inorganique benthique (déposée)	SEDIM	mmol P m^{-2}
CH4	méthane	EAU	µmol L^{-1}
CYA	biomasse des cyanobactéries	EAU	mg C L^{-1}
DIA	biomasse des diatomées	EAU	mg C L^{-1}
DSS	substrats organique de faible poids moléculaires directement assimilables	EAU	mg C L^{-1}
FEA	bactéries fécales attachées aux particules	EAU	nb L^{-1}
FEL	bactéries fécales libres	EAU	nb L^{-1}
GRA	biomasse des algues vertes (chlorophycées)	EAU	mg C L^{-1}
HB1	matière organique benthique (déposée) rapidement biodégradable	SEDIM	g C m^{-2}
HB2	matière organique benthique (déposée) lentement biodégradable	SEDIM	g C m^{-2}
HB3	matière organique benthique (déposée) réfractaire	SEDIM	g C m^{-2}
HD1	matière organique dissoute rapidement biodégradable	EAU	mg C L^{-1}
HD2	matière organique dissoute lentement biodégradable	EAU	mg C L^{-1}
HD2	matière organique particulaire lentement biodégradable	EAU	mg C L^{-1}
HD3	matière organique dissoute réfractaire	EAU	mg C L^{-1}
HD3	matière organique particulaire réfractaire	EAU	mg C L^{-1}
HP1	matière organique particulaire rapidement biodégradable	EAU	mg C L^{-1}
MES	matière minérale en suspension	EAU	mg L^{-1}
N2O	oxyde nitreux	EAU	µmol L^{-1}
NAT	bactéries nitratantes	EAU	mg C L^{-1}
NH4	ammonium	EAU	µmol N L^{-1}
NIT	bactéries nitrosantes	EAU	mg C L^{-1}
NO2	nitrite	EAU	µmol L^{-1}
NO3	nitrate	EAU	µmol N L^{-1}
OXY	oxygène dissous	EAU	µmol O2 L^{-1}
PIT	phosphore inorganique total	EAU	µmol P L^{-1}
PO4	orthophosphates	EAU	µmol P L^{-1}
SED	matière inorganique déposée (couche fluide de sédiments)	EAU	g m^{-2}
SIB	silice particulaire amorphe non vivante	EAU	µmol Si L^{-1}
SIO	silice dissoute	EAU	µmol Si L^{-1}
ZOC	zooplancton cladocère	EAU	mg C L^{-1}
ZOR	zooplancton rotifère	EAU	mg C L^{-1}

VI.1.2. Conduite du calcul dans le modèle

VI.1.2.1. Initialisation des variables

En tête de bassin (segments d'ordre de Strahler 1), les concentrations des espèces biogéochimiques de la colonne d'eau sont initialisées selon les forçages d'apports diffus souterrains estimés à partir de l'usage des sols (voir paragraphe VI.2.4).

Toutes les variables benthiques doivent être initialisées pour chaque tronçon de la zone d'étude puisque le signal ne se propage de l'amont vers l'aval uniquement que pour les variables de la colonne d'eau. Ainsi, les valeurs du Tableau VI.2 ont été utilisées comme situation initiale.

Tab. VI. 2. Initialisation des variables benthiques.

Variable	Initialisation	
SED, couche de sédiments inorganiques	SED_0	SED_0 =500 [g m^{-2}]
HB1, teneur en carbone organique rapidement biodégradable	$\frac{ctn_{HB1} \times SED_0}{L}$	ctn_{HB1} = 0,3 [gC kg(SED)$^{-1}$]
HB2, teneur en carbone organique lentement biodégradable	$\frac{ctn_{HB2} \times SED_0}{L}$	ctn_{HB2} = 1,2 [gC kg(SED)$^{-1}$]
HB3, teneur en carbone organique réfractaire	$\frac{ctn_{HB3} \times SED_0}{L}$	ctn_{HB3} = 8,5 [gC kg(SED)$^{-1}$]
BBS, teneur en silice biogénique déposée	$\frac{ctn_{BBS} \times SED_0}{L}$	ctn_{BBS} = 180 [mmol kg(SED)$^{-1}$]
BPI, teneur en phosphore inorganique benthique	$\frac{ctn_{BPI} \times SED_0}{L}$	ctn_{BPI} = 15 [mmol kg(SED)$^{-1}$]
BFE, bactéries fécales benthiques déposées	$\frac{ctn_{BFE} \times SED_0}{L}$	ctn_{BFE} = 5000 [gC kg(SED)$^{-1}$]

VI.1.2.2. Calcul au nœud amont pour les variables du compartiment EAU

Dans un premier temps, le calcul est réalisé au nœud amont du segment (Fig. VI.5). S'il s'agit d'un segment d'ordre de Strahler 1, tous les paramètres sont initialisés selon la procédure décrite ci-dessus. Sinon, les concentrations des différents éléments sont calculées par une loi de mélange qui tient compte des débits des différents apports :

$$C_{amont,i}(t) = \frac{\sum_{j=1}^{n} C_{j,i}(t) \cdot Q_j(t)}{Q_{amont}(t)} \qquad \text{Equation VI.1}$$

où $C_{amont,i}$ est la concentration au nœud amont de l'espèce *i* à l'instant *t*, *n* est le nombre de segments connectés au nœud amont, Q_j est le débit du segment *j* arrivant au nœud amont et Q_{amont} est le débit instantané au nœud amont.

VI.1.2.3. Propagation du signal vers l'aval

Ensuite, le signal au nœud amont est propagé vers l'aval selon les équations de dynamique thermique ou biogéochimique et en fonction du temps de parcours de la masse d'eau sur le segment de calcul. Même si l'hydrodynamique sur le tronçon à l'instant considéré calcule un temps de parcours inférieur à 1h, les calculs sont réalisés comme si la masse d'eau mettait 1h pour parcourir le segment. Dans le cas où le temps de parcours du tronçon dépasse 1h, le modèle subdivise le tronçon en autant de sous-segments nécessaires pour que le temps de parcours de chaque sous-segment soit d'une heure (Fig. VI.5). Le calcul est alors conduit séparément sur chaque sous-segment. Seul le compartiment EAU est subdivisé. Les résultats à chaque pas de temps obtenus sur le compartiment SEDIMENT sont appliqués au tronçon courant tout entier.

Enfin, le calcul est réalisé au nœud aval, résultante de la propagation du signal depuis le nœud amont. Le calcul de la concentration Caval en espèce biogéochimique i au pas de temps t se fait selon l'équation 6.2 comme suit :

$$C_{aval,i}(t) = C_{amont,i}(t-1) + dt \cdot \left(dC_i - \frac{Q_{aval}(t) - Q_{amont}(t)}{L \cdot h(t) \cdot B(t)} \left(C_{amont,i}(t-1) - \phi_{diff,i} \right) \right) + \phi_{point,i} \quad \text{Equation VI.2}$$

où les notations reprennent celles de l'équation VI.1 et où *dt* est l'incrément de discrétisation temporelle, dC_i est la variation de concentration de l'espèce *i* calculée tenant compte de l'évolution des équilibres biogéochimiques des compartiments EAU et SEDIMENT, Q_{aval} est le débit instantané au nœud aval, *L*, *h* et *B* sont respectivement les longueur, profondeur et largeur du segment considéré, ϕ_{diff} correspond aux apports latéraux diffus pour l'espèce *i* et $\phi_{point,i}$ aux potentiels rejets de STEP. Ces rejets, s'il y en a, sont toujours pris en compte au nœud aval du tronçon.

Une fois l'ensemble de ces calculs réalisés, la même démarche est réitérée pour le segment situé en aval.

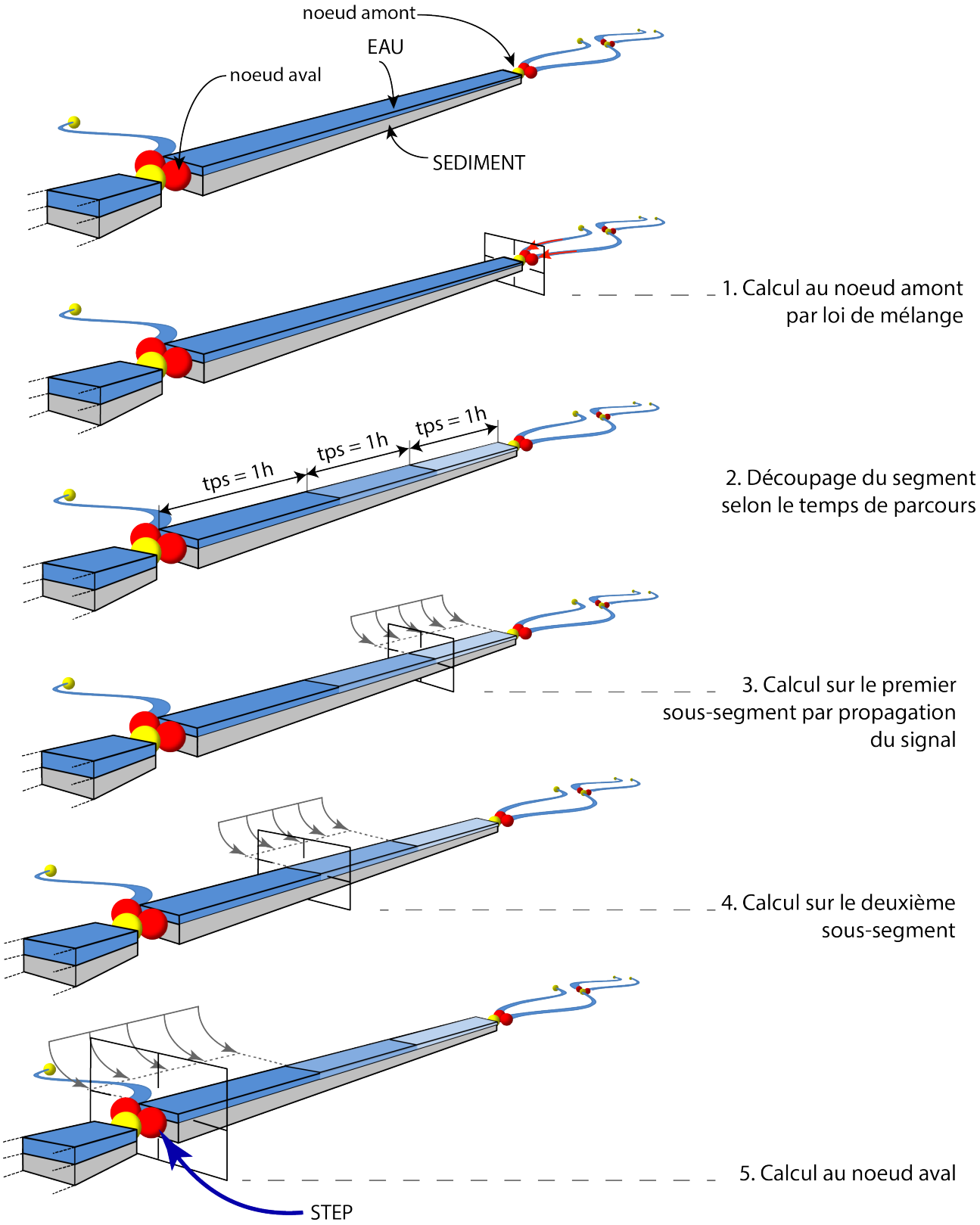


Fig. VI. 5. Conduite du calcul dans le modèle selon une topologie de réseau.

VI.2. Forçages du modèle

VI.2.1. Données météorologiques

Les données météorologiques servent de forçage pour le calcul de la température de l'eau, mais aussi pour la croissance du phytoplancton, qui tient compte des variations du rayonnement incident.

Tab. VI. 3. Caractéristiques des forçages du modèle.

Type de forçage	Paramètres	Données sources	delta t	delta x	Discrétisation spatiale dans le modèle
Météorologie	Température de l'air Humidité spécifique Vitesse du vent Rayonnement global Rayonnement atmosphérique	SAFRAN (Météo-France) Aout 2015 - Juillet 2014	1h	8x8 km	Par segment au prorata de la longueur du segment par maille SAFRAN
Hydrologie	Débit (ruissellement et nappe)	Résultats de simulation du modèle EROS (BRGM)	1j	17 sous-bassins (≈700 km²)	Distribution aux segments contenus dans chaque sous-bassin au prorata de l'aire drainée estimée pour chaque segment
Morphologie	Longueur des segments	BD CARTHAGE®	-	3361 segments ≈ 1 km	-
	Largeur Profondeur Vitesse d'écoulement	Règle de calcul ESTIMKART (IRSTEA)	1j	-	-
	Pente du fond du cours d'eau	BD ALTI®	-	25x25 m	Par segment
Apports diffus	Concentration des apports par ruissellement et issus des nappes pour NO3, NH4, PIT, SiO, SiB, COD1,2,3, COP1,2,3, MES, FEC	Corine Land Cover 2006, BD Litho®	-	479 sous-bassins (≈27 km²)	même concentration des apports pour tous les segments contenus dans un même sous-bassin
Apports ponctuels	Flux des rejets des stations d'épuration pour NO3, NH4, NO2, PIT, BAG, BAP, NIT, COD1,2,3, COP1,2,3	Rejets 2010 (AELB)	Moyenne annuelle	641 points de rejets	rejet attribué au nœud aval du segment le plus proche
Entrée de la zone d'étude	MES, GRA, DIA, CYA, NO3, Ptot, PO4, SiO2, COD1,2,3, COP1,2,3	Suivi 2011-2014	≈3j	-	-

Les données sont issues de la base de données SAFRAN, produite par Météo France, selon des mailles carrées de 8km de côté et avec une résolution temporelle horaire (Tab. VI.3). Cette base de données permet de renseigner la température de l'air, l'humidité spécifique, les précipitations (pluie et neige), la vitesse du vent, le rayonnement global et le rayonnement atmosphérique.

Ces données ont été discrétisées sur chaque segment de rivière, en pondérant les valeurs attribuées au segment en fonction de sa longueur dans chaque maille SAFRAN. Chacun des 3361 segments identifiés dans la zone d'étude a donc une météorologie qui lui est propre.

Les données SAFRAN n'étaient disponibles que jusqu'au 31 Juillet 2014, fixant ainsi à cette date la borne supérieure de la période modélisable.

VI.2.2. Hydrodynamique

Les débits journaliers sur la période 2011-2014 ont été simulés par le modèle EROS (Thiéry and Moutzopoulos 1995) et fournis par le BRGM à l'exutoire 17 sous-bassins versants distribués à l'intérieur de la zone d'étude (voir Chapitre II et Fig. VI.6). Le modèle EROS (Ensemble de Rivières Organisées en Sous-bassins) fonctionne comme un modèle global sur chaque sous-bassin considéré et délivre à son exutoire un débit journalier avec deux composantes, les apports par ruissellement et les apports par les nappes. Le modèle a besoin des données météorologiques SAFRAN comme données d'entrée pour réaliser les simulations. Ce modèle a été calé sur l'ensemble du bassin de la Loire à Montjean sur la base des données observées à l'exutoire de 368 sous-bassins au cours de la période 1971-2012.

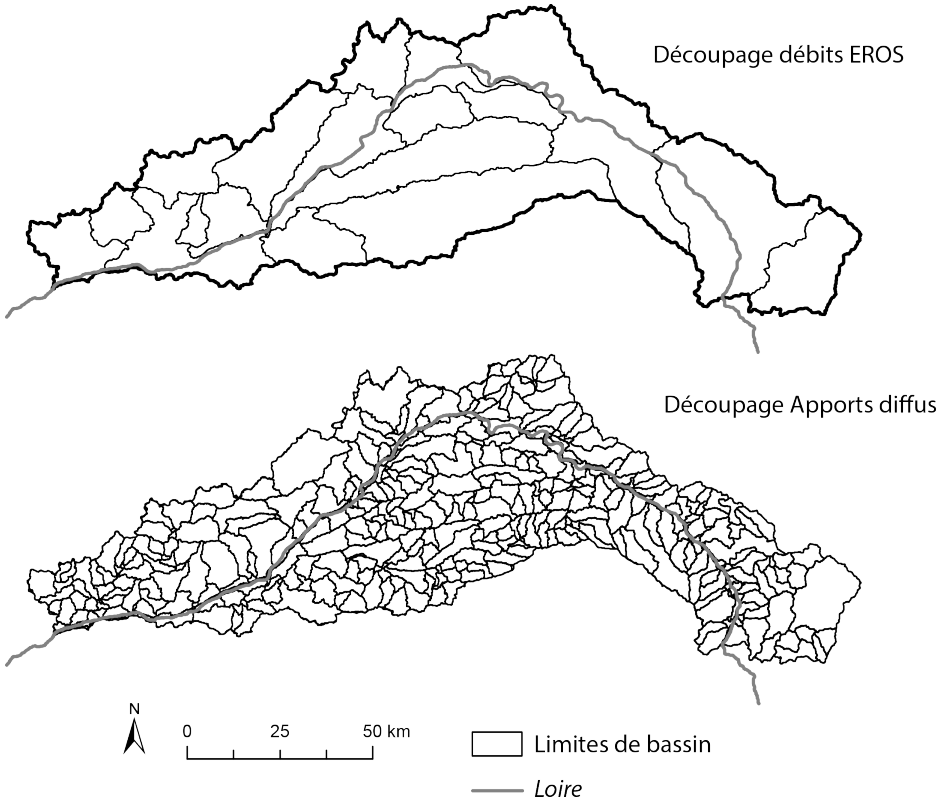


Fig. VI. 6. Découpage de la zone d'étude pour la simulation hydrologique EROS et le calcul des apports diffus.

Afin de renseigner les variations de débit de chaque segment de rivière considéré, les débits simulés par EROS à l'exutoire de chacun des 17 sous-bassins ont été redistribués sur le réseau hydrographique selon l'aire drainée individuellement par chaque segment (Fig. VI.6). Cette aire est approximée en multipliant l'aire du sous-bassin considéré par le rapport entre la longueur de tous les segments situés à l'amont du segment considéré et la somme des longueurs de tous les segments situés sur le sous-bassin. Puis, le débit pour chaque tronçon est calculé en multipliant le débit à l'exutoire du sous-bassin par le rapport entre l'aire drainée au tronçon considéré et l'aire totale du sous-bassin. La dynamique hydrologique (débit ruisselé et de nappe) est donc identique pour tous les segments contenus dans un même bassin du découpage EROS.

VI.2.3. Morphologie des cours d'eau

Malgré la morphologie particulière de la Loire Moyenne avec ses multiples chenaux, le modèle ne considère pas la possibilité des diffluences et reste donc dans le cas d'un chenal unique. Le réseau hydrographique de la BD CARTHAGE® a donc été modifié et les longueurs des 3361 tronçons contenus dans la zone d'étude ont ensuite été calculées. La pente de chacun des tronçons a été calculée à partir d'un MNT de résolution 25m (BD ALTI®).

Les largeurs et profondeurs ont été estimées à partir du débit selon la règle de calcul ESTIMKART (Lamouroux et al. 2010) qui dépend du débit instantané, du module interannuel et d'un jeu de coefficients calés à partir de l'aire de drainage, de la pente du fond, et de l'ordre de Strahler du cours d'eau. La vitesse de déplacement de la masse d'eau et le temps de parcours sur le segment sont ainsi déterminés à partir du débit instantané et de la section mouillée estimée.

VI.2.4. Apports diffus

VI.2.4.1. Travaux antérieurs

Le modèle RIVERSTRAHLER avait était appliqué à la Loire dans le cadre du projet de recherche ICC-Hydroqual (Calens et al. 2010). Les apports diffus et souterrains de nutriments avaient alors été estimés à partir des bases de données d'occupation du sol et de la lithologie du bassin, et selon :

- les travaux de Meybeck (1986) qui permettent d'estimer les apports de silice dissoute à partir

de la lithologie ;

- le travail de Blanchard (2007) qui a constitué une base de données des concentrations en nitrate à l'exutoire de 108 petits bassins versants en amont de tout rejet ponctuel dans le bassin de la Loire ;
- l'analogie entre le bassin de la Loire et celui de la Seine dont les caractéristiques géochimiques sont mieux documentées que celles de la Loire.

Un ensemble de sept classes d'usage des sols avait été défini sur la zone d'étude (Tab. VI.4). Pour chaque classe, des valeurs d'apports diffus de surface ou souterrains étaient renseignés pour les paramètres suivants : nitrate (NO3), ammonium (NH4), phosphore inorganique total (PIT), silice particulaire amorphe non vivante (SiB), carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP) selon trois classes de biodégradabilité (1, 2, 3), matières en suspension (MES) et matières fécales (FEC) (Tab. VI.4 et VI.5). L'analyse spatiale a été réalisée à partir d'un découpage du bassin d'étude en 479 sous bassins de petite taille (≈ 27 km², Fig. VI.6). Les concentrations en silice dissoute ont été calculées à partir de la lithologie simplifiée de la Loire (BD Litho®).

Les apports diffus ont été considérés homogènes et répartis uniformément sur tous les segments contenus dans un même petit sous-bassin.

La validité de cette approche de calcul des apports diffus réalisée antérieurement a été testée en confrontant les concentrations estimées à des données observées.

Les apports de surface ont été comparés aux mesures de qualité des eaux de l'AELB (réseau RNB) en ne considérant uniquement que les stations situées sur des cours d'eau d'ordre de Strahler inférieur ou égal à 2 pour s'affranchir tant que possible des processus biogéochimiques in-stream. Cette comparaison a pu être réalisée pour les apports de MES, nitrate, phosphore et silice dissoute (Fig. VI.7). Dans le modèle, il n'y a pas à proprement parler de variable correspondant à la part organique du phosphore, ce qui rend délicate la comparaison entre les données observées de Ptot ou d'orthophosphate avec les valeurs forcées de PIT. Les correspondances entre concentrations mesurées et estimées comme entrée dans le modèle sont acceptables pour les nitrates uniquement, puisque les corrélations sont particulièrement mauvaises pour les autres paramètres. Les valeurs de MES et de phosphore pour les apports diffus sont extrêmement fortes. Au contraire, les apports de silice sont trop faibles.

De la même manière, les valeurs des apports diffus souterrains ont pu être comparées aux mesures de nitrate et silice dissoute réalisées dans les aquifères du bassin (Fig. VI.8). Seules les mesures dans les

nappes en connexion avec l'hydrosystème ont été sélectionnées. Les résultats montrent une correspondance acceptable pour les concentrations en nitrate, mais médiocre pour la silice dissoute, bien que l'ordre de grandeur soit respecté.

Tab. VI. 4. Apports diffus de surface par classe d'usage des sols pour les variables concernées selon les résultats du projet ICC-Hydroqual (Calens et al. 2010). Les valeurs sont exprimées en µmol L^{-1} sauf pour FEC qui est exprimé en nb d'individus L^{-1}. STH : surface toujours en herbe.

Usage des sols	NO3	NH4	PIT	SiB	COD1	COD2	COD3	COP1	COP2	COP3	MES	FEC
urbain	100	50	50	90	0,05	0,1	2	0,15	0,6	4,25	500	50000
terres arables	1350	2,5	252	798	0,05	0,1	2	0,075	0,3	2,125	4200	1800
cultures permanentes	700	2,5	350	500	0,1	0,1	2	0,04	0,2	1	5000	14209
STH	320	2,5	10	34	0,05	0,1	2	0,021	0,084	0,595	200	25000
forêts	20	0,5	0,2	2,8	0,05	0,1	2	0,015	0,06	0,425	20	2100
zones humides	100	3	2,5	5	0,05	0,1	2	0,015	0,06	0,425	50	1800
autre	400	4,1	10	20	0	0,1	1,9	0,05	0,2	1,1	200	14209

Tab. VI. 5. Apports diffus souterrains par classe d'usage des sols selon les résultats du projet ICC-Hydroqual (Calens et al. 2010).

Usage des sols	NO3	NH4	PIT	SiB	COD1	COD2	COD3	COP1	COP2	COP3	MES	FEC
urbain	100	25	2	3,6	0,01	0,05	1,5	0,006	0,024	0,17	20	200
terres arables	1350	2,5	1,2	3,8	0,01	0,05	1,5	0,006	0,024	0,17	20	200
cultures permanentes	700	2,5	1,4	2	0	0	1,4	0,01	0,02	0,16	20	190
STH	320	0,5	1	3,4	0,01	0,05	1,5	0,006	0,024	0,17	20	200
forêts	20	0,5	0,2	2,8	0,01	0,05	1,5	0,006	0,024	0,17	20	200
zones humides	100	1	1	2	0,01	0,05	1,5	0,006	0,024	0,17	20	200
autre	400	2,5	1	2	0	0	1,4	0,01	0,02	0,16	20	190

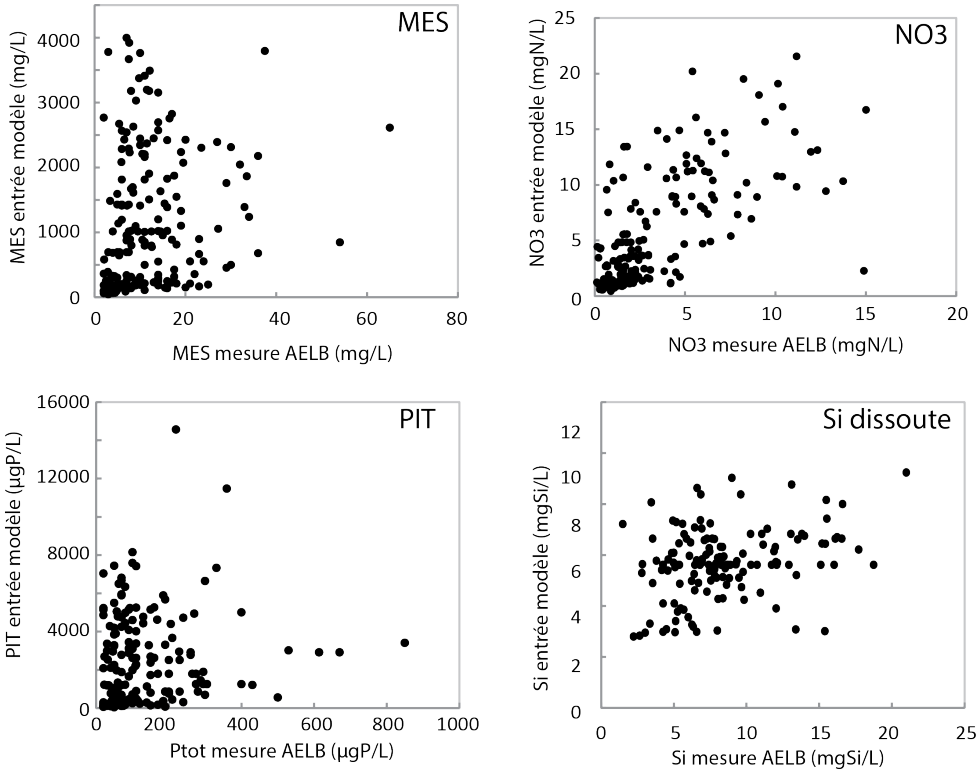


Fig. VI. 7. Comparaison des concentrations moyennes interannuelles 2005-2011 observées sur des cours d'eau de tête de bassin (ordre de Strahler <2) avec les concentrations des apports diffus de surface forcés en entrée du modèle pour les paramètres MES, NO3, PIT et SIO. NB : les estimations de PIT sont comparées à des données de phosphore total observé.

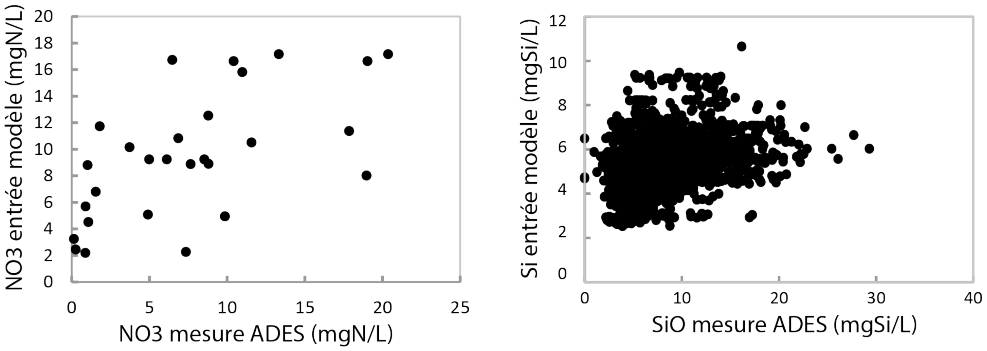


Fig. VI. 8. Comparaison des concentrations moyennes interannuelles 2000-2010 observées dans les nappes libres du bassin avec les concentrations des apports diffus souterrains forcés en entrée du modèle pour le nitrate et la silice dissoute.

Ces comparaisons mettent en évidence le fait que les données de forçage pour les apports diffus avaient surtout été calculées pour que les apports de nitrate estimés soient du bon ordre de grandeur par rapport aux données mesurées. Pour les autres paramètres, les résultats ne sont pas satisfaisants et impliquent de devoir en priorité renseigner ces données de manière plus fiable pour éviter un ajustement de certain paramètres du modèle à partir de conditions de forçages non valables.

VI.2.4.2. Nouvelle estimation des apports diffus de MES et de phosphore

Le caractère P-limitant de la Loire a été clairement illustré dans le chapitre précédent, ce qui implique de devoir simuler correctement la dynamique du phosphore pour atteindre des résultats cohérents sur les autres paramètres. Dans le modèle RIVE, le phosphore biodisponible est calculé à partir de la concentration en PIT selon les lois d'équilibre d'adsorption du phosphore de Langmuir. Les liens entre la dynamique du PO4 et celle des MES sont forts et imposent de devoir renseigner des apports diffus de MES cohérents.

Les concentrations diffuses pour chaque classe d'usage des sols ont été estimés par méthode inverse : on cherche à connaitre quelles sont les valeurs optimales à affecter à chaque classe du sol pour que la concentration estimée soit la plus proche des données observées. Cette méthode a été appliquée aux points de mesure situés sur des cours d'eau en tête de bassin (ordre de Strahler inférieur ou égale à 2). Cette analyse reste grossière, et permet néanmoins de renseigner des concentrations en apports diffus de surface plus cohérents avec les caractéristiques d'érosivité connues du bassin de la Loire (Gay et al. 2014) (Fig. VI.9).

Les concentrations des apports diffus de surface en phosphore inorganique sont calculées à partir des concentrations en MES et de l'estimation des teneurs en phosphore cPIP des matières en suspension pour chaque classe d'usage des sols, selon Calens et al. (2010). De la même manière que pour les concentrations en MES, les ordres de grandeur des apports diffus ré-estimés sont nettement plus proches des concentrations observées dans les cours d'eau. Dans la zone modélisée, la Loire ne rencontre aucun affluent majeur. On considère donc pour une première approche de modélisation des processus biogéochimiques dans la Loire que des apports diffus du bon ordre de grandeur sont suffisants, en attendant d'être en mesure de renseigner de manière plus précise l'ensemble de ces apports de nutriments issus de mécanismes complexes. La sensibilité du modèle aux apports diffus sera discutée en section VI.5 de ce chapitre.

Les concentrations des apports diffus de surface sont identiques aux apports souterrains pour le nitrate et la silice dissoute (Fig. VI.10). En revanche, les valeurs sont toujours plus fortes pour les apports de surface des autres paramètres. La concentration des apports de MES, d'azote et de phosphore atteignent leurs plus fortes valeurs dans les zones où l'agriculture exerce une forte pression sur le système.

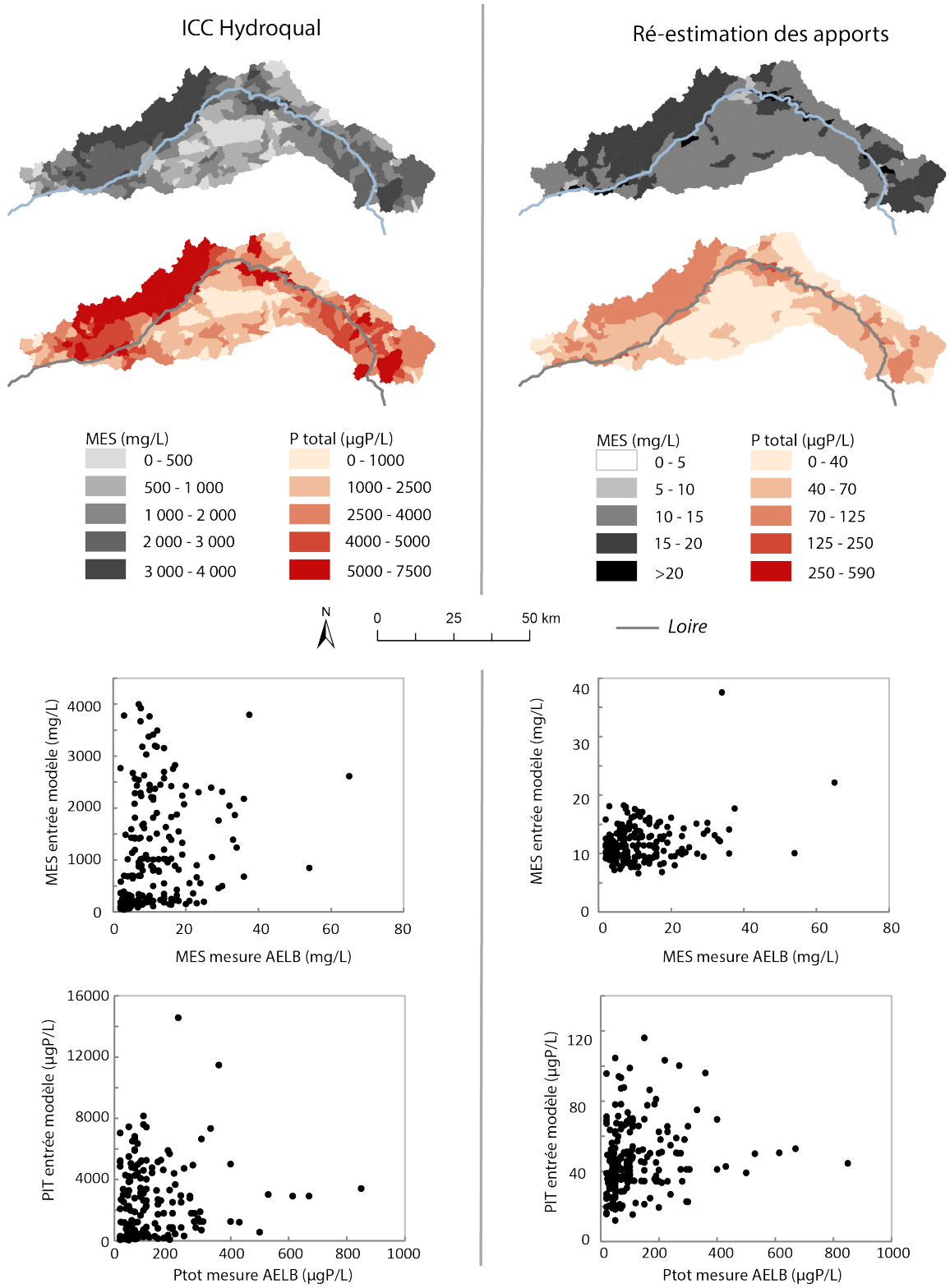


Fig. VI. 9. Modification apportées aux apports diffus de surface de MES et de PIT.

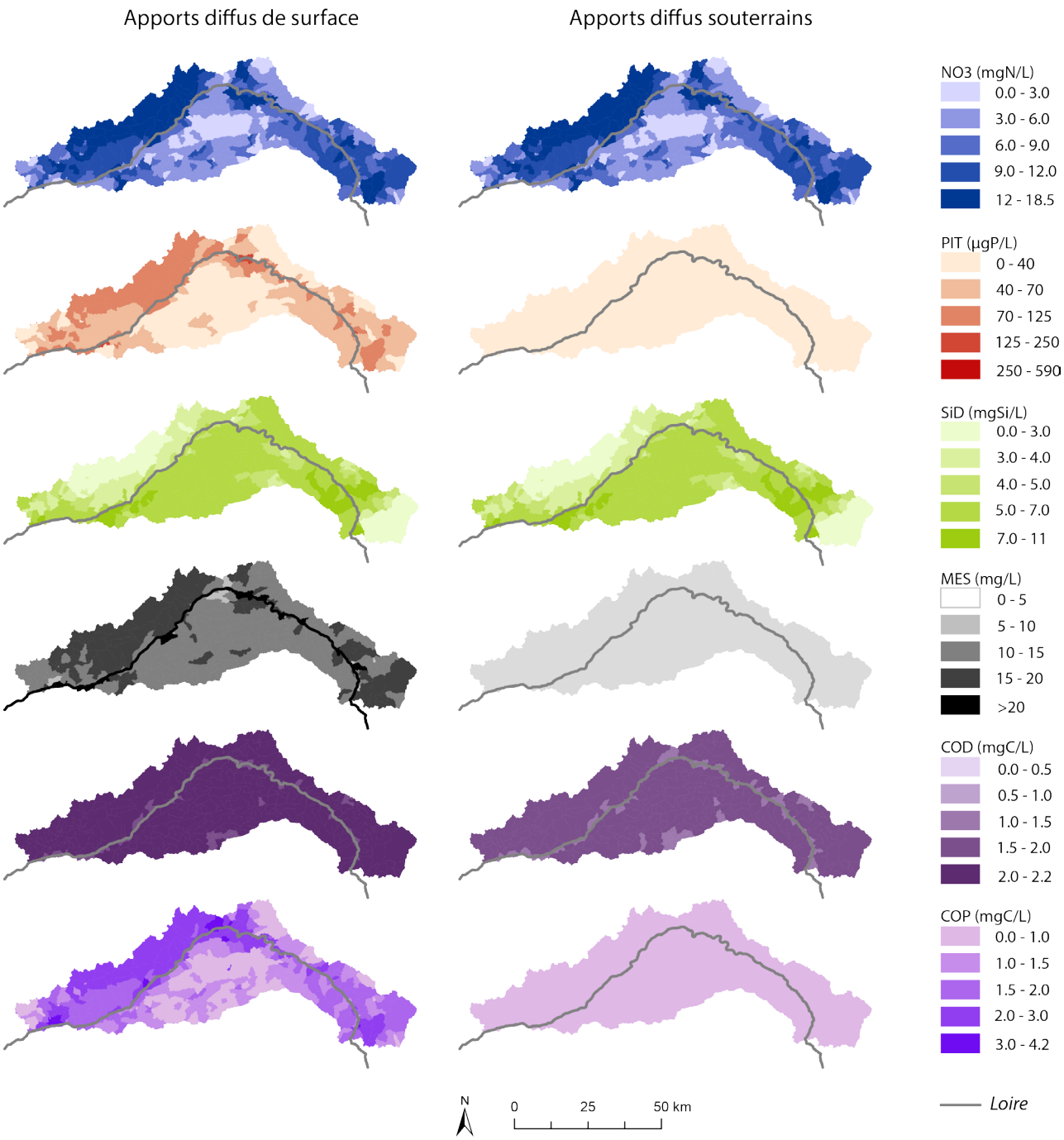


Fig. VI. 10. Apports diffus de surface et souterrains sur la zone d'étude calculés à partir de l'usage des sols et de la lithologie et injectés dans le modèle.

VI.2.5. Apports ponctuels

Les rejets des stations d'épuration domestiques et industrielles sont pris en compte dans le modèle selon la base de données de l'Agence de l'Eau qui recense les rejets de l'année 2010. Les valeurs des flux rejetés sont des moyennes annuelles. Il y a 641 points de rejets sur la zone d'étude. Les principaux rejets sont situés sur le cours principal de la Loire du fait des villes d'Orléans, Blois et Tours (Fig. VI.11).

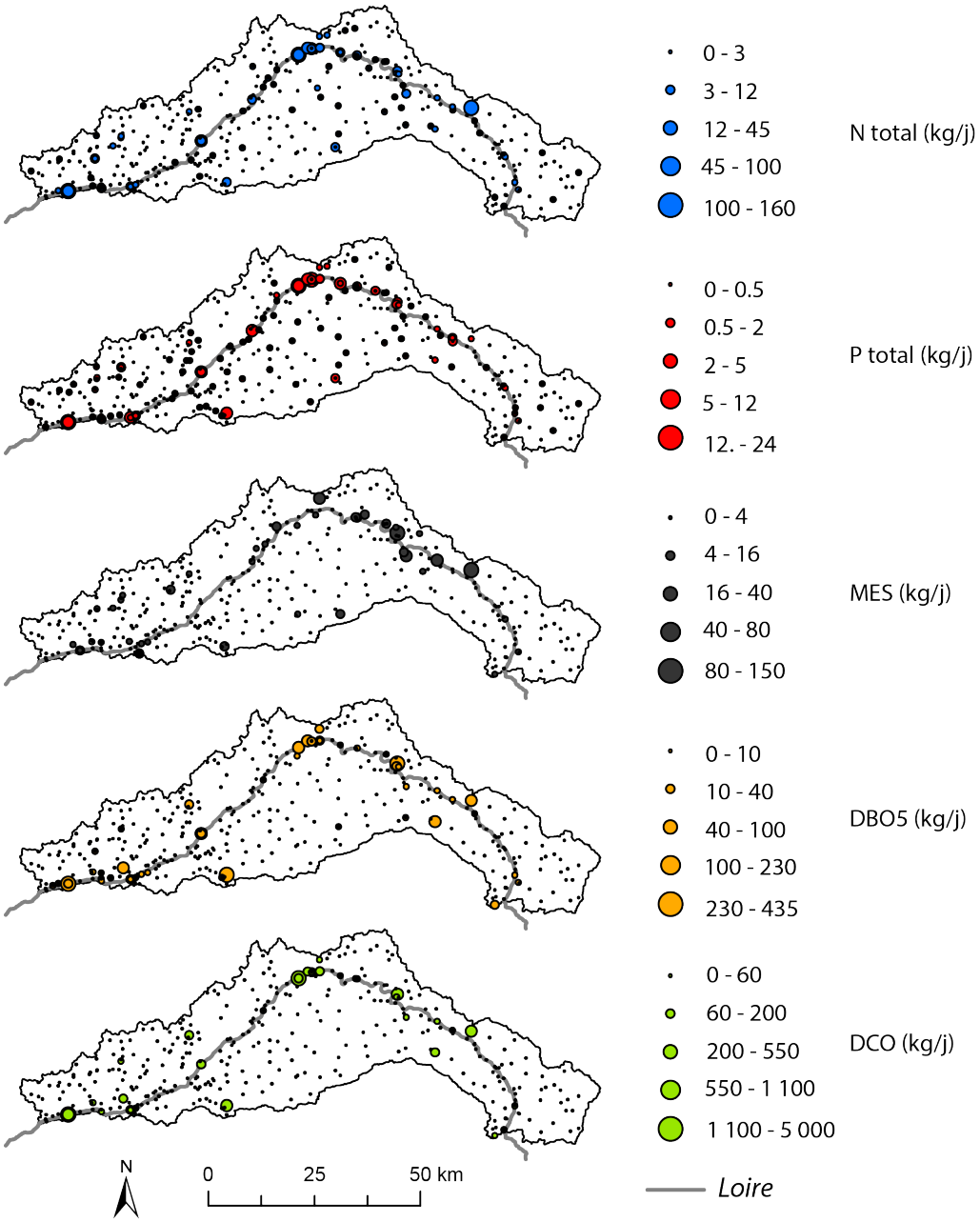


Fig. VI. 11. Rejets ponctuels dans la zone d'étude. Données AELB 2010.

Les données de rejet indiquent les flux rejetés de Ptot, Ntot, MES, DBO5 et DCO. Les flux des différentes espèces d'azote, phosphore et carbone sont ainsi estimés en fonction de la provenance du rejet (Tab. VI.6). Les rejets de carbone organique total (COT) sont estimés de manière empirique à partir des flux de DBO5 et de DCO de la même manière que pour les modèles ProSe ou Riverstrahler (Servais and Billen 2007), sur la base de données de rejet de STEPs situées en Ile de France.

Tab. VI. 6. Répartition des flux ponctuels selon la provenance des rejets.

		type par défaut	Elevage (e.g. bovin)	Sidérurgie à chaud	Sucreries	Papeteries	Abattoirs	Brasseries, Malteries, Boissons	Engrais	Textile	Epuration théorique	Rejet brut domestique (DO)	STEP Biologique + NtK + denitrification + dephosphatation	Lagunes simples
% du flux de COT	COD1	30	15	12	47	20	43	32	32	0,3	3	20	18	0
	COD2	7,5	17,5	3	5	6	1	2	9	0,2	0,75	6	7	5
	COD3	2,5	7,5	3	38	5	1	53	56	0,1	0,25	5	4	90
	COP1	43	20	1	5	3	1	10	1	0,3	4,3	3	25,5	1
	COP2	5	28	1	1	41	53	2	1	0,1	0,5	41	10	1
	COP3	12	12	80	4	5	1	1	1	9	1,2	5	35,5	3
% du flux de Ntot	NO3	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	50
	NO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	NH4	50	30	50	50	50	50	50	50	2	10	50	63	17
	NOD1	20	15	5	25	20	20	20	20	1	4	20	13,5	12,5
	NOD3	5	35	30	20	5	8	25	28	1	1	5	6	15,5
	Npart	25	5	15	5	25	22	5	2	16	5	25	15,5	4
% du flux de Ptot	PO4	70	25	70	70	70	70	70	70	14	14	70	70	95
	POD1	7,5	15	5	23	7,5	15	23	29	1,5	1,5	7,5	7	3
	Ppart	22,5	65	25	7	22,5	15	7	1	4,5	4,5	22,5	23	2

VI.2.6. Données utilisées en entrée de la zone d'étude (Saint Satur, S1)

Les données acquises à Saint Satur (S1) dans le cadre du suivi à échelle journalière de la dynamique biogéochimique de la Loire servent de données d'entrée à la zone modélisée. La période qui correspond à ces mesures est Novembre 2011 – Octobre 2014. Les concentrations mesurées en MES, phytoplancton (diatomées, chlorophycées et cyanobactéries exprimées en chlorophylle *a* selon un ratio C :chl. a = 35), NO3, PO4, Ptot, SiO2, COD et COP sont donc forcées au nœud amont du tronçon correspondant à Saint Satur.

VI.2.7. Données de validation

Les données acquises à Cinq Mars (S2) dans le cadre du suivi quasi journalier de la dynamique biogéochimique de la Loire servent de données de validation. Les concentrations observées en MES, phytoplancton (diatomées, chlorophycées et cyanobactéries exprimées en chlorophylle *a*), NO3, PO4, SiO2, COD et COP sont donc comparées aux valeurs calculées par le modèle au nœud aval du tronçon de rivière correspondant à la station de Cinq Mars.

VI.3. Test de performance du modèle

L'erreur quadratique moyenne (Root Mean Square Error, RMSE, Equ. 6.3) permet de comparer les écarts entre observations et chroniques simulées, exprimée selon l'unité de la variable considérée. Une faible valeur de RMSE indique donc une bonne performance du modèle, puisque la variance et la moyenne de la série d'erreurs générée sont faibles.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(C_{sim_i} - C_{obs_i}\right)^2} \qquad \text{Equation VI.3}$$

où N est la taille de la série considérée, C_{sim_i} est la concentration de l'espèce C simulée pour la ième valeur de la série et C_{obs_i} est la concentration mesurée.

La valeur du RMSE a été calculée sur la période de recouvrement des données modélisées, c'est-à-dire entre Novembre 2011 et Juillet 2014. Sur cette période, le nombre de couples modèle – mesure est variable, selon les paramètres (Tab. VI.7).

Tab. VI. 7. Nombre de couples modèle – mesure sur la période modélisée en fonction des différentes variables mesurées. Le phosphore total mesuré ne peut pas être comparé aux valeurs modélisées, puisqu'il n'y a pas dans le modèle de variable correspondant explicitement à la part organique du phosphore.

Variable	MES	PHY	NO3	PO4	SIO	COD	COP
Nombre de couples modèle - mesure	962	303	314	324	278	325	321

VI.4. Résultats

Les résultats présentés dans cette partie sont ceux issus de la simulation de référence actuelle, basée sur les nouvelles estimations des apports diffus (explicités section 2.4.2) et des ajustements détaillés et discutés dans la partie suivante (VI.5. Analyse critique du modèle). Il est à noter ici que les résultats et leur interprétation peuvent être amenés à être reconsidérés selon les modifications qui pourraient être apportées au modèle dans le futur.

VI.4.1. Temps de calcul du modèle et dispersion numérique

En répartissant le calcul parallélisé sur 16 processeurs, la simulation des variables du module thermique et biogéochimique pour une période d'un an et avec une résolution horaire sur l'ensemble des 3361 tronçons du bassin considéré, est exécutée en 85 minutes environ. Une simulation de trois années consécutives, comme cela a été essentiellement le cas dans ce travail, correspond donc à environ 4h 20min.

Le schéma de résolution numérique du modèle est sujet à des phénomènes de dispersion numérique importante, obligeant à discrétiser plus finement les variations temporelles des espèces biogéochimiques pour que le calcul reste stable (pas de temps de 30 ou 15 minutes). Bien que la sous-discrétisation soit efficace, elle est malheureusement fort couteuse en temps de calcul. Un choix de méthode de résolution numérique différent permettrait probablement de limiter ce phénomène, et pourrait potentiellement diviser par deux le temps de calcul.

VI.4.2. Chroniques simulées à Cinq Mars (S2) pour les principaux paramètres

Par comparaison avec le jeu de données de validation (i.e. les mesurées à S2), le modèle présente des résultats cohérents (Fig. VI.12). Les performances du modèle sont différentes selon les paramètres. La dynamique des MES (RMSE = 15,5 mg L^{-1}) est bonne à l'exception de certains évènements qui ne sont pas reproduits. La simulation du phytoplancton (PHY, RMSE = 14,8 µg L^{-1}) représente bien les variations observées à l'exception d'un évènement simulé en fin d'été 2012 qui n'a pas été observé. La simulation met en évidence les importantes variations intra-journalières du phytoplancton en période de bloom, ce qui explique l'apparence bruitée des chroniques modélisées. Le phosphore inorganique dissous (PO4, RMSE = 20,4 µgP L^{-1}) est assez bien simulé à l'échelle saisonnière, mais souvent

surestimé au printemps. L'épuisement du PO4 en été est correctement simulé, avec de fortes variations intra-journalières illustrant les fluctuations de prélèvement de nutriment par la biomasse phytoplanctonique. Les variations de concentration en nitrate (RMSE = 0.54 mgN L^{-1}) sont bien reproduites par le modèle à l'exception de la fin de période estivale 2013 où les résultats du modèle sont inférieurs aux données observées. La dynamique de la silice dissoute (RMSE = 2.11 mgSi L^{-1}) semble cohérente mais globalement les niveaux de concentration hivernaux sont sous-estimés, et les valeurs sont en général trop faibles en période estivale, suggérant un prélèvement trop important de la silice par les diatomées. Le carbone organique particulaire n'est pas très bien simulé (RMSE = 1.16 mgC L^{-1}), avec des niveaux de concentration plus faibles que les données observées. La production de matière organique autochtone lors des blooms phytoplanctoniques n'est pas suffisamment reproduite. Les niveaux de concentration en carbone organique dissous sont en revanche assez bien simulés (RMSE = 1.61 mgC L^{-1}).

Les variations d'oxygène dissous simulées à l'exutoire de la zone d'étude sont fortes à la fois à l'échelle saisonnière mais aussi intra-journalière en période estivale (Fig. VI.13). Le modèle reproduit donc bien les processus de production/respiration des biomasses phytoplanctonique, bactérienne et zooplanctonique. Malheureusement, nous ne disposons pas de données permettant de confronter les résultats du modèle à des données observées dans la zone d'étude.

Les variations de la couche de sédiment fluide (SED) est saisonnière avec une accumulation en période d'étiage et au contraire une érosion en période de hautes eaux. En conséquence, les variations des autres paramètres benthiques sont aussi saisonnières. Le modèle simule une recharge du phosphore inorganique benthique (BPI) en période hivernale et une diminution en période estivale. A l'inverse, le modèle simule une accumulation de silice biogénique benthique (BBS) en période estivale jusqu'à atteindre un seuil de valeur maximum et diminue ensuite lors des plus forts débits. Il est à noter ici que la dynamique du compartiment benthique est propre à chaque segment. En conséquence, les variations présentées en Figure VI.13 ne peuvent pas être étendues à l'ensemble des 3361 segments de calcul.

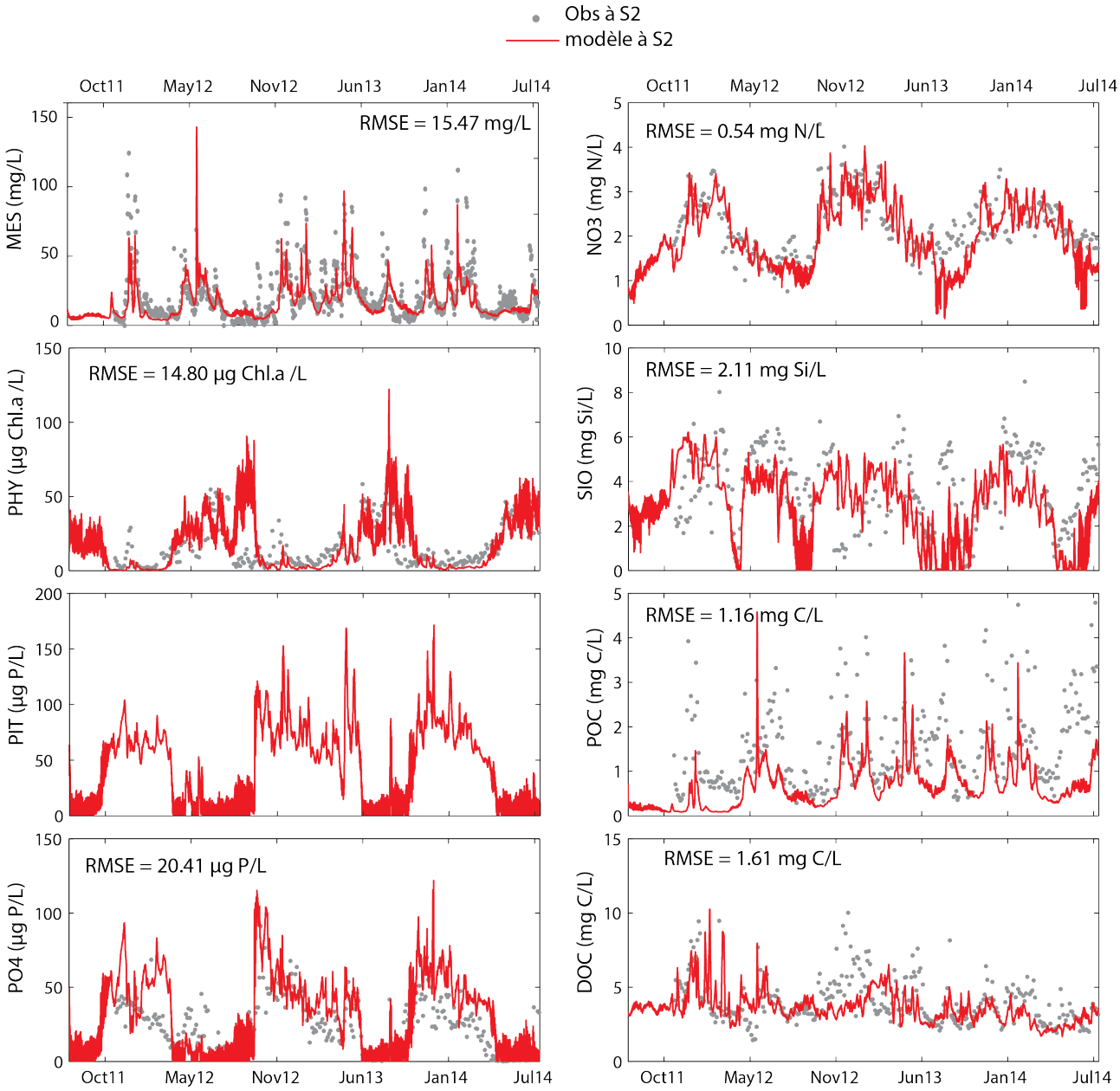


Fig. VI. 12. Résultats du modèle à l'exutoire de la zone d'étude (S2) pour les principaux paramètres.

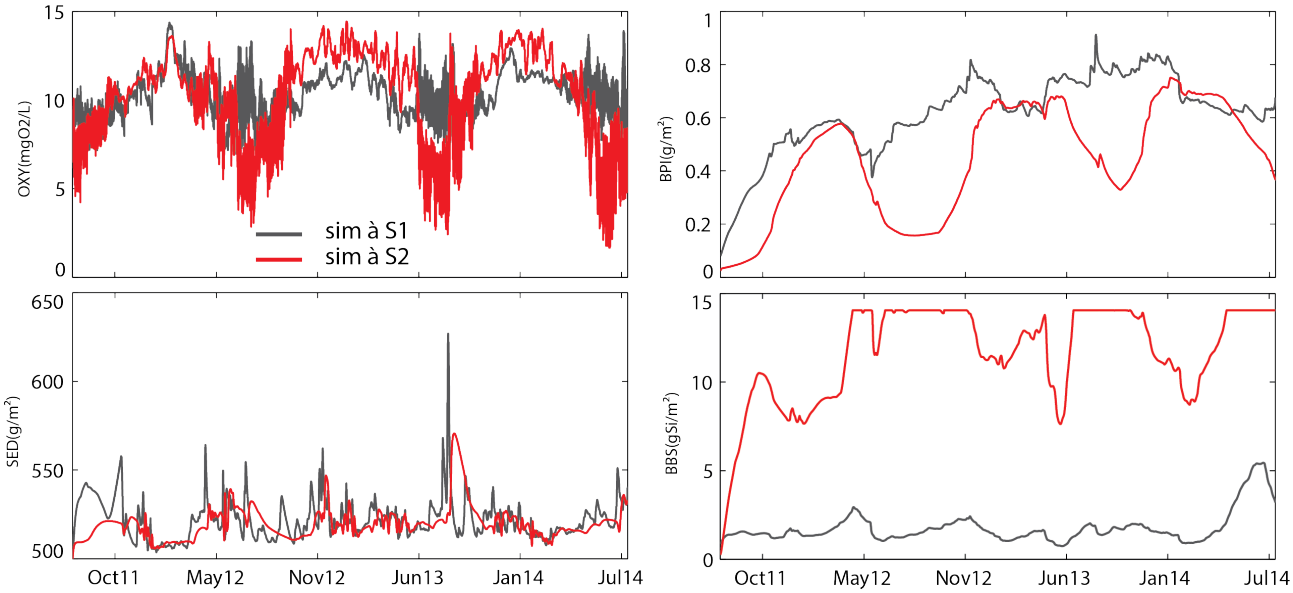


Fig. VI. 13. Résultats de simulation à S1 et S2 pour l'oxygène dissous (OXY) et certaines des variables benthiques : couche de sédiment fluide potentiellement érodable (SED), teneur en phosphore inorganique benthique déposé (BPI) et en silice biogénique benthique déposée (BBS).

VI.4.3. Représentation Lagrangienne des résultats

La résolution temporelle et spatiale du modèle permet d'observer la dynamique simulée des différentes espèces biogéochimiques selon une représentation Lagrangienne, c'est-à-dire que l'on observe les évolutions biogéochimiques en se déplaçant dans l'espace et dans le temps avec la masse d'eau (Figures 6.14 et 6.15). Cette représentation semble plus juste qu'un tracé de l'évolution longitudinale a une date fixe. Il a été choisi de réaliser ce type de représentation en partant du point amont (S1) à deux dates dans des conditions fortement contrastées. La date de départ en période hivernale est le 9 février 2013 qui correspond à un pic de débit à S1 de 950 m3 s^{-1}. Au contraire, la date choisie en période estivale correspond au plus long temps de parcours modélisé durant l'étiage 2013 (Q à S1 ≈ 113 m3 s^{-1}).

En période hivernale, malgré un temps de parcours modélisé de près de 4 jours entre S1 et S2, le phytoplancton ne se développe pas (<5 µg chl. a L^{-1}) (Fig. VI.14). Les concentrations en phosphore restent stables autour de 60 µg PIT L^{-1} et de 30 µgP-PO4 L^{-1}. Les niveaux de nitrate restent relativement constants autour de 2,8 mgN-NO3 L^{-1}. Les concentrations en silice dissoute diminuent sensiblement en allant vers l'aval, de 5 à 4 mg Si L^{-1}. Le modèle simule moins de concentration en MES en allant vers l'aval. La teneur en oxygène dissous augmente légèrement de 11 à 12 mg O2 L^{-1}. Enfin, la biomasse bactérienne hétérotrophe (BAG et BAP) et zooplanctonique (ZOC et ZOR) ne se développe pas durant ce

parcours et reste donc à des niveaux quasi nuls (Fig. VI.15). Le temps de parcours estimé par le modèle est long par rapport au temps de transfert connu en temps de crue entre S1 et S2 qui est d'environ 2 jours.

En été (Août 2013), le modèle estime que la masse d'eau met presque 9 jours à parcourir la distance entre S1 et S2. De manière intéressante la biomasse phytoplanctonique maximale développée n'est pas atteinte au point le plus en aval. En effet, la concentration en PHY est d'environ 12 µg chl. a L^{-1} à S1 et augmente fortement jusqu'à environ 90 µg chl. a L^{-1} au cours du quatrième jour avant de fluctuer puis de décliner vers 42 µg chl. a L^{-1} à S2. De manière simultanée, les concentrations en phosphore inorganique initialement à 165 µg PIT L^{-1} et 115 µg P-PO4 L^{-1} sont fortement abattues en quatre jours et demi de temps de parcours et restent très faibles en allant vers l'aval avec des légères fluctuations. La concentration en nitrate de l'ordre de 1 mg N-NO3 L^{-1} baisse très légèrement. La silice dissoute est abattue en allant vers l'aval, de 3,5 mg Si L^{-1} à S1 jusqu'à épuisement, mais cela ne survient pas avant le septième jour. Les MES ne font que décroitre, et l'oxygène dissous est d'abord maintenu à près de 10 mg O2 L^{-1} puis diminue vers près de 5 mg O2 L^{-1} à partir du quatrième jour, en même temps que la biomasse phytoplanctonique. Le zooplancton se développe de manière concomitante avec la biomasse phytoplanctonique et atteint près de 3.5 µgC L^{-1} en arrivant à S2. De manière similaire, les bactéries hétérotrophes (de grande taille) augmentent au gré du parcours avec un maximum à près de 0.8 mgC L^{-1} au cours du sixième jour de parcours.

Ces résultats indiquent clairement la limitation du développement du phytoplancton par le phosphore, toutes les réserves de phosphore étant épuisées après 4 jours de parcours. Les légères fluctuations de phosphore inorganique au-delà des 4 jours sont liées à un uptake nocturne plus faible, laissant le temps au système d'être légèrement rechargé en phosphore disponible par désorption ou apport depuis le compartiment benthique. Ces faibles quantités de PO4 sont aussitôt consommées à la reprise de l'activité primaire. L'oxygène dissous est relativement stabilisé dans la masse d'eau tant que le phytoplancton se développe et produit de l'oxygène, puis diminue fortement du fait d'une production primaire limitée et surtout par la forte respiration des biomasses bactériennes et zooplanctoniques qui se met en place au-delà du quatrième jour.

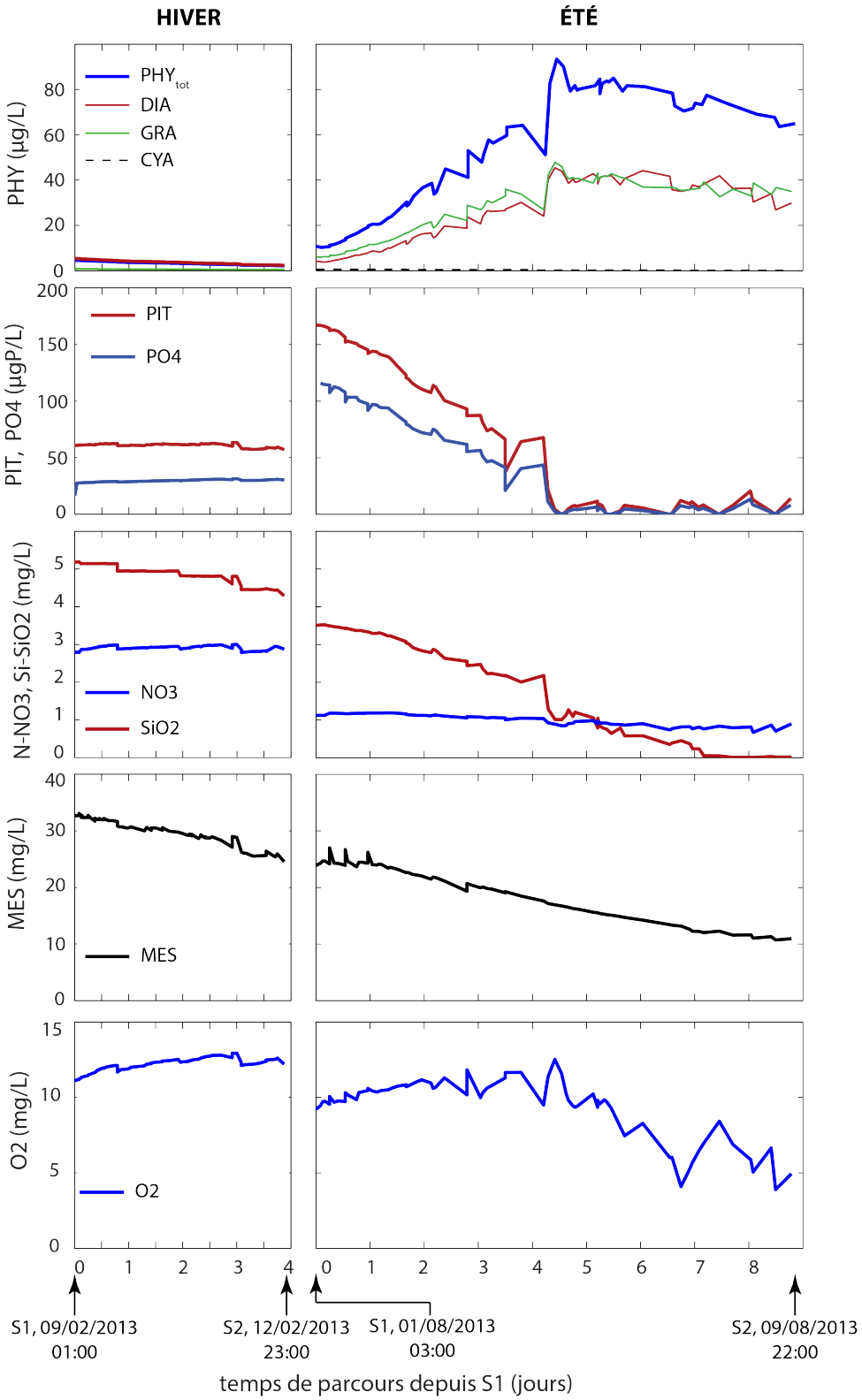


Fig. VI. 14. Evolution longitudinale Lagrangienne en période hivernale et estivale des concentrations simulées en phytoplancton, nitrate, silice dissoute, phosphore inorganique total, orthophosphate, MES et oxygène dissous.

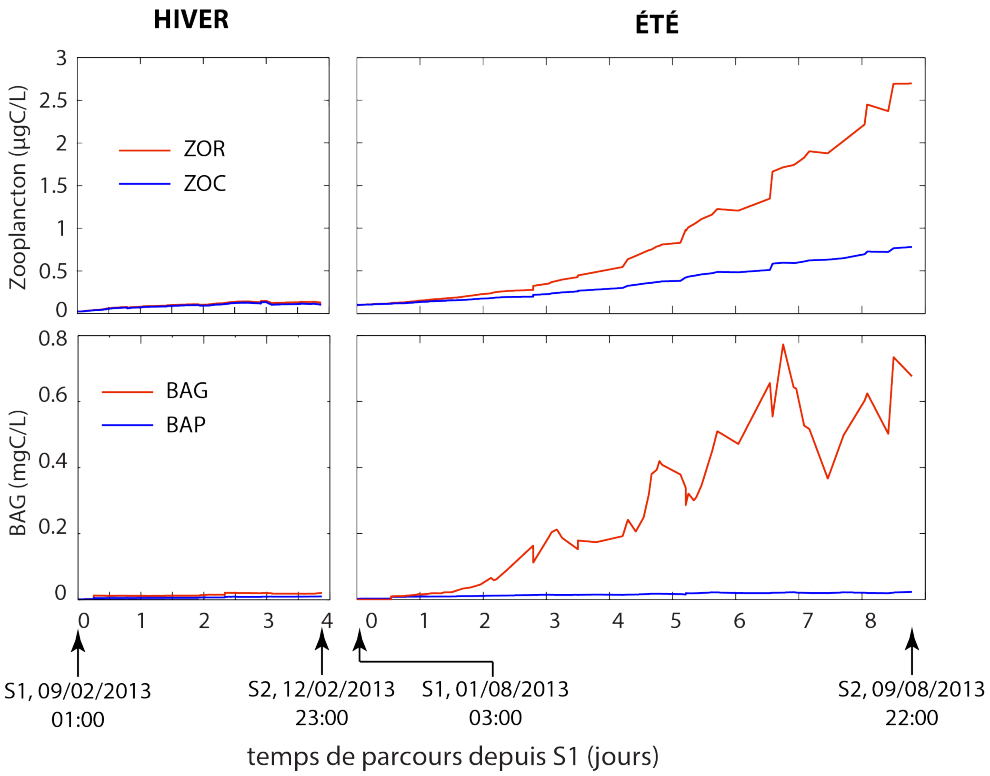


Fig. VI. 15. Evolution longitudinale Lagrangienne en période hivernale et estivale des biomasses zooplanctoniques et bactériennes hétérotrophes simulées.

VI.4.4. Bilan de flux pour chaque composante des principaux paramètres

L'analyse des données simulées permet de calculer les flux entrant et sortant du système pour les différents processus pris en compte. Les figures VI.16 à VI.21 représentent les flux dans la Loire entre S1 et S2 des différents processus intervenants dans le calcul de certains paramètres au cours de deux périodes très contrastées. Les deux périodes choisies correspondent à l'hiver et l'été 2013. Les crues étaient particulièrement marquées dans la première période et le bloom de phytoplancton clairement défini dans la deuxième période (périodes nommées « H2 » et « B2 » dans les Chapitres IV et V).

Le bilan de flux des MES montre le transfert important des particules de l'amont vers l'aval. Les processus d'érosion/dépôt sont équilibrés, ce qui conduit à un flux à S2 relativement proche du flux entrant à S1.

Le phytoplancton ne se développe significativement que dans la Loire. Bien que la croissance du phytoplancton soit très importante en été, une part significative est sujette à la mortalité. De même, dans le cas des diatomées, la sédimentation des cellules est significative.

En période hivernale, l'essentiel du flux de phosphore est issu de la station amont, et ce flux est transféré vers l'aval. Une part importante du phosphore sous forme particulaire est déposée, mais l'équivalent est repris par érosion du lit. L'été, la part de minéralisation du phosphore par les bactéries hétérotrophes est considérable. Il s'agit même du plus fort apport de P inorganique au cours de cette période. Le phytoplancton absorbe cependant une très grande quantité de ce phosphore disponible, ce qui laisse à l'aval, à S2, un flux de phosphore inorganique faible. Les apports de phosphore par les rejets ponctuels sont négligeables devant le flux venu de l'amont, mais une part importante de ce flux à S2 est probablement constituée en grande partie par les rejets ponctuels dans la Loire Amont (environ 500 kgP $jour^{-1}$ sont rejetés dans cette partie du bassin de la Loire). Le compartiment benthique semble fonctionner comme une source de phosphore, qui diffuse l'été le phosphore qui s'est accumulé l'hiver.

Une partie significative des flux de nitrate viennent des apports latéraux, en période hivernale et estivale. Les flux de nitrate ne sont que faiblement impactés par l'activité phytoplanctonique, ce qui confirme les études précédentes sur ce point (Minaudo et al. 2015a; Minaudo et al. 2015b). Le benthos de la Loire fonctionne comme un puits d'azote en période hivernale et estivale. L'essentiel des apports de silice vient de l'amont et une part importante de ces apports est abattue par l'activité des diatomées en période estivale. Enfin, les flux d'oxygène dissous augmentent en allant vers l'aval en période hivernale du fait d'une réaération considérable de la masse d'eau. Au contraire, les flux d'oxygène dissous diminuent significativement en période estivale du fait de la respiration des biomasses bactérienne et zooplanctonique et ce malgré une forte production primaire.

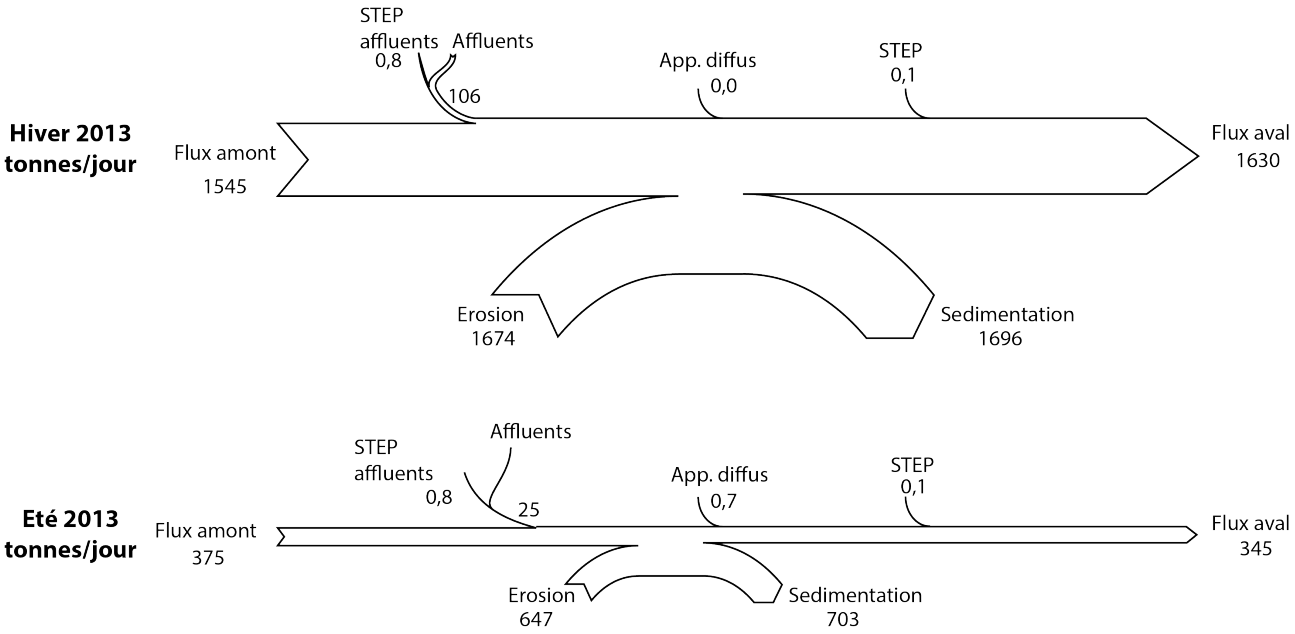


Fig. VI. 16. Bilan de flux des MES entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2).

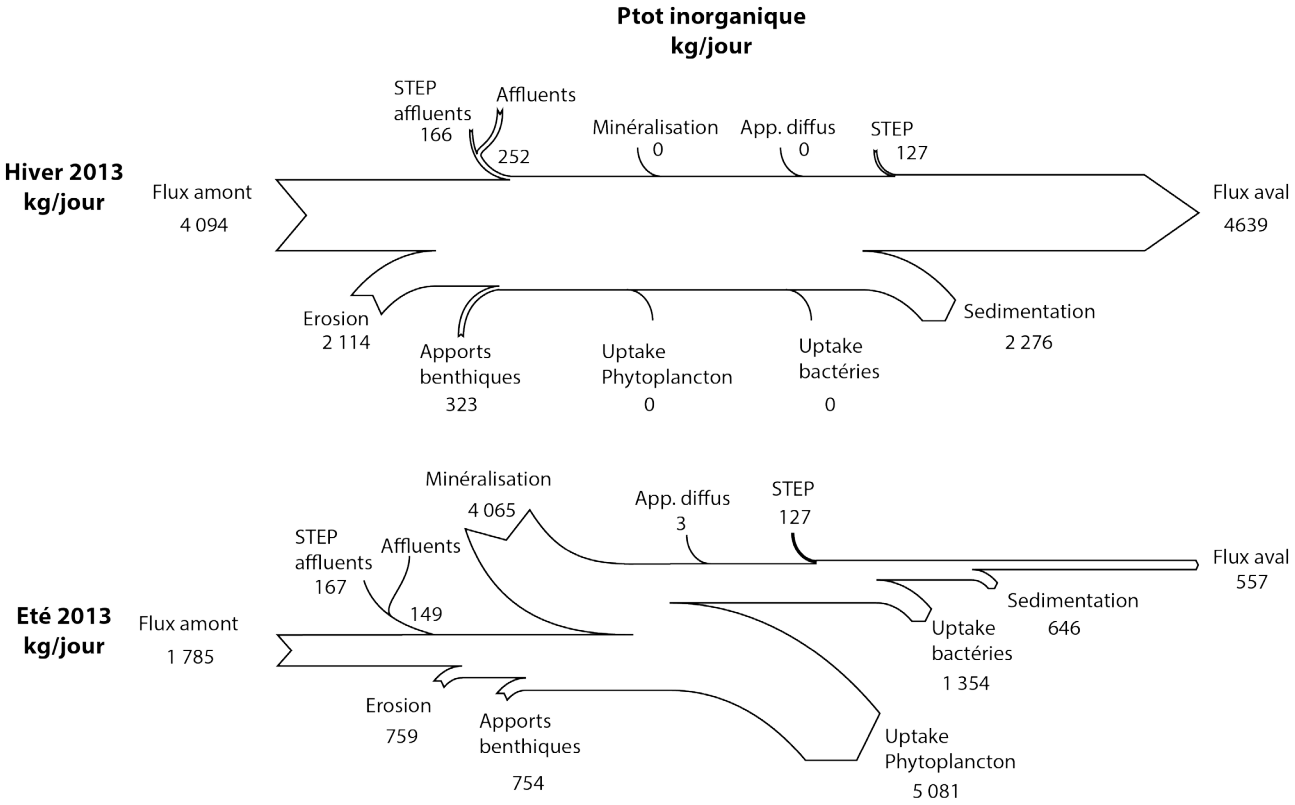


Fig. VI. 17. Bilan de flux de phosphore inorganique total entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2).

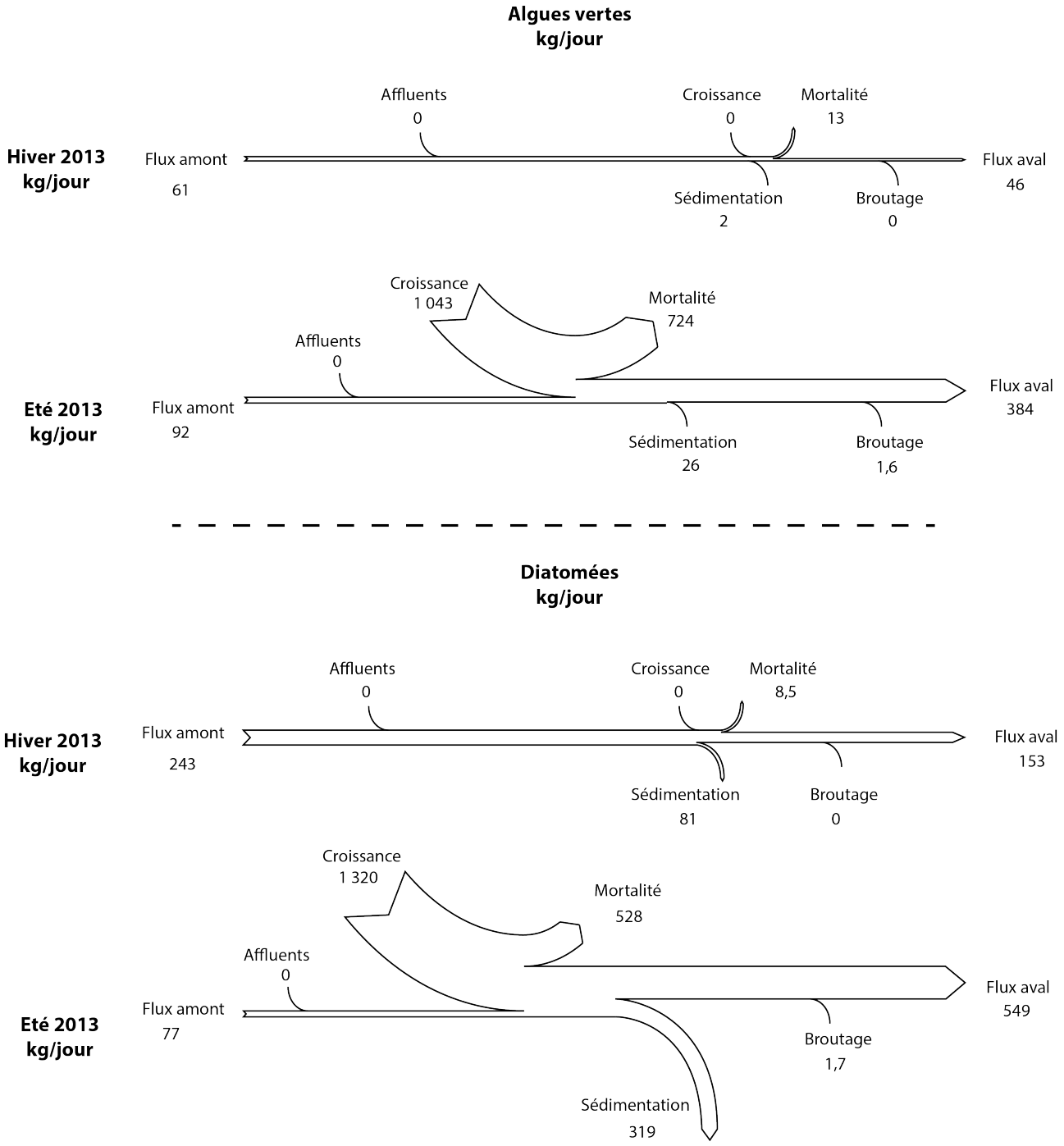


Fig. VI. 18. Bilan de flux des algues vertes et diatomées entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2).

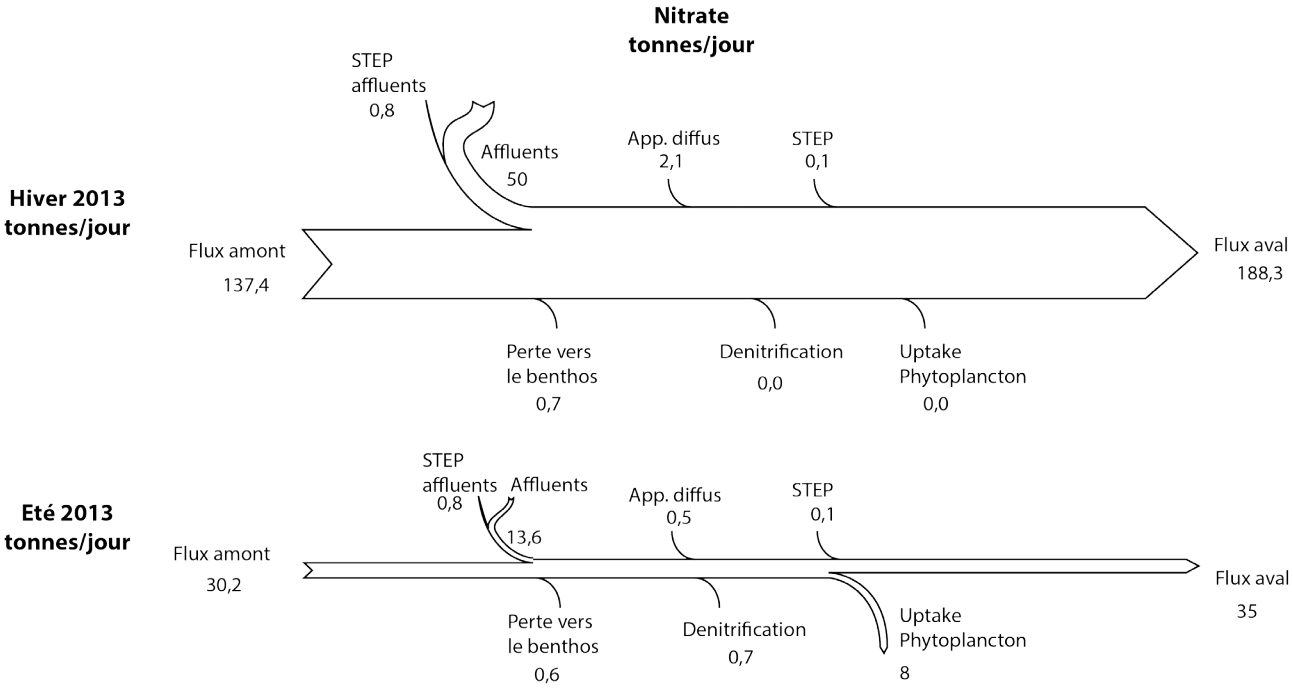


Fig. VI. 19. Bilan de flux de nitrate entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2).

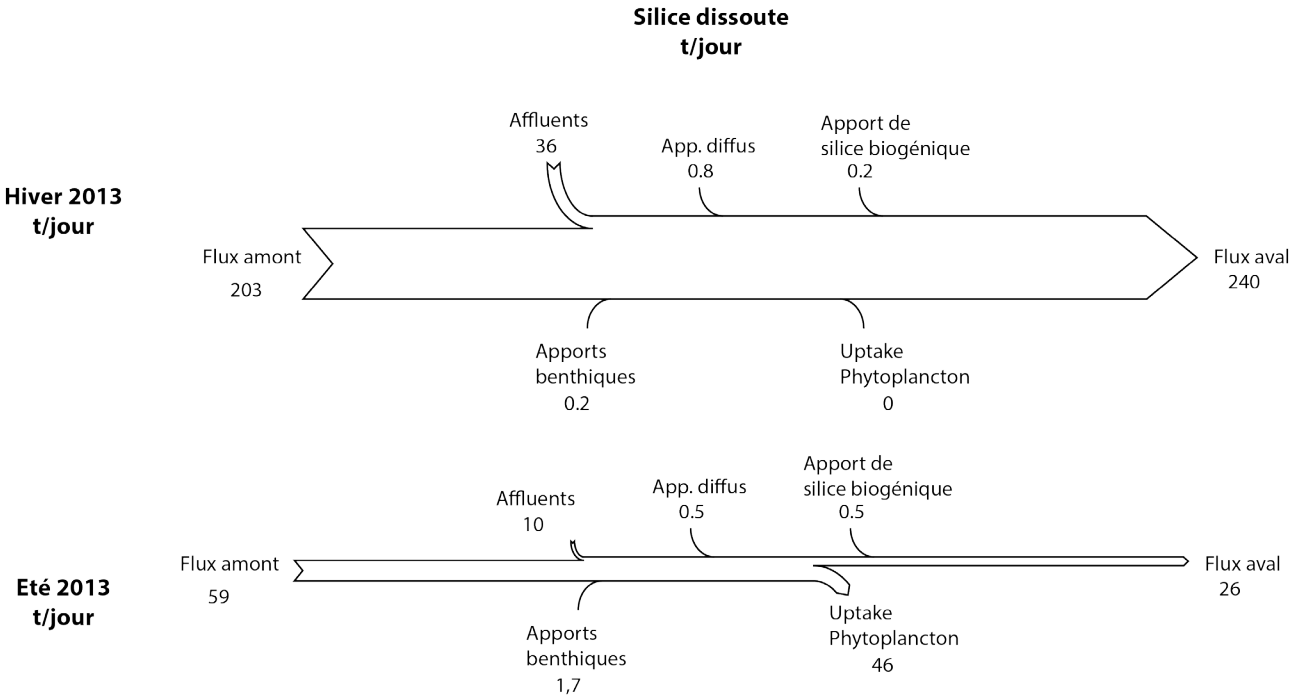


Fig. VI. 20. Bilan de flux de silice dissoute entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2).

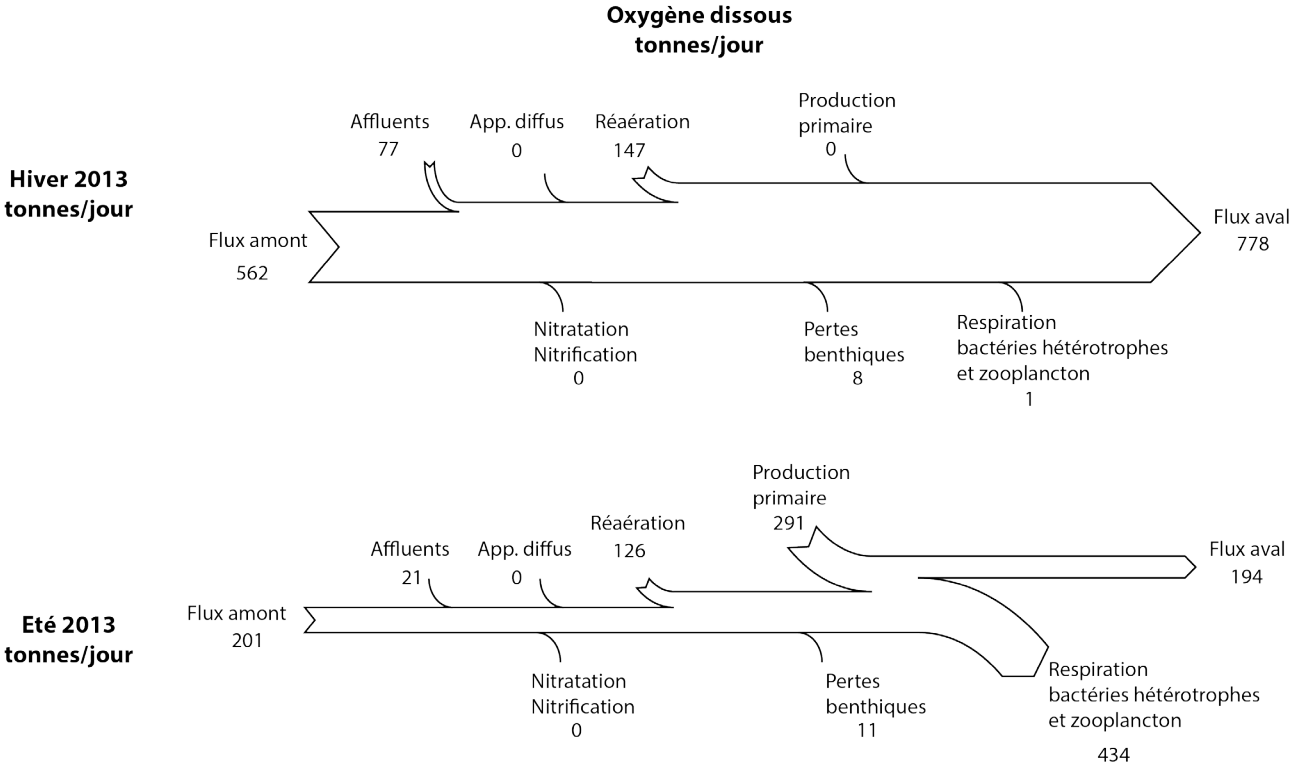


Fig. VI. 21. Bilan de flux d'oxygène dissous entre S1 et S2 en période humide (hiver 2013, H2) et en période estivale (été 2013, B2).

Tab. VI. 8. Comparaison des flux modélisés à S2 aux flux calculés à partir des données mesurées au cours de périodes à dominance hydrologique (H1, H2, H3) ou biologique (B1, B2, B3).

		MES	PHY	PIT	Ptot	PO4	NO3	Ntot	Si	O_2	COD	COP
Evènement	Flux issu de	t j^{-1}	t j^{-1}	tP j^{-1}	tP j^{-1}	tP j^{-1}	tN j^{-1}	t j^{-1}	tSi j^{-1}	tO2 j^{-1}	tC j^{-1}	tC j^{-1}
H1	mesures	2373	0,395			2,2	171	200	279		387	115
01/12/11 – 14/02/12	modèle	1164	0,114	3,3		2,1	277		280	600	281	22
écart (%mesuré)		51	71			2	62		0		27	81
H2	mesures	2279	0,464		6,5	2,5	190	222			372	117
01/12/12 – 05/03/13	modèle	1630	0,199	4,7		2,6	188		240	778	246	73
écart (%mesuré)		28	57			5	1				34	38
H3	mesures	1743	0,337		5,1	1,6	117	140	241		209	108
29/09/13 – 04/03/14	modèle	1171	0,151	4,1		2,5	249		190	615	159	55
écart (%mesuré)		33	55			58	113		21		24	49
B1	mesures	456	0,657			0,4	29	38	107		86	37
01/06/12 – 27/08/12	modèle	365	0,829	0,2		0,1	65		88	177	100	22
écart (%mesuré)		20	26			75	124		18			41
B2	mesures	559	0,757		1,8	0,4	42	55	75		105	44
02/06/13 – 05/09/13	modèle	345	0,932	0,6		0,3	35		26	194	79	22
écart (%mesuré)		38	23			20	17		65		25	50

Les écarts de flux à la sortie du système entre les flux calculés à partir des données observées et les flux simulés par le modèle peuvent être importants (Tableau VI.8). Par exemple, les flux de MES sont en général sous-estimés (20 à 50%), à l'inverse des flux de phytoplancton en été qui sont surestimés (25%). Les écarts de concentration simulée ne sont pas la seule source de différence sur les flux calculés. La variation des valeurs au sein d'une même journée est en effet importante pour la plupart des variables en période estivale, et les valeurs ainsi simulées sont comparées à des flux calculés à partir de données mesurées tous les trois jours. L'erreur sur les flux observés compte tenu de la fréquence d'échantillonnage est donc à prendre en compte. De plus, il a été remarqué que le modèle nécessite un temps de mise à l'équilibre qui correspond à l'ajustement des conditions aux limites du modèle en fonction des chroniques simulées. Cet ajustement est particulièrement observable sur les variables benthiques. L'évènement H1 fait très probablement partie de ce « temps de chauffe », et explique sans doute en partie les écarts importants de flux simulés par le modèle avec les observations sur la même période.

VI.5. Analyse critique du modèle

La modélisation du fonctionnement biogéochimique n'a pas donné des résultats satisfaisants dès les premières simulations, obligeant à ajuster certains paramètres. Il est apparu qu'une modélisation correcte de la dynamique du phosphore était indispensable pour obtenir des résultats de simulation cohérents pour les autres paramètres, en particulier pour le phytoplancton dont le développement dans la Loire est contrôlé par les apports en phosphore biodisponible (Chapitre V). Or, parmi toutes les variables primaires du modèle, la concentration en phytoplancton est justement celle que l'on souhaite modéliser correctement puisqu'elle est la première variable reflétant les conséquences de l'eutrophisation. La dynamique du phosphore inorganique dans le modèle a semblé particulièrement sensible à la qualité de la modélisation des matières en suspension du fait des interactions fortes du phosphore entre les phases particulaires et dissoutes. Ainsi, parmi les nombreux éléments modélisés, la sensibilité du modèle a été testée en priorité sur les paramètres régissant la dynamique des MES et du phosphore, en lien avec les modifications des apports diffus de MES et de PIT effectuées (voir section VI.2.4).

VI.5.1. Liens de dépendance entre les variables du modèle

L'interdépendance des variables les unes par rapport aux autres dans le modèle biogéochimique est très forte. En réalité, seule la dynamique des MES et de la couche de sédiment potentiellement mobi-

lisable (SED) peut être isolée des autres processus. Tous les autres éléments sont reliés directement ou indirectement. La Figure VI.22 illustre les liens de dépendance entre les variables, et ainsi le niveau de complexité pour le calage des paramètres-clés puisqu'une modification d'un coefficient agit et rétroagit sur presque toutes les variables au cours du calcul.

A titre d'exemple, le phosphore inorganique est modélisé en tenant compte des apports par minéralisation de la matière organique, des prélèvements par les biomasses bactériennes et phytoplanctoniques, des échanges entre la colonne d'eau et le benthos, et des phénomènes d'érosion et de dépôt du phosphore dans la phase particulaire (Fig. VI.23). La modification d'un seul des coefficients régissant l'un de ces processus aura donc une incidence sur un grand nombre de variables, qui auront elles-mêmes des répercussions sur d'autres variables, impactant directement ou indirectement l'une des variables essentielles au calcul de la dynamique du phosphore inorganique. Les mêmes types de schéma pour toutes les variables primaires du modèle sont placés en Annexe C de ce manuscrit.

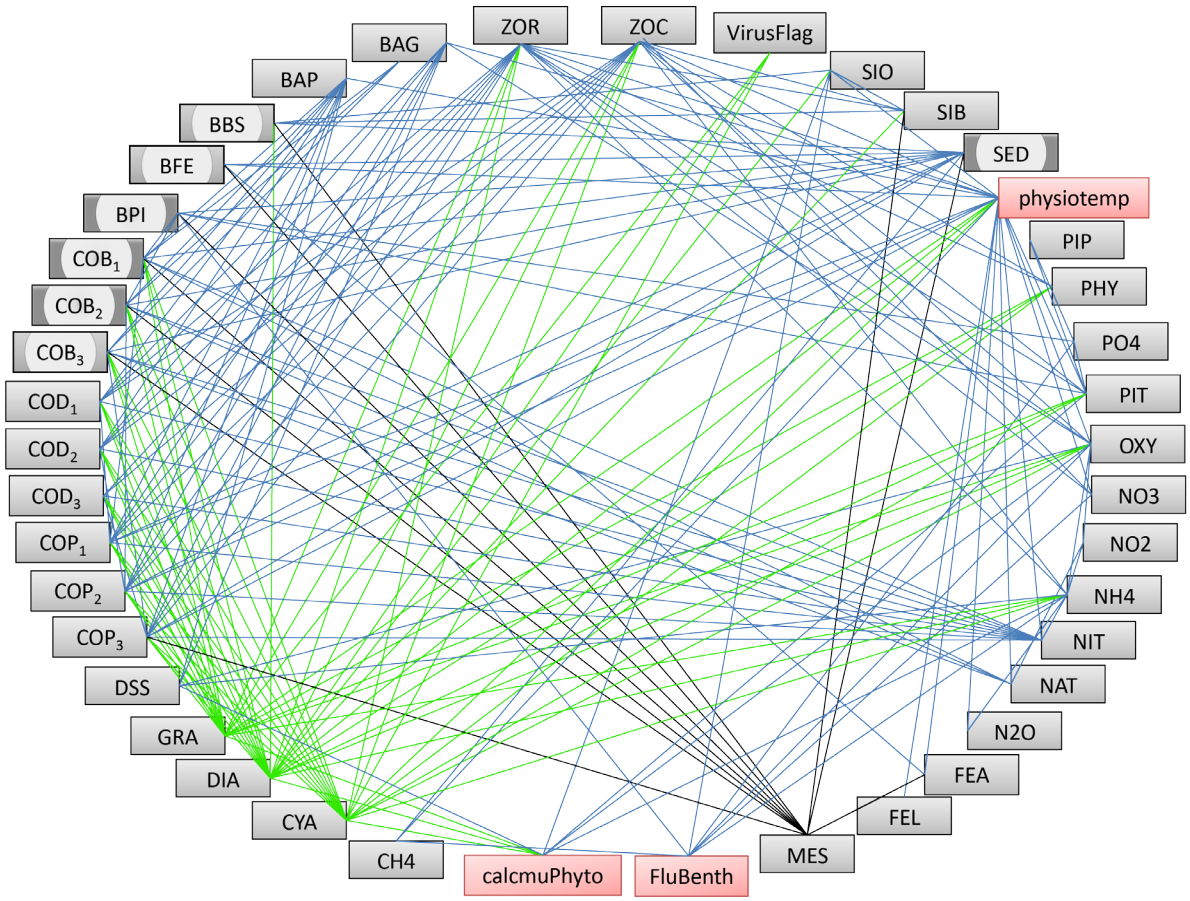


Fig. VI. 22. Liens de dépendance entre les principales variables du modèle biogéochimique. Les boites grises symbolisent des variables du compartiment EAU au contraire des boites auréolées gris foncé qui représentent les variables du compartiment benthiques. Les boites rouges symbolisent des procédures de calcul. Les connecteurs par défaut sont bleus, ceux liés au phytoplancton sont verts, et les noirs sont en lien avec la dynamique des MES.

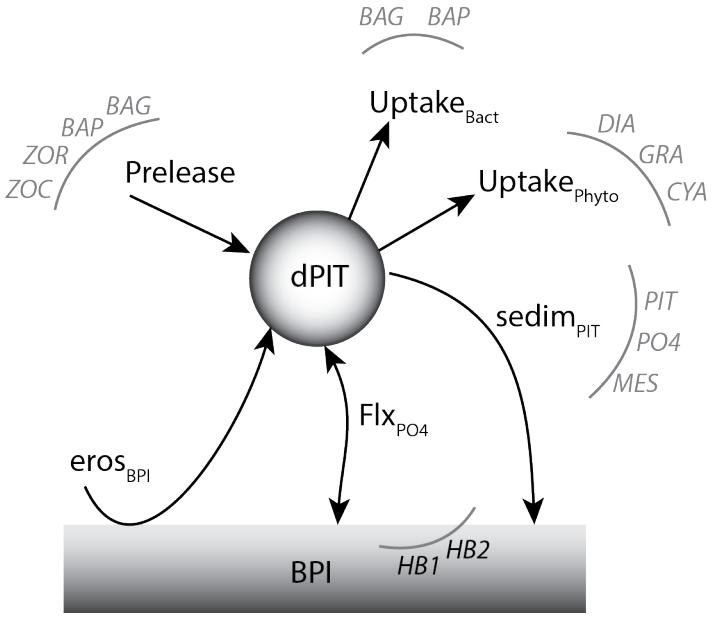


Fig. VI. 23. Schéma conceptuel des processus et variables en lien avec le calcul d'un incrément pour la variable phosphore inorganique total (PIT). Prelease : minéralisation par le zooplancton et les bactéries hétérotrophes, UptakeBact : prélèvement de phosphore par la biomasse bactérienne, UptakePhyto : prélèvement de phosphore par la biomasse phytoplanctonique, seimPIT : sédimentation du phosphore inorganique particulaire, FlxPO4 : flux de PO4 entre le benthos et la colonne d'eau, eros BPI : apport de phosphore par érosion de sédiments chargés en phosphore.

VI.5.2. Calage de la dynamique des MES et du phosphore

La dynamique des concentrations en MES est calculée en faisant à chaque pas de temps le bilan des particules qui sédimentent et de celles qui sont mobilisées sous l'action de l'énergie hydraulique. La sédimentation des particules dépend en premier lieu de la vitesse de chute des particules (Vs_{MES}). L'érosion de la couche de sédiments fluide est définie selon une capacité érosive Cap_{MES} qui dépend elle-même de la vitesse de déplacement de la masse d'eau.

$$eros_{MES}(t) = \frac{Vs_{MES}}{depth(t)} \cdot (Cap_{MES} - MES(t-1)) \cdot \frac{SED(t-1) - SED_0}{SED_0}$$

Equation VI.4

$$Cap_{MES}(t) = Veli_0 + Veli_1 \cdot V^3$$

Equation VI.5

$$sedi_{MES}(t) = \frac{Vs_{MES}}{depth(t)} \cdot MES(t-1)$$

Equation VI.6

où $eros_{MES}$ et $sedi_{MES}$ sont respectivement la part de sédiments du fonds mobilisés et la part de sédiments déposés à l'instant t. SED_0 correspond à l'épaisseur de la couche de sédiments à l'instant initial, $Veli_1$ et $Veli_0$ sont des paramètres de l'érosivité et depth est la profondeur d'eau à l'instant considéré.

Les premières simulations avec le jeu de coefficients initiaux sous estimaient largement les MES au point aval S2 (Fig. VI.24). La majorité du signal de MES en entrée à S1 était abattu par phénomène

de sédimentation. Par ailleurs, l'érosion très limitée de la couche de sédiment fluide sous l'action des forces hydrodynamiques ne remobilisait pas suffisamment les sédiments déposés.

L'analyse des données journalières de MES acquises dans le cadre du suivi de l'eutrophisation de la Loire (Voir Chapitre V) montrent la propagation de particules de même nature entre S1 et S2, en particulier lors des pics de MES allochtone. Un ajustement numérique des valeurs de vitesse de sédimentation a donc été effectué pour tenter de mieux modéliser le transfert des particules de l'amont vers l'aval. Pour ne pas non plus attribuer des valeurs incohérentes de vitesse de sédimentation, le coefficient Veli1 d'érosion de la couche de sédiments fluide a également été ajusté.

Les valeurs identifiées comme les plus adaptées à la Loire sont les suivantes :

$Veli_0 = 100$ $\quad mgMES\ L^{-1}$

$Veli_1 = 2000$ $\quad \dfrac{mgMES/L}{(m/s)^3}$

$Vs_{MES} = 0.025$ $\quad m\ h^{-1}$

Les modifications effectuées augmentent très nettement la qualité des chroniques simulées (Fig. VI.24). Les résultats du modèle sont donc fortement sensibles aux choix de modélisation de la dynamique des particules solides.

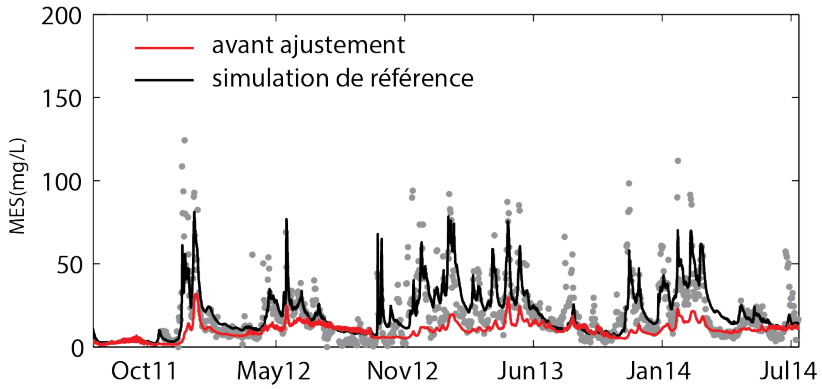


Fig. VI. 24. Comparaison des concentrations de MES simulées avant et après les modifications apportées aux paramètres de dynamique sédimentaire.

Dans le modèle, la concentration en phosphore inorganique disponible est calculée sur la base des lois d'équilibre de Langmuir à partir du phosphore inorganique total. Deux coefficients entrent en jeu : la teneur en phosphore inorganique contenue dans les MES (Pac), et la constante de demi saturation de l'adsorption du phosphore (Kpads) (équations 6.7 et 6.8). Dans la Loire, aucune mesure spécifique ne permet actuellement de renseigner ces paramètres sur une base expérimentale comme cela a été

récemment réalisé pour la Seine (Aissa-Grouz 2015). Il est donc nécessaire de caler numériquement ces paramètres.

$$PO4(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{A(t)^2 + 4 \cdot PIT(t) \cdot Kpads} - A(t) \right)$$ Equation VI.7

$$A(t) = Kpads - PIT(t) + MES(t) \cdot Pac$$ Equation VI.8

où PO4, PIT et MES sont respectivement les concentrations en orthophosphate, phosphore inorganique dissous et matières en suspension à l'instant t considéré.

Cette même formulation a été utilisée pour la modélisation de la biogéochimie de la Seine et des coefficients très différents ont été trouvés par ajustement numérique (Billen et al., 2007 ; Vilmin et al., 2014) ou bien via des mesures expérimentales (Aissa-Grouz 2015). La Figure VI.26 illustre les correspondances entre PIT, MES et PO4 issues des lois d'équilibre de Langmuir pour ces différents jeux de coefficient.

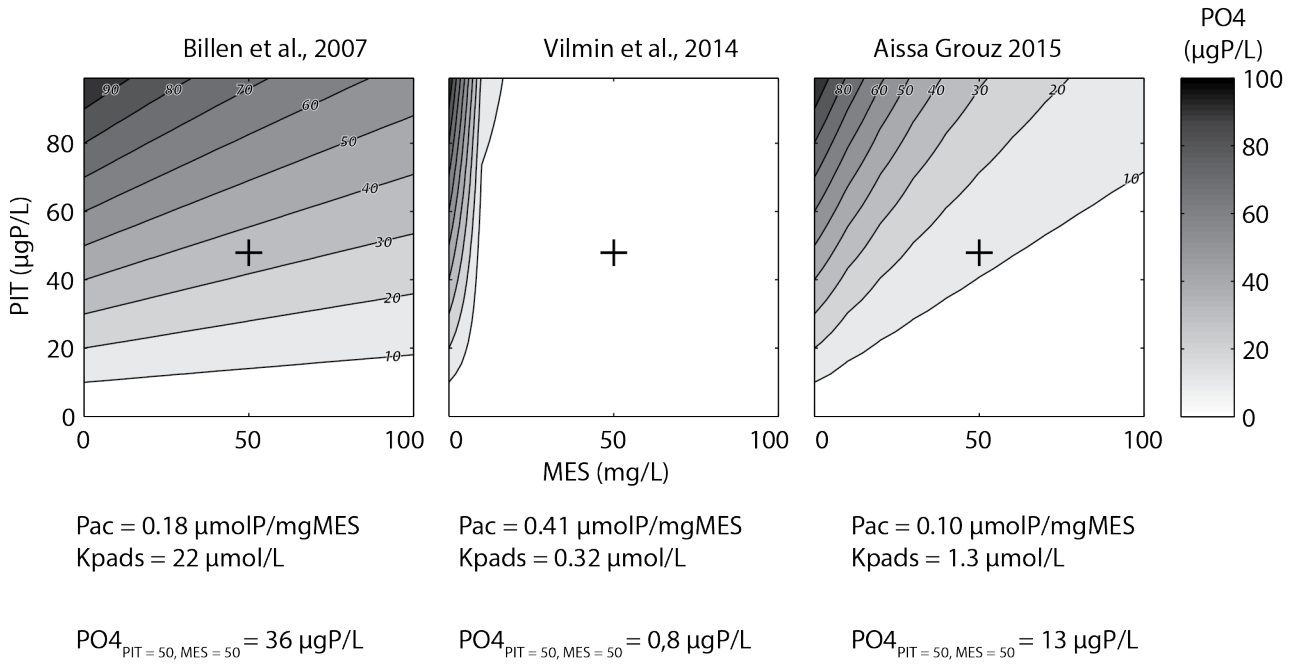


Fig. VI. 25. Comparaison des iso-valeurs de PO4 calculées à partir de MES et PIT pour différents jeux de coefficients d'adsorption, déterminés numériquement ou expérimentalement dans le cas de la modélisation de la Seine.

Pour des valeurs identiques de MES et de PIT (50 mgMES L^{-1} et 50 µgP L^{-1}), trois valeurs très différentes de PO4 sont calculées (36, 0.8 et 13 µgP L^{-1}). Le modèle biogéochimique utilisé est donc inévitablement très sensible à ces paramètres, à la fois pour le calcul des concentrations en orthophosphate, mais aussi pour le phytoplancton. En effet, les résultats sont très différents selon le jeu de paramètres utilisé (Tableau VI.9). Les chroniques simulées sont largement au-dessus des valeurs observées à S2

dans le cas des simulations avec les paramètres de Billen et al., 2007 et de Aissa-Grouz 2015. Au contraire, trop peu de PO4 est simulé dans le cas de la paramétrisation du type Vilmin et al., 2014, ce qui ne permet pas au phytoplancton de se développer.

Tab. VI. 9. Résultats des simulations en fonction des jeux de paramètre d'adsorption du phosphore choisis. Les indications '(+)' ou '(-)' symbolisent respectivement une surestimation ou une sous-estimation des valeurs simulées.

Paramètre	unité	Billen et al., 2007	Vilmin et al., 2014	Aissa-Grouz 2015	Cette étude
Pac	µmolP mgMES^{-1}	0,18	0,41	0,1	0,1
Kpads	µmolP L^{-1}	22	0,32	1,3	1,8
RMSE PHY	µg Chl. *a* L^{-1}	21,6 (+)	18,8 (-)	15,9 (+)	14,8 (+)
RMSE PO4	µgP L^{-1}	115 (+)	26 (-)	22 (+)	20 (+)

L'ajustement optimal trouvé sur la base des RMSE de PO4 et de PHY identifie les valeurs suivantes comme les plus adaptées à la simulation de la Loire :

Pac = 0.10 µmolP/mg(MES) = 3.1 mgP g(MES)$^{-1}$

Kpads = 1.80 µmolP L^{-1} = 0.056 mgP L^{-1}

Ces valeurs, ajustées numériquement, sont très proches de ce qui a été estimé récemment dans la Seine par Aissa-Grouz (2015), de manière expérimentale. Les valeurs identifiées ici ont été calées compte tenu des forçages définis au préalable. Ainsi, des modifications apportées aux apports diffus de MES ou de phosphore obligeraient probablement à ajuster de nouveau les valeurs optimales de Kpads et Pac.

VI.5.3. Sensibilité aux apports diffus de surface

Les données d'entrée au modèle pour les apports diffus de surface de MES et de PIT ont été réévaluées (paragraphe VI.2.4). Par ailleurs, il s'est avéré nécessaire de paramétrer la dynamique des MES et du phosphore différemment du jeu de coefficients initial puisque dans l'ancienne configuration, les particules solides sédimentaient de manière forte, et à l'inverse les forces hydrauliques les remobilisaient très peu. Ceci a mis en évidence qu'il avait été nécessaire dans la précédente modélisation de la biogéochimie de la Loire (Calens et al., 2012) d'augmenter artificiellement et fortement les apports diffus de surface pour compenser d'une part la perte importante de MES par sédimentation, et d'autre part la remobilisation insuffisante des particules déposées. Les bilans de flux de MES et de PIT il-

lustrent clairement ces différences (Fig. VI.26). La part de MES et de phosphore issue des affluents est extrême dans la configuration initiale alors que l'augmentation de débit entre S1 et S2 est très limitée. Dans le cas de la simulation avec les apports diffus modifiés, les apports latéraux sont nettement plus faibles, et les flux d'érosion-dépôt sont du même ordre de grandeur. Dans la Loire Moyenne, Gay et al. (2014) estime que les flux spécifiques de MES varient entre 3 et 10 t km^{-2} an^{-1}. Dans le cas de la simulation réalisée à partir des apports diffus estimés antérieurement, les apports latéraux modélisés correspondent à un flux spécifique de l'ordre de 35 t km^{-2} an^{-1}. Dans le cas de la simulation basée sur la ré-estimation des apports diffus et avec la dynamique des MES ajustée, les flux latéraux de MES modélisés correspondent à un flux spécifique de l'ordre de 2 t km^{-2} an^{-1}. Les apports latéraux ré-estimés semblent donc légèrement sous-estimés, mais correspondent donc de manière satisfaisante aux flux mesurés en Loire Moyenne.

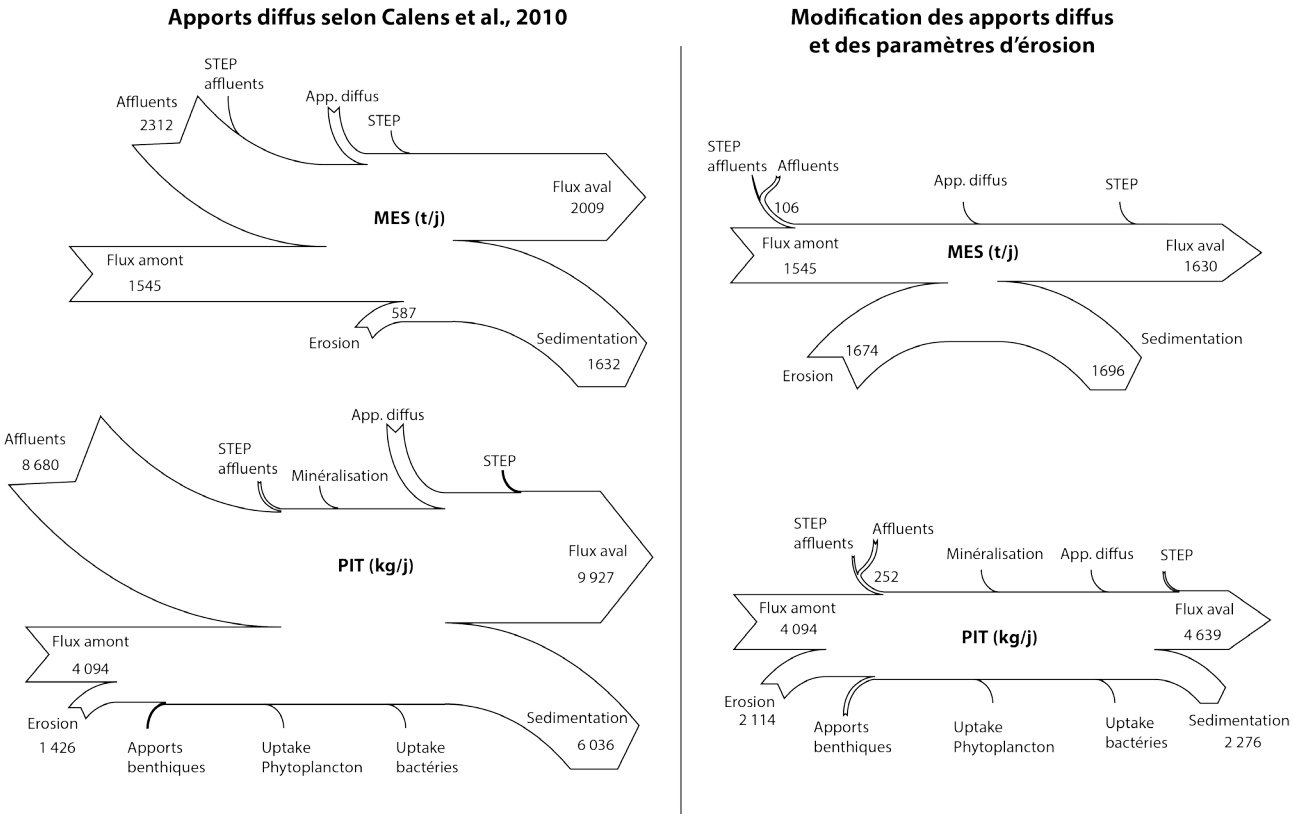


Fig. VI. 26. Comparaison des bilans de flux de MES et de PIT au cours de la période hivernale 2013 (évènement H2), avant et après les modifications apportées aux apports diffus et aux paramètres de transport des particules.

Même sur une zone d'étude où les apports latéraux sont mineurs en termes de débit par rapport au fleuve, le modèle montre une forte sensibilité aux valeurs d'apports diffus forcées. Cette analyse justifie le choix des modifications d'apports diffus de MES et de PIT effectuées, et il apparait donc particulièrement important de pouvoir renseigner en entrée les valeurs d'apports diffus les plus correctes

possibles.

Les apports diffus de MES pourraient être reconsidérés en tenant compte de la spatialisation de l'aléas érosif réalisée récemment dans le bassin de la Loire (Gay et al. 2014), ou en utilisant les sorties de modèles adaptés tels que SWAT (Douglas-Mankin et al. 2010) ou WATEM-SEDEM (Van Rompaey et al. 2001). Les équations de transport de la charge en suspension pourraient également être revues de manière à simuler plus finement les dynamiques d'érosion et de dépôt qui jouent un rôle essentiel dans le fonctionnement biogéochimique du fleuve (voir chapitre précédent). Ceci pourrait être effectué en explicitant les contraintes hydrodynamiques du fluide sur le fond et selon la nature du lit du cours d'eau (modèle du type COURLIS, Antoine 2013).

Il pourra être envisagé un couplage du modèle biogéochimique avec des modèles d'estimation des apports diffus en nutriments. Or, les transferts de phosphore et d'azote depuis les sols vers les hydrosystèmes sont régis par des processus particulièrement complexes. L'estimation fiable des concentrations sous racinaires en nitrate ou phosphore fait l'objet de nombreuses études. Les travaux réalisés ont jusqu'à ce jour surtout portés sur l'estimation des apports diffus de nitrate, avec par exemple le développement de modèles numériques tels que SWAT (Douglas-Mankin et al. 2010), TNT2 (Beaujouan et al. 2002) ou encore STICS-MODCOU (Ledoux et al. 2007). Ces modèles estiment la lixiviation de l'azote du sol après calcul des surplus azotés via le bilan complet des apports et exports d'azote sur les parcelles agricoles. Les difficultés techniques de ces méthodes concernent la description des fonctions de lixiviation adaptées à chaque type de parcelle, la prise en compte de la connectivité hydrologique, et la fiabilité des données servant au calcul des surplus. De plus, l'extension de ce type de modèle à l'échelle régionale soulève des enjeux techniques considérables.

Pour le phosphore, qui est dans cette étude l'élément sensible, les mécanismes de transfert et de rétention depuis la parcelle vers le réseau hydrographique sont encore imparfaitement compris. En effet, il est admis que l'essentiel des apports diffus de phosphore sont sous forme particulaire par entrainement des particules du sol chargé en phosphore (selon différents niveaux d'extractibilité) en tenant compte de la connectivité hydrologique (Withers and Jarvie 2008). Cependant, les fluctuations du niveau des nappes joueraient également un rôle significatif pour le transfert de phosphore directement sous sa forme dissoute (Dupas et al. 2015), occasionnant un apport considérable de phosphore plus facilement bio-assimilable que le phosphore particulaire.

VI.5.4. Impact des populations de *Corbicula* sur la biogéochimie de la Loire

La limitation du développement de phytoplancton dans la Loire est attribuée au contrôle des rejets de phosphore (Oudin et al. 2009; Floury et al. 2012). En revanche, ce résultat est souvent nuancé par le fait que les principaux cours d'eau du bassin de la Loire ont été colonisés par les corbicules (Descy et al. 2011; Minaudo et al. 2015b). Ces bivalves présents avec de fortes densités pourraient en effet abattre une part considérable de la biomasse phytoplanctonique et impacter la biogéochimie du fleuve, comme cela est le cas dans la rivière Meuse (Pigneur et al. 2014).

Le broutage par les corbicules a donc été implémenté dans le modèle à partir des équations issues du travail de Descy et al. (2011). Pour prendre en compte des variations saisonnière, le modèle fait varier artificiellement la population de corbicules selon un coefficient évoluant au cours d'un cycle saisonnier : 50% de la biomasse est prise en compte en hiver, et 140% à la fin de l'été. Malgré une telle approximation, on considére que ces variations permettent une première approche, en attendant de futures campagnes de mesure qui documenteraient sur la variabilité temporelle de la biomasse.

Deux scénarii sont testés pour observer l'impact des corbicules dans des conditions de densité de population moyenne (1 et 2 g C m^{-2}). Dans cette première approche de modèlisation, la densité de population est appliquée uniformément sur tous les tronçons de calcul.

Le modèle simule une différence significative de la biomasse phytoplanctonique avec des valeurs de PHY sensiblement plus faibles en période estivale (Fig. VI.27). Le broutage par les corbicules semble également avoir un impact sur les nutriments. Par exemple, dans le cas du PO4, étant donné qu'une partie du phytoplancton est abattue, le prélèvement de phosphore par la biomasse est plus faible et donc les concentrations estivales en orthophosphate nettement supérieures. Ces premiers résultats concordent avec ce qui a été mis en évidence récemment dans la Meuse (Descy and Pigneur 2011; Pigneur et al. 2014).

Le modèle a été paramétré en ne considérant pas le broutage du phytoplancton par les corbicules, alors que les premiers essais de modélisation avec une biomasse de corbicules significative montrent un impact notable de ces bivalves sur la biomasse phytoplanctonique et sur les nutriments. La fiabilité des variations spatiales et temporelles des données renseignées pour les corbicules apparait donc de grande importance. Ainsi, l'optimisation des paramètres de désorption du phosphore effectuée précé-

demment serait probablement différente en tenant compte de l'impact des corbicules sur la biomasse phytoplanctonique.

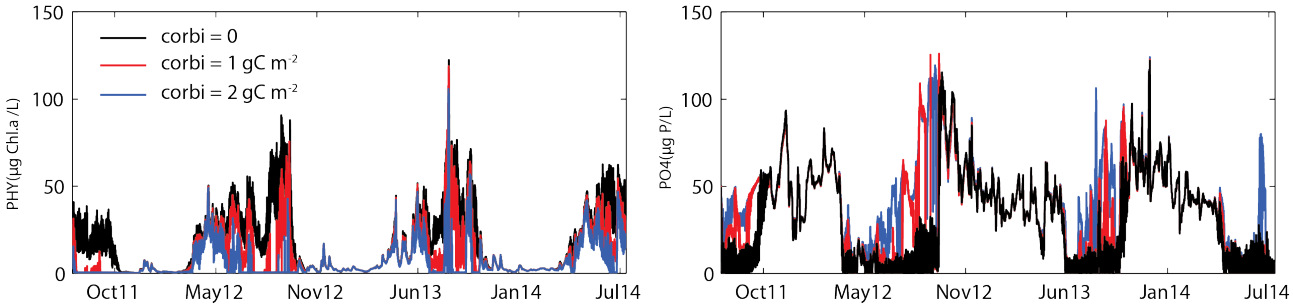


Fig. VI. 27. Comparaison des simulations de phytoplancton et de PO4 dans le cas où la densité de population des corbicules est partout égale à 0, 1 et 2 gC L^{-1}.

VI.6. Conclusion

Les premiers résultats du couplage T-NET – RIVE mettent en évidence les dynamiques spatiales et temporelles fines des processus biogéochimiques, et permettent de mieux comprendre l'importance de certains processus dans la dynamique de certains paramètres. La limitation du développement du phytoplancton par le phosphore est clairement établie à l'aide d'une représentation Lagrangienne des résultats, et montre aussi que les concentrations de phytoplancton les plus fortes ne sont pas nécessairement observables en sortie du corridor de la Loire Moyenne. Les différences de fonctionnement biogéochimique selon les périodes dominées par les processus hydrologiques ou biologiques apparaissent clairement, en particulier pour la dynamique des nutriments et de l'oxygène. Enfin, l'impact des corbicules sur la biogéochimie, estimé dans une première approche de modélisation, est significatif. Il s'avère nécessaire dans l'usage futur du modèle de tenir compte du mieux possible du broutage du phytoplancton par ces bivalves invasifs.

Cependant, un nombre important de modifications des paramètres de RIVE ont été nécessaires afin d'adapter le modèle à la Loire Moyenne et de pouvoir interpréter les simulations. Le phosphore est l'élément critique puisque les performances du modèle sur la dynamique du phytoplancton dépendent fortement de la qualité des chroniques de PO4 simulées. Or, la modélisation du phosphore inorganique dissous est étroitement liée à la concentration en MES simulée, ce qui impose d'être en mesure de calculer une dynamique sédimentaire fiable. Les modifications apportées à la modélisation concernent donc la dynamique des matières en suspension et des processus de désorption du phosphore. Par

ailleurs, les données d'apports diffus de MES et de P en entrée du modèle ont été fortement modifiées. Les apports latéraux de MES semblent maintenant beaucoup plus proches des caractéristiques connues du bassin de la Loire, mais ces apports pourront être améliorés pour les futures utilisations du modèle. Or, le calage effectué sur les paramètres sensibles n'est valable que compte tenu des conditions aux limites imposées, ce qui obligerait à l'avenir de s'assurer du réglage optimal du modèle s'il devait être utilisé avec des forçages différents. La sensibilité du modèle aux données d'apports diffus, difficiles à renseigner de manière fiable à l'échelle régionale, et les étapes de calage nécessaires apparaissent comme des points de faiblesse importants du modèle. Une description différente des processus de transport des MES et de désorption du phosphore serait à investiguer afin de pouvoir s'affranchir des étapes de calage sur ces paramètres, mais la fiabilité des apports de nutriments resterait une étape cruciale pour une modélisation biogéochimique de qualité.

Chapitre VII - Conclusion générale

VII.1. Les métriques de l'eutrophisation

Les variables permettant de caractériser l'eutrophisation en milieu fluvial tempéré sont soit des facteurs de contrôle de la biomasse phytoplanctonique, soit des indicateurs de l'impact des blooms sur la biogéochimie du fleuve. Les variables les plus pertinentes varient en fonction de l'échelle temporelle considérée (Tab. VII.1).

L'utilisation croisée de certaines variables permet de quantifier indirectement des paramètres non-suivis. Par exemple, le carbone organique particulaire transporté par le fleuve peut entièrement être déduit à partir des concentrations en MES et en pigments totaux, grâce aux liens mis en évidence avec les parts allochtone et autochtone du COP (Chapitre IV). Par ailleurs, le lien fort entre la concentration en pigments totaux et l'amplitude des cycles journaliers en oxygène dissous permet de mettre en évidence une activité primaire non-phytoplanctonique significative sur certaines périodes.

La plupart des variables caractérisant le phénomène d'eutrophisation présentent une forte variabilité temporelle, ce qui remet possiblement en cause la validité des suivis réglementaires de la qualité de l'eau des rivières à une fréquence mensuelle. Les suivis réglementaires actuels ne permettent pas de rendre compte de l'ampleur de certains évènements. Par exemple, l'exploitation des données de l'AELB laisserait croire que les blooms de phytoplancton n'auraient pas dépassé 30 µg L^{-1} au cours des étés 2012 et 2014 (Fig. VII.1), à l'exutoire de la Loire Moyenne, alors que les données issues du suivi à échelle journalière montrent clairement que les maximums approchaient les 60 µg L^{-1}.

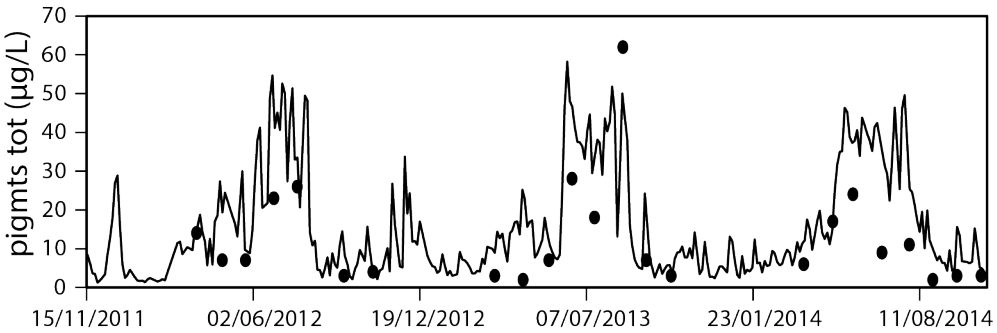
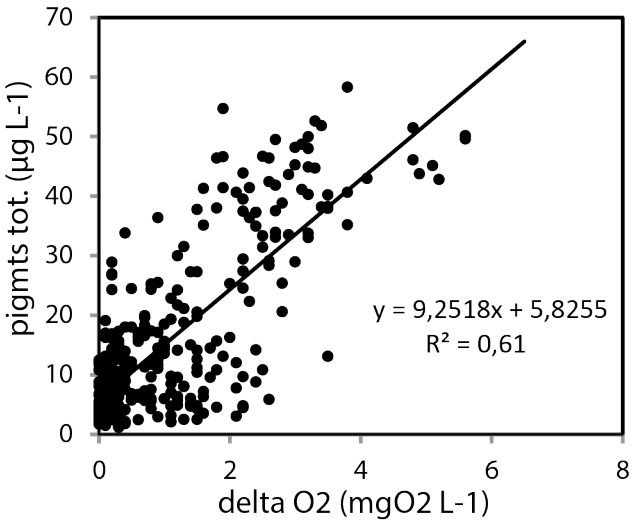


Fig. VII. 1. Concentration en pigments totaux mesurées par l'agence de l'eau (points) et comparées aux données du suivi 2011-2014 à la station 2.

On recense une quarantaine de stations de suivi de l'Agence de l'Eau sur le cours principal de la Loire,

depuis sa source et jusqu'à l'estuaire, dont 15 en Loire Moyenne et Aval. Comme le montre ce travail, les évolutions longitudinales des métriques de l'eutrophisation sont effectivement contrastées (Chapitre III), mais il serait probablement plus judicieux de réaliser le même nombre d'analyses des différents paramètres sur un nombre réduit de stations et avec une fréquence d'échantillonnage au moins hebdomadaire.



Flux cumulés estimés, par périodes de mesure (en tonnes)

	Flux de pigments totaux calculé		
période	suivi journalier	mesures AELB	proxy O_2
15/11/11-15/11/12	136	108	145
16/11/12-15/11/13	212	174	172
16/11/13-31/10/14	138	102	132

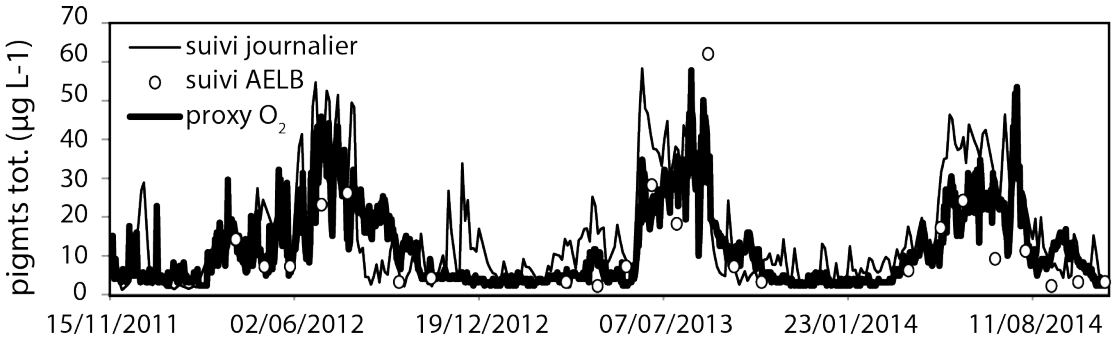


Fig. VII. 2. Exemple d'estimation des concentrations et des flux de pigments totaux à partir des données en continu d'oxygène dissous (variable proxy O2). Données des suivis journaliers et AELB respectivement à Cinq Mars et Villandry, et données d'oxygène dissous en amont de la centrale nucléaire d'Avoine (EDF).

Tab. VII. 1. Principales variables et métriques caractérisant l'eutrophisation en rivière identifiées et définies selon différents niveaux d'échelle temporelle.

Variable	métrique	Description	Interannuelle	Saisonnière	journalière	Contrôle	Conséquence	Utilisé dans ce manuscrit
pigmts tot	moyenne/médiane sur la période avril-octobre	proxy de la biomasse de phytoplancton développée au cours de la saison estivale	X	X				X
	concentration instantanée	proxy de la biomasse de phytoplancton développée à l'instant considéré			X		X	X
Phytoplancton	composition instantanée	assemblage du phytoplancton à un instant précis, taxons dominants	X	X	X			X
débit	valeur instantanée	conditions hydrologiques à l'instant considéré. Peut être à la fois une contrainte (vitesse trop forte ou trop faible (sédimentation des diatomées)), ou un facteur favorable au phytoplancton (vitesse de l'écoulement suffisamment long, apport de phosphore)			X	X	X	X
MES	moyenne au cours de la période Avril-Octobre	condition hydrologique au cours de la période de développement du phytoplancton	X	X		X		X
	concentration instantanée pendant les fluctuations de débit	apport de matière détritique et/ou recharge du système en P biodisponible			X	X	X	X
	moyenne des concentrations en période de bloom	production de matière organique particulaire autochtone	X	X	X		X	X
PO4	moyenne/médiane sur la période hivernale	niveau de pression anthropique essentiellement urbaine dans le bassin considéré	X			X		X
	amplitude des cycles saisonniers	prélèvement par la biomasse algale développée dans l'année	X	X			X	X
	amplitude des cycles journaliers	prélèvement par la biomasse algale développée dans la journée			X		X	X
Ptot	moyenne/médiane sur la période hivernale	niveau de pression anthropique dans le bassin considéré	X			X		
	concentration instantanée	niveau de pression anthropique à l'instant considéré						

Tab. VII. 1. (Suite)

Variable	métrique	Description	Interannuelle	Saisonnière	journalière	Contrôle	Conséquence	Utilisé dans ce manuscrit
NO3	moyenne/médiane sur la période hivernale	niveau de pression anthropique essentiellement agricole dans le bassin considéré	X			-		X
	amplitude des cycles saisonniers	Variations saisonnière des apports diffus, prélèvements par la biomasse végétale terrestre et aquatique, dénitrification	X	X		-		X
NH4	Flux moyen annuel	niveau de pression anthropique essentiellement urbaine dans le bassin considéré	X			-		
Si diss	amplitude des cycles saisonniers	prélèvement par la biomasse terrestre et aquatique	X	X			X	
O2	Amplitude saisonnière des variations journalières	production/respiration de la biomasse algale (phytoplanctonique)	X	X	X			X
pH	Amplitude saisonnière des variations journalières	photosynthèse de la biomasse algale (phytoplanctonique)	X	X	X			X
COP	concentration instantanée ou moyenne, en période de bloom phytoplanctonique (> 50 µg L^{-1})	part de carbone organique autochtone développée par la biomasse phytoplanctonique	X	X	X		X	X
Ntot/Ptot	moyenne du rapport molaire en période de bloom	caractère potentiellement limitant de N ou P	X	X		X		X
Ca/Mg	amplitude des cycles saisonniers	perte de calcium dissous par précipitation de la calcite du fait de l'augmentation de pH (photosynthèse)	X	X				X
DBO5	moyenne du flux ou de la concentration en période estivale	niveau de pression anthropique essentiellement urbaine dans le bassin considéré + pollution organique développée par la biomasse phytoplanctonique	X	X				

Dans la mesure du possible, les réseaux de surveillance de la qualité devraient tirer parti des liens forts existants entre les variables de l'eutrophisation pour estimer de manière plus sgnificative et à moindre coût les paramètres-clés. Par exemple, compte tenu du lien fort, toujours actuel, qui existe entre les concentrations en oxygène dissous (delta O2) et la biomasse phytoplanctonique (Chapitres III et V), l'utilisation de sondes en continu d'oxygène est une solution de suivi à envisager si elle est couplée à des mesures de pigments totaux pour estimer la biomasse phytoplanctonique qui s'est développée (Fig. VII.2). Il est évident qu'une erreur significative est faite par cette méthode, puisque les variations

d'oxygène intègrent les processus de production/respiration de toute la biomasse algale et bactérienne, et pas seulement ceux du phytoplancton. Néanmoins, l'erreur sur les flux calculés à partir des chroniques de pigments totaux estimés reste limitée et plus faible que celle calculée à partir des données de l'AELB.

VII.2. Trajectoires passée et future de l'eutrophisation de la Loire

Au cours des années 1980, les conditions trophiques dans la Loire étaient extrêmes. Le fonctionnement de l'écosystème était altéré du fait des apports importants en phosphore, entrainant des réponses du phytoplancton d'amplitude marquée, que ce soit à l'échelle saisonnière ou journalière.

Suite aux efforts généralisés de réduction des apports ponctuels de phosphore depuis le début des années 1990, le caractère P-limitant du développement du phytoplancton a contribué à réduire fortement le développement de la biomasse phytoplanctonique dans la Loire et dans ses affluents (Chapitre III). Les signes d'eutrophisation sont aujourd'hui nettement amoindris, mais la Loire conserve une capacité à développer une biomasse phytoplanctonique importante qui la classe toujours parmi les rivières eutrophes, selon la classification de Smith et al. (1999).

En période de hautes-eaux, les espèces chimiques sont simplement transférées vers l'aval (peu ou pas de réactions au sein de la masse d'eau). Quand les conditions hydrologiques sont favorables au développement phytoplanctonique, la Loire Moyenne fonctionne comme un réacteur biogéochimique et les teneurs des différentes espèces du carbone, et des nutriments (le phosphore et la silice en particulier) et les concentrations en oxygène sont fortement modifiées. Les fluctuations hydrologiques en période estivale jouent des rôles multiples et opposés puisqu'elles perturbent le développement et la composition du phytoplancton, et rechargent le système en phosphore biodisponible, qui est aussitôt consommé, favorisant finalement la croissance de la biomasse phytoplanctonique (Chapitre V).

Les projections climatiques prévoient, pour le bassin de la Loire, une augmentation de la température et des étiages de plus en plus sévères (Moatar and Gailhard 2006; Moatar et al. 2010). Malgré une augmentation du temps de parcours dans une masse d'eau réchauffée, c'est-à-dire des conditions probablement plus favorables au développement d'algues vertes, la limitation de la croissance du phytoplancton par la disponibilité en phosphore régulerait l'amplitude des blooms. Les risques de prolifération de cyanophycées dans la partie lotique de la Loire sont pour l'instant inexistants, en dépit des efflores-

cences de *Microcystis* marquées qui sont observées dans les retenues de Grangent et Villerest en Loire Amont (Aleya et al. 1994; Berthon et al. 1996; Jugnia et al. 2004; Latour and Giraudet 2004; Misson et al. 2012). La réduction des pressions anthropiques nous apparait donc être une contrainte plus forte pour l'eutrophisation de la Loire que le changement climatique global.

La poursuite des efforts de réduction des rejets de phosphore contribuerait encore à réduire la biomasse développée. Des rejets ponctuels encore plus réduits, en particulier en Loire Amont, permettraient l'épuisement des ressources en P biodisponible plus tôt dans le parcours de la masse d'eau, c'est-à-dire plus en amont.

Si le contrôle des apports en phosphore a eu un impact considérable et positif sur la qualité des cours d'eau du bassin de la Loire et de son estuaire, les exports d'azote vers l'océan sont de plus en plus marqués puisque les flux d'azote continuent d'augmenter (Chapitre III). Le panache de l'estuaire de la Loire se propage le long des côtes Atlantiques et Bretonnes et occasionne le développement de certaines espèces de phytoplancton ou de macro-algues dont la croissance n'est pas conditionnée par les ressources de phosphore mais par celles de l'azote (Menesguen et al. 2001). Pourtant, les signes de réduction des surplus agricoles sont quant à eux bien visibles (Poisvert et al. soumis), laissant espérer de voir bientôt les concentrations en nitrate diminuer et les plages bretonnes moins affectées par les phénomènes de marées vertes.

Le retour dans la Loire des macrophytes suite à l'éclaircissement de la colonne d'eau depuis la réduction des blooms de phytoplancton semble pour l'instant limité. Seuls quelques secteurs de la Loire Moyenne sont affectés par des développements excessifs. Ceux-ci restent contenus aux zones où le substrat leur est propice puisque le fond sablo-graveleux mobile, qui est une caractéristique forte de la Loire (Claude et al. 2012), constituerait une limitation importante au développement des macrophytes (Madsen et al. 2001).

En revanche, les densités de population des corbicules observées le long de la Loire au cours de l'été 2014 impactent significativement la biomasse phytoplanctonique et donc la biogéochimie du fleuve (Chapitre VI). Des études plus poussées sur l'importance des corbicules semblent nécessaires, en particulier pour améliorer les connaissances de leur variabilité spatiale et mettre en évidence la variabilité temporelle des populations. Par ailleurs, il semble que le phytoplancton de la Loire soit aujourd'hui caractérisé par la petite taille de ses cellules (Chapitre V). Cette observation pourrait être le signe du

broutage des corbicules, qui n'absorberaient que les cellules les plus grandes et laisseraient s'échapper les plus petites.

De récentes observations ont mis en évidence des formes inhabituelles de certaines espèces de diatomées (pennées), sans corrélation particulière avec une possible limitation par les nutriments. Ce phénomène reste incompris mais devrait probablement être étudié en détail, en lien avec la contamination en éléments trace métalliques (Morin et al. 2008).

Enfin, le modèle numérique construit pour la Loire Moyenne présente des résultats prometteurs mais nécessite que soient renseignés avec plus de fiabilité les apports diffus de phosphore et de MES ainsi que les paramètres de contrôle des processus de désorption du phosphore. La zone simulée, pour l'instant contenue à l'intérieur de la Loire Moyenne pourra ensuite être étendue à l'ensemble du bassin de la Loire et permettre de reconstituer les trajectoires passées de l'eutrophisation, pour tous les cours d'eau du bassin, et de projeter les évolutions futures selon des scenarii climatiques et d'évolution des pressions urbaines, industrielles et agricoles.

Bibliographie

Abonyi A (2014) Phytoplankton functional group composition along the River Loire (France). University of Pannonia, Department of Limnology

Abonyi A, Leitão M, Lançon AM, Padisák J (2012) Phytoplankton functional groups as indicators of human impacts along the River Loire (France). Hydrobiologia 689:233-249. doi: 10.1007/s10750-012-1130-0

Abonyi A, Leitão M, Stanković I, et al (2014) A large river (River Loire, France) survey to compare phytoplankton functional approaches: Do they display river zones in similar ways? Ecol Indic 46:11-22. doi: 10.1016/j.ecolind.2014.05.038

Abril G, Etcheber H, Delille B, et al (2003) Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. Mar Ecol Prog Ser 259:129-138. doi: 10.3354/meps259129

Abril G, Nogueira M, Etcheber H, et al (2002) Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries. Estuar Coast Shelf Sci 54:241-262. doi: 10.1006/ecss.2001.0844

Aissa-Grouz N (2015) Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine. Un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées. Université Pierre et Marie Curie

Aleya L, Desmolles F, Michard M, et al (1994) The deterministic factors of the Microcystis aeruginosa blooms over a biyearly survey in the hypereutrophic reservoir of Villerest (Roanne, France). Arch Hydrobiol 120:489-515.

Amann T, Weiss A, Hartmann J (2012) Carbon dynamics in the freshwater part of the Elbe estuary, Germany: Implications of improving water quality. Estuar Coast Shelf Sci 107:112-121. doi: 10.1016/j.ecss.2012.05.012

Anneville O, Ginot V, Druart JC, Angeli N (2002) Long-term study (1974 - 1998) of seasonal changes in the phytoplankton in Lake Geneva : a multi-table approach. J Plankton Res 24 (10):993-1007. doi: 10.1093/plankt/24.10.993

Anneville O, Pelletier JP (2000) Recovery of Lake Geneva from eutrophication : quantitative response of phytoplankton. Arch für Hydrobiol 148:607-624.

Antoine G (2013) Dynamique des matériaux en suspension (MES) le long des rivières aménagées de montagne : exemple de l'Arc en Maurienne de l'Isère. Université de Grenoble

Arheimer B, Andréasson J, Fogelberg S, et al (2005) Climate change impact on water quality: model results from southern Sweden. Ambio 34:559-566.

Arheimer B, Olsson J, Meteorological S (2003) Integration and Coupling of Hydrological Models with Water Quality Models : Applications in Europe.

Arnold JG, Srinivasan R, Muttiah RS, Williams JR (1998) Large area hydrologic modeling and assessment. Part I : Model Development. J Am Water Ressources Assoc 34:73-89.

Ball JW, Nordstrom DK (1991) User's Manual for WATEQ4F, With Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters. US Geol. Surv. Books Open File Reports 91:

Barlocher F, Seena S, Wilson KP, Williams DD (2008) Raised water temperature lowers diversity of hyporheic aquatic hyphomycetes. Freshw Biol 53:368-379. doi: 10.1111/j.1365-2427.2007.01899.x

Basu BK, Pick FR (1996) Factors regulating phytoplankton and zooplankton biomass in temperate rivers. Limnol Oceanogr 41:1572-1577. doi: 10.4319/lo.1996.41.7.1572

Battin TJ, Kaplan L a., Findlay S, et al (2009) Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. Nat Geosci 2:595-595. doi: 10.1038/ngeo602

Beaufort A (2015) Modélisation physique de la température des cours d'eau à l'échelle régionale : Application au bassin versant de la Loire. Tours

Beaufort A, Curie F, Moatar F, Thiery D (2015a) T-NET, a dynamic model for simulating hourly stream temperature at the regional scale based on a network topology. Submitted to Hydrological Processes.

Beaufort A, Moatar F, Curie F, et al (2015b) River temperature modelling by strahler order at the regional scale in the Loire River basin, France. River Res Appl. doi: 10.1002/rra

Beaujouan V, Durand P, Ruiz L, et al (2002) A hydrological model dedicated to topography-based simulation of nitrogen transfer and transformation: Rationale and application to the geomorphology-denitrification relationship. Hydrol Process 16:493-507. doi: 10.1002/hyp.327

Behrendt H, Kornmilch M, Opitz D, et al (2002) Estimation of the nutrient inputs into river systems - experiences from German rivers. Reg Environ Chang 3:107-117. doi: 10.1007/s10113-002-0042-3

Berthon JL, Devaux J, Aleya L, et al (1996) Déterminisme de l'eutrophisation de la retenue de Grangent

(Loire) : Etude des apports en nutriments, de la dynamique des populations phytoplanctoniques et des relations phyto-zooplancton en 1990-1991. Hydroécologie Appliquée 8:99-125. doi: 10.1051/hydro:1996004

Bieroza MZ, Heathwaite a. L (2015) Seasonal variation in phosphorus concentration-discharge hysteresis inferred from high-frequency in situ monitoring. J Hydrol 524:333-347. doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.02.036

Billen G, Cauwet G, Dessery S, et al (1986) Origines et comportement du carbone organique dans l'estuaire de la Loire. Rapp P-v Réun Cons int Explor Mer 186:375-391.

Billen G, Garnier J (2007) River basin nutrient delivery to the coastal sea: Assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. Mar Chem 106:148-160. doi: 10.1016/j.marchem.2006.12.017

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, Némery J, et al (2007) 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

Billen G, Garnier J, Silvestre M (2014) A simplified algorithm for calculating benthic nutrient fluxes in river systems. Annl Limnol 0:1-12. doi: 10.1051/limn/2014030

Blanchard C (2007) Qualité des cours d'eau du bassin de la Loire (ions majeurs et nutriments) : évolution, régionalisation et modélisation. PhD thesis. Université de Tours

Bouraoui F, Galbiati L, Bidoglio G (2002) Climate change impacts on nutrient loads in the Yorkshire Ouse catchment (UK). Hydrol Earth Syst Sci 6:197-209.

Bouraoui F, Grizzetti B (2011) Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. Sci Total Environ 409:4899-916. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.015

Bouraoui F, Grizzetti B (2008) An integrated modelling framework to estimate the fate of nutrients: Application to the Loire (France). Ecol Modell 212:450-459. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2007.10.037

Bowes MJ, Smith JT, Neal C, et al (2011) Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working? Sci Total Environ 409:3418-3430. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.049

Brancotte V, Vincent T (2002) L'invasion du réseau hydrographique français par les mollusques *Corbicula* Spp. Modalité de colonisation et rôle prépondérant des canaux de navigation. Bull Fr Pêche Piscic 365/366:325-337.

Braud S, Latapie A (2012) Outils d'aide à la gestion du lit de la Loire moyenne. Direction régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement Centre - stephane.braud@developpement-durable.gouv.fr.

Brown LC, Barnwell TO (1987) The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: Documentation and User Manual. Athens, Georgia

Bukaveckas P a., MacDonald A, Aufdenkampe A, et al (2011) Phytoplankton abundance and contributions to suspended particulate matter in the Ohio, Upper Mississippi and Missouri Rivers. Aquat Sci 73:419-436. doi: 10.1007/s00027-011-0190-y

Bustillo V, Moatar F, Ducharne A, et al (2014) A multimodel comparison for assessing water temperatures under changing climate conditions via the equilibrium temperature concept: Case study of the Middle Loire River, France. Hydrol Process 28:1507-1524. doi: 10.1002/hyp.9683

Calens J, Silvestre M, Garnier J, et al (2010) ICC-HYDROQUAL Impact du Changement Climatique sur l'hydrosystème Loire : HYDROlogie, Régime thermique, QUALité des eaux Action 3 : Evolution de la qualité biogéochimique de la Loire et de ses affluents sous changement climatique. 1-37.

Carignan R, Kalff J (1980) Phosphorus sources for aquatic weeds: water or sediments? Science (80-) 207:987-989. doi: 10.1126/science.207.4434.987

Carr GM, Chambers PA (1998) Macrophyte growth and sediment phosphorus and nitrogen in a Canadian prairie river. Freshw Biol 39:525-536. doi: 10.1046/j.1365-2427.1998.00300.x

Cataldo D, Boltovskoy D (1998) Population dynamics of *Corbicula* fluminea (Bivalvia) in the Parana River Delta (Argentina). Hydrobiologia 380:153-163. doi: 10.1023/A:1003428728693

Charlier RH, Morand P, Finkl CW, Thys A (2007) Green Tides on the Brittany Coasts. Environ Res Eng Manag 3:52-59.

Claude N, Rodrigues S, Bustillo V, et al (2012) Estimating bedload transport in a large sand-gravel bed river from direct sampling, dune tracking and empirical formulas. Geomorphology 179:40-57. doi: 10.1016/j.geomorph.2012.07.030

CLC2006 (2006) Corine Land Cover.

Coynel A, Etcheber H, Abril G, et al (2005a) Contribution of small mountainous rivers to particulate organic carbon input in the Bay of Biscay. Biogeochemistry 74:151-171. doi: 10.1007/s10533-004-3362-1

Coynel A, Seyler P, Etcheber H, et al (2005b) Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River. Global Biogeochem Cycles 19:1-17. doi: 10.1029/2004GB002335

Crabtree B, Earp W, Whalley P (1996) A demonstration of the benefits of integrated wastewater planning for controlling transient pollution. Water Sci Technol 33:209-218. doi: 10.1016/0273-1223(96)00202-8

Crabtree R, Gent R, Clifforde I (1994) Controlling pollution from combined sewer overflows: Practical experience of applying an integrated approach in the UK. Tech Sci Methodes Genie Urbain-Genie Rural 5:269-272.

Crouzet P (1983) L'eutrophisation de la Loire. Water Supply 1:131-144.

Curie F, Ducharne A, Bendjoudi H, Billen G (2011) Spatialization of denitrification by river corridors in regional-scale watersheds: Case study of the Seine river basin. Phys Chem Earth, Parts A/B/C 36:530-538. doi: 10.1016/j.pce.2009.02.004

Deliège J, Everbecq E, Magermans P, et al (2009) PEGASE A Software Dedicated to Surface Water Quality Assessment and to European Database Reporting. In: J. Hřebíček, Hradec J, Pelikán E, et al (eds) European conference of the Czech Presidency of the Council of the EU Towards Environment Opportunities. Opportunities of SEIS and SISE: Integrating Environmental Knowledge in Europe. Masaryk University, Brno, Czech Republic., pp 24-31

Déry BP, Anderson B (2007) Peak phosphorus.

Descy JP, Gosselain V (1994) Development and ecological importance of phytoplankton in a large lowland river (River Meuse, Belgium). Hydrobiologia 289:139-155. doi: 10.1007/BF00007415

Descy J-P, Leitão M, Everbecq E, et al (2011) Phytoplankton of the River Loire, France: a biodiversity and modelling study. J Plankton Res 34:120-135. doi: 10.1093/plankt/fbr085

Descy J-P, Pigneur LM (2011) La Meuse transparente, un signe d'amélioration? Le Pêcheur Belge 18-20.

Descy J-P, Servais P, Smitz JS, et al (1987) Phytoplankton biomass and production in the river meuse (Belgium). Water Res 21:1557-1566. doi: 10.1016/0043-1354(87)90141-2

Desmet NJS, Van Belleghem S, Seuntjens P, et al (2011) Quantification of the impact of macrophytes on oxygen dynamics and nitrogen retention in a vegetated lowland river. Phys Chem Earth, Parts A/B/C 36:479-489. doi: 10.1016/j.pce.2008.06.002

Desortova B (1981) Relationship between Chlorophyll-a concentration and phytoplankton biomass in several reservoirs in Czechoslovakia. Int Rev ges Hydrobiol 66:153-169.

Dessery S, Dulac C, Laurenceau JM, Meybeck M (1984) Evolution du carbone organique «algal» et «détritique» dans trois rivières du bassin parisien. Arch Hydrobiol 235-260.

DHI 2009 (2009) MIKE 11, a modelling system for rivers and channels. Reference manual.

Dodds WK, Jones JR, Welch EB (1998) Suggested classification of stream trophic state: Distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen, and phosphorus. Water Res 32:1455-1462. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00370-9

Douglas-Mankin KR, Srinivasan R, Arnold JG (2010) Soil and Water Assessment Tool (SWAT) Model : Current Developments and Applications. Am Soc Agric Biol Eng ISSN 2151-0032 53:1423-1431.

Dupas R, Delmas M, Dorioz J, Garnier J (2015a) Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. Ecol Indic 48:396-407. doi: 10.1016/j.ecolind.2014.08.007

Dupas R, Gruau G, Gu S, et al (2015b) Groundwater control of biogeochemical processes causing phosphorus release from riparian wetlands. Water Res 84:307-314. doi: 10.1016/j.watres.2015.07.048

Durance I, Ormerod SJ (2010) Evidence for the role of climate in the local extinction of a cool-water triclad. J North Am Benthol Soc 29:1367-1378. doi: 10.1899/09-159.1

EEC (1991a) 1991b Council Directive 91/271/EEC Concerning Urban Waste Water Treatment, L 135, Official Journal of the European Community, Brussels.

EEC (1991b) 1991a Concerning the Protection of Waters Against Pollution Caused by Nitrates from Agricultural Sources, L 375, Official Journal of the European Community, Brussels.

Eppley RW, Reid FMH, Strickland JDH (1970) The Ecology of the Plankton Off La Jolla, California, in the Period April Through September, 1967. Vol 17. Bulletin of the Scripps Institution of Oceanography, pp 33-42

Etcheber H, Taillez A, Abril G, et al (2007) Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima

of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. Hydrobiologia 588:245-259. doi: 10.1007/s10750-007-0667-9

Even S (1995) Modélisation d'un écosystème fluvial : la Seine - Le modèle ProSe. Ph.D. thesis. Ecole des Mines de Paris, Centre d'informatique Géologique.

Even S, Poulin M, Garnier J, et al (1998) River ecosystem modelling : application of the ProSe model to the Seine river (France). Hydrobiologia 373/374:27-45.

Falasco E, Bona F, Ginepro M, et al (2009) Morphological abnormalities of diatom silica walls in relation to heavy metal contamination and artificial growth conditions. Water SA 35:595-606. doi: 10.4314/wsa.v35i5.49185

Felip M, Catalan C (2000) The relationship between phytoplancton biovolume and chlorophyll in a deep oligotrophic lake: decoupling in their spatial and teporal maxima. J Plankton Res 22:91-105.

Flipo N (2005) Modélisation intégrée des transferts d'azote dans les aquifères et les rivières - Application au bassin du Grand Morin. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Flipo N (2013) Modélisation des Hydrosystèmes Continentaux pour une Gestion Durable de la Ressource en Eau. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Spécialité Sciences de la Terre et de l'Univers

Flipo N, Even S, Poulin M, et al (2004) Biogeochemical modelling at the river scale: plankton and periphyton dynamics. Ecol Modell 176:333-347. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2004.01.012

Flipo N, Monteil C, Poulin M, et al (2012) Hybrid fitting of a hydrosystem model: Long-term insight into the Beauce aquifer functioning (France). Water Resour Res 48:1-21. doi: 10.1029/2011WR011092

Floury M, Delattre C, Ormerod SJ, Souchon Y (2012) Global versus local change effects on a large European river. Sci Total Environ 441:220-229. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.09.051

Frankignoulle M, Bourge I, Wollast R (1996) Atmospheric CO2 fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). Limnol Oceanogr 41:365-369. doi: 10.4319/lo.1996.41.2.0365

Friedrich G, Pohlmann M (2009) Long-term plankton studies at the lower Rhine/Germany. Limnologica 39:14-39. doi: 10.1016/j.limno.2008.03.006

Frink CR, Waggoner PE, Ausubel JH (1999) Nitrogen fertilizer: Retrospect and prospect. Proc Natl Acad Sci 96:1175-1180. doi: 10.1073/pnas.96.4.1175

Fulweiler RW, Nixon SW (2005) Terrestrial vegetation and the seasonal cycle of dissolved silica in a southern New England coastal river. Biogeochemistry 74:115-130. doi: 10.1007/s10533-004-2947-z

Gao Q, Tao Z, Shen C, et al (2002) Riverine organic carbon in the Xijiang River (South China): Seasonal variation in content and flux budget. Environ Geol 41:826-832. doi: 10.1007/s00254-001-0460-4

Garnier J, Billen G, Coste M (1995) Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: Observation and modeling. Limnol Oceanogr 40:750-765. doi: 10.4319/lo.1995.40.4.0750

Garnier J, Billen G, Hannon E, et al (2002) Modelling the Transfer and Retention of Nutrients in the Drainage Network of the Danube River. Estuar Coast Shelf Sci 54:285-308. doi: 10.1006/ecss.2000.0648

Gay A, Cerdan O, Delmas M, Desmet M (2014) Variability of suspended sediment yields within the Loire river basin (France). J Hydrol 519:1225-1237. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.08.045

Geider R, La Roche J (2002) Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. Eur J Phycol 37:1-17. doi: 10.1017/S0967026201003456

Gerling AB, Browne RG, Gantzer P a, et al (2014) First report of the successful operation of a side stream supersaturation hypolimnetic oxygenation system in a eutrophic, shallow reservoir. Water Res 67:129-143. doi: 10.1016/j.watres.2014.09.002

Gosse P, Gailhard J, Hendrickx F (2008) Analyse de la température de la Loire moyenne en été sur la période 1949 à 2003. Hydroécologie Appliquée 16:233-274.

Gosse P, Lascombe C, Salleron JL (1990) Modélisation de la qualité de grands cours d'eau Eutrophisation : cas de la Moselle et du Doubs. La Houille Blanche 187-194. doi: 10.1051/lhb/1990010

Grasshoff K, Ehrhardt M, Kremling K (1983) Methods of Seawater Analysis., 2eme Editi. Verlag Chemie, Weinheim

Grenouillet G, Pont D, Olivier JM (2000) Habitat occupancy patterns of juvenile fishes in a large lowland river : interactions with macrophytes. Arch für Hydrobiol 149:307-326.

Grimvall A, Von Brömssen C, Lindström G (2014) Using process-based models to filter out natural variability in observed concentrations of nitrogen and phosphorus in river water. Environ Monit Assess 186:5135-5152. doi: 10.1007/s10661-014-3765-y

Grizzetti B, Bouraoui F, Aloe A (2012) Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. Glob Chang Biol 18:769-782. doi: 10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x

Grosbois C, Breheret J, Moatar F, Négrel P (1997) La Loire, usine à carbonates. Géosciences 12:54-59.

Grosbois C, Meybeck M, Lestel L, et al (2012) Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire River sediments (France). Sci Total Environ 435-436:290-305. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.056

Grosbois C, Négrel P, Grimaud D, Fouillac C (2001) An Overview of Dissolved and Suspended Matter Fluxes in the Loire River Basin : Natural and Anthropogenic Inputs. Aquat Geochemistry 7:81-105.

Halliday SJ, Skeffington R a., Wade a. J, et al (2013) Upland streamwater nitrate dynamics across decadal to sub-daily timescales: a case study of Plynlimon, Wales. Biogeosciences 10:8013-8038. doi: 10.5194/bg-10-8013-2013

Halliday SJ, Wade AJ, Skeffington R a, et al (2012) An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales. Sci Total Environ 434:186-200. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.10.052

Hamm CE, Merkel R, Springer O, et al (2003) Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection. Nature 421:841-843. doi: 10.1038/nature01416

Hardenbicker P, Rolinski S, Weitere M, Fischer H (2014) Contrasting long-term trends and shifts in phytoplankton dynamics in two large rivers. Int Rev Hydrobiol 99:326-334. doi: 10.1002/iroh.201301680

Hartmann J, Jansen N, Kempe S, Dürr HH (2007) Geochemistry of the river Rhine and the Upper Danube : recent trends and lithological influence on baselines. J Environ Sci Sustain Soc 1:39-46.

Hein T, Baranyi C, Heiler G, et al (1999) Hydrology as a major factor determining plankton development in two floodplain segments and the River Danube, Austria. Arch für Hydrobiol Suppl Large rivers 11:439-452.

Hein T, Baranyi C, Herndl GJ, et al (2003) Allochthonous and autochthonous particulate organic matter in floodplains of the River Danube : the importance of hydrological connectivity. Freshw Biol 48:220-232.

Hilton J, O'Hare M, Bowes MJ, Jones JI (2006) How green is my river? A new paradigm of eutrophica-

tion in rivers. Sci Total Environ 365:66-83. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.02.055

Holmes N (1996) The use of riverine macrophytes for the assessment of tropic status: review of 1994/95 data and refinements for future use. A report to the national Rivers Authority.

Honti M, Istvánovics V, Kovács AS (2010) Balancing between retention and flushing in river networks--optimizing nutrient management to improve trophic state. Sci Total Environ 408:4712-4721. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.054

Hood J (2012) The role of submersed macrophytes in river eutrophication and biogeochemical nutrient cycling, Ph.D. thesis. University of Waterloo

Hope D, Billett MF, Cresser MS (1994) A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes. Environ Pollut 84:301-324.

Howden NJK, Burt TP, Worrall F, et al (2010) Nitrate concentrations and fluxes in the River Thames over 140 years (1868-2008): are increases irreversible? Hydrol Process 24:2657-2662. doi: 10.1002/hyp.7835

Hussner A (2012) Alien aquatic plant species in European countries. Weed Res 52:297-306. doi: 10.1111/j.1365-3180.2012.00926.x

Hutchinson GE (1973) Eutrophication : The scientific background of a contemporary practical problem. Am Sci 61:269-279.

Ibanez C, Prat N, Duran C, et al (2008) Changes in dissolved nutrients in the lower Ebro river: Causes and consequences. Limnetica 27:131-142.

INSEE (2008) 2008, Annuaire Statistique de la France. Institut National de Statistiques et d' Etudes Economiques, Paris.

Istvánovics V, Honti M (2012) Efficiency of nutrient management in controlling eutrophication of running waters in the Middle Danube Basin. Hydrobiologia 686:55-71.

Istvánovics V, Honti M (2008) Longitudinal variability in phytoplankton and basic environmental drivers along the Tisza River , Hungary. Verh Internat Verein Limnol 30:105-108.

Istvánovics V, Honti M, Kovács Á, et al (2014) Phytoplankton growth in relation to network topology: time-averaged catchment-scale modelling in a large lowland river. Freshw Biol 59:1856-1871. doi: 10.1111/fwb.12388

Istvánovics V, Honti M, Vörös L, Kozma Z (2009) Phytoplankton dynamics in relation to connectivity,

flow dynamics and resource availability - the case of a large, lowland river, the Hungarian Tisza. Hydrobiologia 637:121-141. doi: 10.1007/s10750-009-9991-6

Ivanov P, Masilev I, Kularathna M, et al (1996) DESERT, User's Manual.

Jackson BM, Browne C a., Butler AP, et al (2008) Nitrate transport in Chalk catchments: monitoring, modelling and policy implications. Environ Sci Policy 11:125-135. doi: 10.1016/j.envsci.2007.10.006

Jarvie HP, Sharpley AN, Withers PJ a, et al (2013) Phosphorus mitigation to control river eutrophication: murky waters, inconvenient truths, and "postnormal" science. J Environ Qual 42:295-304. doi: 10.2134/jeq2012.0085

Jeppesen E, Meerhoff M, Jacobsen B a., et al (2007) Restoration of shallow lakes by nutrient control and biomanipulation - The successful strategy varies with lake size and climate. Hydrobiologia 581:269-285. doi: 10.1007/s10750-006-0507-3

Jeppesen E, Søndergaard M, Jensen JP, et al (2005) Lake responses to reduced nutrient loading - An analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. Freshw Biol 50:1747-1771. doi: 10.1111/j.1365-2427.2005.01415.x

Jugnia L, Debroas D, Romagoux J, Dévaux J (2004) Initial results of remediation activities to restore hypereutrophic Villerest Reservoir (Roanne , France). Lakes Reserv Res Manag 9:109-117.

Kelly MG (1998) Use of the trophic diatom index to monitor eutrophication in rivers. Water Res 32:236-242. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00157-7

Kelly MG, Whitton BA (1998) Biological monitoring of eutrophication in rivers. Hydrobiologia 384:55-67.

Khalansky M (1973) Mesures quantitatives du plancton vegetal dans la Loire. Rapport EdF F.41-73/n°17, Dpt Env. Aqua. et Atmos.

Khalansky M (1976) Mesure de pigments planctoniques en Loire moyenne, au voisinage des centrales nucléaires de St Laurent, Chinon et du site de Dampierre en Burly. Rapport EdF E/31-76/n°15, Dpt Env. Aqua. et Atmos.

Khalansky M (1983) Evaluation de la biomasse phytoplanctonique des eaux courantes par le dosage de chlorophylle. Rapport EdF HE 31/83.59, Dpt Env. Aqua. et Atmos.

Kirchesch V, Schöl A (1999) Das Gewässergütemodell QSIM-Ein Instrument zur Simulation und

Prognose des Stoffhaushalts und der Planktondynamik von Fliessgewässern. Hydrol und Wasserbewirtschaftung 43:302-309.

Klapper H (2003) Technologies for lake restoration. J Limnol 62:73-90. doi: 10.4081/jlimnol.2003.s1.73

Klausmeier C a., Litchman E, Daufresne T, Levin S a. (2008) Phytoplankton stoichiometry. Ecol Res 23:479-485. doi: 10.1007/s11284-008-0470-8

Koerselman W, Meuleman AFM (1996) The vegetation N : P ratio : a new tool to detect the nature of nutrient limitation. J Appl Ecol 33:1441-1450.

Kopmann R, Markofsky M (2000) Three-dimensional water quality modelling with TELEMAC-3D. Hydrol Process 14:2279-2292.

Krogstad T, Lovstad O (1989) Erosion, phosphorus and phytoplankton response in rivers of South-Eastern Norway. Hydrobiologia 183:33-41.

Lair N, Reyes-Marchant P (1997) The potamoplankton of the Middle Loire and the role of the " moving littoral " in downstream transfer of algae and rotifers. Hydrobiologia 33-52.

Lamouroux N, Pella H, Vanderbecq A, et al (2010) Estimkart 2.0: Une plate-forme de modèles écohydrologiques pour contribuer à la gestion des cours d'eau à l'échelle des bassins français. Version provisoire. Cemagref - Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse - Onema.

Latapie A (2011) Modelisation de l'évolution morphologique d'un lit alluvial : application à la Loire moyenne, Ph.D. thesis. Université François Rabelais de Tours

Latapie A, Camenen B, Rodrigues S, et al (2014) Assessing channel response of a long river influenced by human disturbance. CATENA 121:1-12. doi: 10.1016/j.catena.2014.04.017

Latour D, Giraudet H (2004) Factors influencing the spatio-temporal distribution of benthic Microcystis aeruginosa colonies (Cyanobacteria) in the hypertrophic Grangent Reservoir (Loire, France). C R Biol 327:753-761. doi: 10.1016/j.crvi.2004.07.003

Lazzarotto J, Rapin F (2007) Évolution Physico-Chimique Des Eaux Du Léman Physical-Chemical Changes in the Waters of Lake Geneva. Nyon

Lecerf A, Risnoveanu G, Popescu C, et al (2007) Decomposition of diverse litter mixtures in streams. Ecology 219-227.

Ledoux E, Gomez E, Monget JM, et al (2007) Agriculture and groundwater nitrate contamination

in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. Sci Total Environ 375:33-47. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.002

Lehmann A, Rode M (2001) Long-term behaviour and cross-correlation water quality analysis of the River Elbe, Germany. Water Res 35:2153-60.

Leitão M, Lepretre A (1998) The phytoplankton of the River Loire, France: a typological approach. Verhandlungen der Int Vereinigung für Theor und Angew Limnol 26:1050-1056.

Leland H V (2003) The influence of water depth and flow regime on phytoplankton biomass and community structure in a shallow , lowland river. 247-255.

Lewis DR, Williams RJ, Whitehead PG (1997) Quality simulation along rivers (QUASAR): an application to the Yorkshire Ouse. Sci Total Environ 194-195:399-418. doi: 10.1016/S0048-9697(96)05379-X

Lino M, Mériaux P, Royet P (2000) Méthodologie de diagnostic des digues appliquée aux levées de la Loire moyenne, CEMAGREF E. Cachan

Lucas L V., Thompson JK, Brown LR (2009) Why are diverse relationships observed between phytoplankton biomass and transport time? Limnol Oceanogr 54:381-390. doi: 10.4319/lo.2009.54.1.0381

Ludwig W, Dumont E, Meybeck M, Heussner S (2009) River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? Prog Oceanogr 80:199-217. doi: 10.1016/j.pocean.2009.02.001

Ludwig W, Probst JL (1996) Predicing the oceanic input of organic carbon by continental erosion. Global Biogeochem Cycles 10:23-41.

Lund JWG, Talling JF (1957) Botanical limnological methods with special reference to the algae. Bot Rev 23:489-583. doi: 10.1007/BF02870144

Madsen JD, Chambers P a., James WF, et al (2001) The interaction between water movement, sediment dynamics and submersed macrophytes. Hydrobiologia 444:71-84. doi: 10.1023/A:1017520800568

Mailhot A, Rousseau A, Massicotte S, et al (1997) A watershed-based system for the integrated management of surface water quality: the gibsi system. Water Sci Technol 36:381-387. doi: 10.1016/S0273-1223(97)00494-0

Matson P a, Parton WJ, Power a G, Swift MJ (1997) Agricultural intensification and ecosystem proper-

ties. Science (80-) 277:504-509. doi: 10.1126/science.277.5325.504

Menesguen A, Aminot A, Belin C, et al (2001) L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France.

Meybeck M (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollues de France. Sci Géol, Bull 39:3-77.

Meybeck M (2005) Origins and behaviours of carbon species in world rivers. In: Roose E, Lal R, Feller C, et al (eds) Erosion and Carbon dynamics, CRC Boca R. pp 209-238

Meybeck M, Cauwet G, Dessery S, et al (1988) Nutrients (organic C, P, N, Si) in the eutrophic River Loire (France) and its estuary. Estuar Coast Shelf Sci 27:595-624.

Minaudo C, Gassama N, Moatar F, et al (2015a) Daily scale interactions between phytoplankton development, biogeochemical processes and hydrological events in a P-limited eutrophic lowland river. Submitted to Hydrobiologia.

Minaudo C, Meybeck M, Moatar F, et al (2015b) Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980-2012). Biogeosciences 12:2549-2563. doi: 10.5194/bg-12-2549-2015

Minaudo C, Moatar F, Coynel A, et al (2015c) Using recent high-frequency surveys to reconstitute 35 years of organic carbon variations in an eutrophic lowland river. Submitted to Environmental Monitoring and Assessment.

Misson B, Sabart M, Amblard C, Latour D (2012) Benthic survival of Microcystis: Long-term viability and ability to transcribe microcystin genes. Harmful Algae 13:20-25. doi: 10.1016/j.hal.2011.09.010

Moatar F (1997) Modélisations statistiques et déterministes des paramètres physico-chimiques utilisés en surveillance des eaux de rivières : Application à la validation des séries de mesures en continu (Cas de la Loire Moyenne). Thèse de doctorat. INP Grenoble

Moatar F, Ducharne A, Thiéry D, et al (2010) La Loire à l'épreuve du changement climatique. Geosciences 12:78-87.

Moatar F, Fessant F, Poirel A (1999) pH modelling by neural networks. Application of control and validation data series in the Middle Loire river. Ecol Modell 120:141-156. doi: 10.1016/S0304-3800(99)00098-8

Moatar F, Gailhard J (2006) Water temperature behaviour in the River Loire since 1976 and 1881.

Comptes Rendus Geosci 338:319-328. doi: 10.1016/j.crte.2006.02.011

Moatar F, Meybeck M (2007) Riverine fluxes of pollutants: Towards predictions of uncertainties by flux duration indicators. Comptes Rendus Geosci 339:367-382. doi: 10.1016/j.crte.2007.05.001

Moatar F, Meybeck M (2005) Compared performances of different algorithms for estimating annual nutrient loads discharged by the eutrophic River Loire. Hydrol Process 19:429-444. doi: 10.1002/hyp.5541

Moatar F, Meybeck M, Poirel A (2009) Variabilité journalière de la qualité des rivières et son incidence sur la surveillance à long terme : exemple de la Loire Moyenne. La Houille Blanche 4:91-99. doi: 10.1051/lhb/2009050

Moatar F, Meybeck M, Raymond S, et al (2013) River flux uncertainties predicted by hydrological variability and riverine material behaviour. Hydrol Process 27:3535-3546. doi: 10.1002/hyp.9464

Moatar F, Miquel J, Poirel A (2001) A quality-control method for physical and chemical monitoring data. Application to dissolved oxygen levels in the river Loire (France). J Hydrol 252:25-36. doi: 10.1016/S0022-1694(01)00439-5

Moatar F, Person G, Meybeck M, et al (2006) The influence of contrasting suspended particulate matter transport regimes on the bias and precision of flux estimates. Sci Total Environ 370:515-531. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.07.029

Morin S, Coste M, Hamilton PB (2008) Scanning electron microscopy observations of deformities in small pennate diatoms exposed to high cadmium concentrations. J Phycol 44:1512-1518. doi: 10.1111/j.1529-8817.2008.00587.x

Moss B, Stansfield J, Irvine K, et al (1996) Progressive Restoration of a Shallow Lake: A 12-Year Experiment in Isolation, Sediment Removal and Biomanipulation. J Appl Ecol 33:71-86. doi: 10.2307/2405017

Naumann E (1919) Nagra synpunkte angaende plantons okologi. Med. Sarskilde hansyn till fytoplankton. Sven Bot Tidskr 13:129-158.

Neal C (2001) The potential for phosphorus pollution remediation by calcite precipitation in UK freshwaters. Hydrol Earth Syst Sci 5:119-131. doi: 10.5194/hess-5-119-2001

Neal C (2002) Calcite saturation in eastern UK rivers. Sci Total Environ 282-283:311-326. doi: 10.1016/S0048-9697(01)00921-4

Némery J, Mano V, Coynel A, et al (2013) Carbon and suspended sediment transport in an impounded alpine river (Isère, France). Hydrol Process 27:2498-2508. doi: 10.1002/hyp.9387

Oudin LC (1990) Modélisation de l'eutrophisation en Loire. Houille Blanche 3:195-206.

Oudin LC, Lair N, Leitão M, et al (2009) Rivers of Europe (Eds Tockner K. & C.T. Robinson). British Library, London.

Pandey LK, Kumar D, Yadav A, et al (2014) Morphological abnormalities in periphytic diatoms as a tool for biomonitoring of heavy metal pollution in a river. Ecol Indic 36:272-279. doi: 10.1016/j.ecolind.2013.08.002

Park R a., Clough JS, Wellman MC (2008) AQUATOX: Modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems. Ecol Modell 213:1-15. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2008.01.015

Pedregal D, Taylor CJ, Young P (2007) System Identification, Time Series Analysis and Forecasting. The Captain Toolbox.

Picard V, Lair N (2005) Spatio-temporal Investigations on the Planktonic Organisms of the Middle Loire (France), During the Low Water Period: Biodiversity and Community Dynamics. Hydrobiologia 551:69-86. doi: 10.1007/s10750-005-4451-4

Pigneur L-M, Falisse E, Roland K, et al (2014) Impact of invasive Asian clams, *Corbicula* spp., on a large river ecosystem. Freshw Biol 59:573-583. doi: 10.1111/fwb.12286

Poisvert C, Curie F, Moatar F Quantification of uncertainties of a simplified calculation of N soil balance and their impact on the identification of trends in diffuse agricultural N pressure. Submitted to European Journal of Agronomy.

Prepas EE, Burke JM (1997) Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality in Amisk Lake, Alberta, a deep, eutrophic lake with high internal phosphorus loading rates. Can J Fish Aquat Sci 54:2111-2120. doi: 10.1139/cjfas-54-9-2111

Pretty JN, Mason CF, Nedwell DB, et al (2003) Environmental Costs of Freshwater Eutrophication in England and Wales. Environ Sci Technol 37:201-208. doi: 10.1021/es020793k

Raymond S, Moatar F, Meybeck M, Bustillo V (2013) Choosing methods for estimating dissolved and particulate riverine fluxes from monthly sampling. Hydrol Sci J 58:1326-1339. doi: 10.1080/02626667.2013.814915

Reichert P (1994) AQUASIM a tool for simulation and data analysis of aquatic systems. Water Sci

Technol 30:21-30.

Reichert P (1998) Aquasim - a Tool for Simulation and Data-Analysis of Aquatic Systems - User Manual.

Reynolds CS (2006) Ecology, Biodiversity and conservation. Cambridge University Press.

Reynolds CS (1992) Eutrophication and the management of planktonic algae : what Vollenweider couldn't tell us. Freshwater Biological Association, ISBN 0-900386-52-5.

Reynolds CS, Descy J-P (1996) The production, biomass and structure of phytoplankton in large rivers. Arch Hydrobiol Suppl 113:161-187.

Reynolds CS, Descy J-P, Padisdak J (1994) Are phytoplankton dynamics in rivers so different from those in shallow lakes ? Hydrobiologia 289:1-7.

Reynolds CS, Irish a. E, Elliott J a. (2001) The ecological basis for simulating phytoplankton responses to environmental change (PROTECH). Ecol Modell 140:271-291. doi: 10.1016/S0304-3800(01)00330-1

Romero E, Garnier J, Lassaletta L, et al (2012) Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. Biogeochemistry 113:481-505. doi: 10.1007/s10533-012-9778-0

Rott E (1981) Some results from phytoplankton counting intercalibrations. Schweizerische Z Hydrol 43:34-62. doi: 10.1007/BF02502471

Sardans J, Rivas-Ubach A, Peñuelas J (2012) The C:N:P stoichiometry of organisms and ecosystems in a changing world : A review and perspectives. Perspect Plant Ecol Evol Syst 14:33-47. doi: 10.1016/j.ppees.2011.08.002

Schnebelen N, Couturier A, Bourennane H, et al (2002) Impacts of alternative agricultural practices on the reduction of nitric pollution in the Beauce limestone aquifer (France). 17th WCSS. pp 1229-1-1229-8

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.

Sebilo M, Billen G, Mayer B, et al (2006) Assessing Nitrification and Denitrification in the Seine River and Estuary Using Chemical and Isotopic Techniques. Ecosystems 9:564-577. doi: 10.1007/

s10021-006-0151-9

Sellers T, Bukaveckas P a. (2003) Phytoplankton production in a large, regulated river: A modeling and mass balance assessment. Limnol Oceanogr 48:1476-1487. doi: 10.4319/lo.2003.48.4.1476

Servais P, Billen G (2007) 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. 1-10.

Slaets JIF, Schmitter P, Hilger T, et al (2014) A turbidity-based method to continuously monitor sediment, carbon and nitrogen flows in mountainous watersheds. J Hydrol 513:45-57. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.03.034

Smetacek V, Zingone A (2013) Green and golden seaweed tides on the rise. Nature 504:84-8. doi: 10.1038/nature12860

Smil V (2000) Phosphorus in the natural Environment : Natural Flows and Human Interferences. Annu Rev Energy Env 25:53-88.

Smith VH (2003) Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. Environ Sci Pollut Res 10:126-139. doi: 10.1065/espr2002.12.142

Smith VH, Schindler DW (2009) Eutrophication science: where do we go from here? Trends Ecol Evol 24:201-7. doi: 10.1016/j.tree.2008.11.009

Smith VH, Tilman GD, Nekola JC (1999) Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. Environ Pollut 100:179-96.

Smitz JS, Everbecq E, Deliège J-F, et al (1997) PEGASE, une méthodologie et un outil de simulation prévisionnelle pour la gestion de la qualité des eaux de surface. Trib l'eau 588:73-82.

Snoubra B (2013) Les surplus d'azote et les gaz à effet de serre de l'activité agricole en France métropolitaine en 2010.

Sprague L a., Hirsch RM, Aulenbach BT (2011) Nitrate in the mississippi river and its tributaries, 1980 to 2008: Are we making progress? Environ. Sci. Technol. 45:7209-7216.

Strayer DL (1999) Effects of alien species on freshwater mollusks in North America. J North Am Benthol Soc 18:74-98. doi: 10.2307/1468010

Strickland JDH, Parsons TR (1972) A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fish Res Board Canada Bull. doi: 10.1086/406210

Taylor C, Pedregal D, Young P, Tych W (2007) Environmental time series analysis and forecasting with

the Captain toolbox. Environ Model Softw 22:797-814. doi: 10.1016/j.envsoft.2006.03.002

Thiéry D, Moutzopoulos C (1995) Un modèle hydrologique spatialisé pour la simulation de très grands bassins : le modèle EROS formé de grappes de modèles globaux élémentaires. VIIIèmes journées hydrologiques de l'ORSTOM "Régionalisation en hydrologie, application au développement," Le Barbé e. ORSTOM Editions, pp 285-295

Turner RE, Rabalais NN, Justic D, Dortch Q (2003) Global patterns of dissolved N , P and Si in large rivers. Biogeochemistry 64:297-317.

US Army Corps of Engineers (1978) WQRRS Water Quality for River-Reservoir Systems.

Utermöhl H (1958) Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. Mitt int Ver theor angew Limnol 9:1-38.

Van Den Brink FWB, De Leeuw JPHM, Van Der Velde G, Verheggen GM (1993) Impact of Hydrology on the Chemistry and Phytoplankton Development in Floodplain Lakes along the Lower Rhine and Meuse. Biogeochemistry 19:103-128.

Van Rompaey AJJ, Verstraeten G, Van Oost K, et al (2001) Modelling mean annual sediment yield using a distributed approach. Earth Surf Process Landforms 26:1221-1236. doi: 10.1002/esp.275

Vaughn CC, Hakenkamp CC (2001) The functional role of burrowing bivalves in freshwater ecosystems. Freshw Biol 46:1431-1446. doi: 10.1046/j.1365-2427.2001.00771.x

Verity PG (2002) A Decade of Change in the Skidaway River Estuary . II. Particulate Organic Carbon, Nitrogen , and Chlorophyll-a. Estuaries 25:961-975.

Vicaud A (2008) Les besoins en eau de refroidissement des centrales thermiques de production d'électricité. La Houille Blanche 6:34-40. doi: 10.1051/lhb

Vilmin L (2014) Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles.

Vilmin L, Aissa-Grouz N, Garnier J, et al (2015a) Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. Biogeochemistry 122:229-251. doi: 10.1007/s10533-014-0038-3

Vilmin L, Aissa-Grouz N, Garnier J, et al (2015b) Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. Biogeochemistry 122:229-251. doi: 10.1007/s10533-014-0038-3

Vohmann A, Borcherding J, Kureck A, et al (2010) Strong body mass decrease of the invasive clam *Corbicula* fluminea during summer. Biol Invasions 12:53-64. doi: 10.1007/s10530-009-9429-0

Vollenweider RA (1968) Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. Paris Organ Econ Co-operation Dev Tech Rep DAS/CS1/6827 3:1-250.

Vörös L, Padisák J (1991) Phytoplankton biomass and chlorophyll-a in some shallow lakes in central Europe. Hydrobiologia 215:111-119.

Wallingford H (1996) ISIS Quality - User Manual.

Wang Q, Li Y (2010) Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. J Soils Sediments 10:1159-1173. doi: 10.1007/s11368-010-0211-9

Wang X-C, Chen RF, Gardner GB (2004) Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. Mar Chem 89:241-256. doi: 10.1016/j.marchem.2004.02.014

Wang ZA, Cai W-J (2004) Carbon dioxide degassing and inorganic carbon export from a marsh-dominated estuary (the Duplin River): A marsh CO2 pump. Limnol Oceanogr 49:341-354. doi: 10.4319/lo.2004.49.2.0341

Weber CA (1907) Aufbau und Vegetation der Moore Norddeutschlands. Beibl Bot Jahrb 90:19-34.

Wehr JD, Descy JP (1998) Use of Phytoplankton in large river management. J Phycol 34:741-749.

Wells SA, Cole TM (2000) Theoretical Basis for the CE-QUAL-W2 River Basin Model.

Wetzel RG (1984) Detrital dissolved and particulate organic carbon functions in aquatic ecosystems. Bull Mar Sci 35:503-509.

Whitehead PG, Wilby R, Battarbee R, et al (2009) A review of the potential impacts of climate change on surface water quality. Hydrol Sci J 54:101-123. doi: 10.1623/hysj.54.1.101

Wintenberger CL, Rodrigues S, Bréhéret J-G, Villar M (2015) Fluvial islands: First stage of development from nonmigrating (forced) bars and woody-vegetation interactions. Geomorphology 246:305-320. doi: 10.1016/j.geomorph.2015.06.026

Withers PJ a, Jarvie HP (2008) Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. Sci Total Environ 400:379-395. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.002

Wysocki L a., Bianchi TS, Powell RT, Reuss N (2006) Spatial variability in the coupling of organic

carbon, nutrients, and phytoplankton pigments in surface waters and sediments of the Mississippi River plume. Estuar Coast Shelf Sci 69:47-63. doi: 10.1016/j.ecss.2006.03.022

Xu W, Hu W, Deng J, et al (2014) Effects of harvest management of Trapa bispinosa on an aquatic macrophyte community and water quality in a eutrophic lake. Ecol Eng 64:120-129. doi: 10.1016/j.ecoleng.2013.12.028

Ye N, Zhang X, Mao Y, et al (2011) "Green tides" are overwhelming the coastline of our blue planet: taking the world's largest example. Ecol Res 26:477-485. doi: 10.1007/s11284-011-0821-8

Zamparas M, Zacharias I (2014) Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. Sci Total Environ 496:551-562. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.076





double page précédente :
C. Minaudo, Macrophytes dans la Loire en amont de Chaumont, Juillet 2015

Annexe A – Example of very small phytoplankton sizes

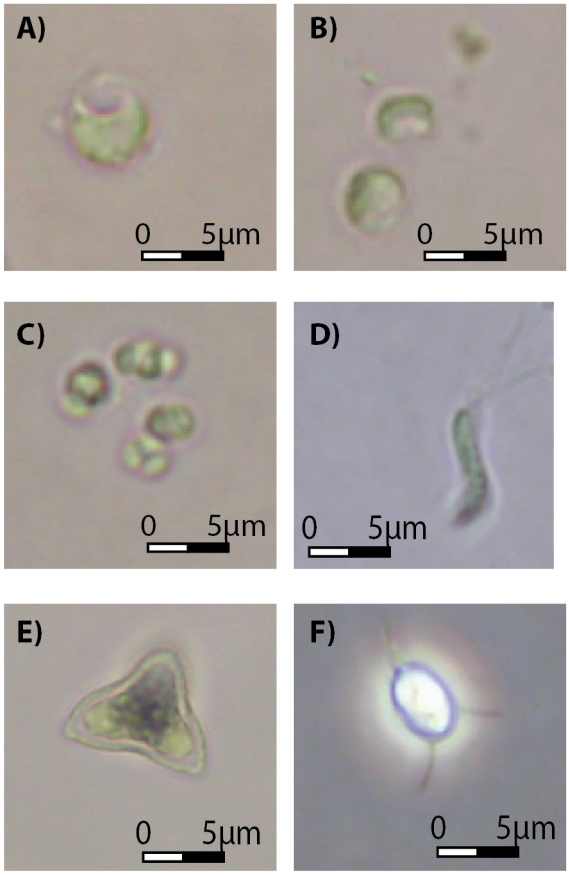


Fig. A. 1. Example of very small phytoplankton sizes (See Chap. VI for further details)

A) Centric diatom, diameter = 5 µm

B) Centric diatoms, diameter = 4 µm

C) Chlorophyte, *Dictyosphaerium subsolitarium*, diameter = 2.5 µm

D) Chlorophyte, *Spermatozopsis exsultans*

E) Chlorophyte, *Tetraedron triangulare*

F) Chlorophyte, *Lagerheimia balatonica*

Annexe B – Unusual pennates shapes

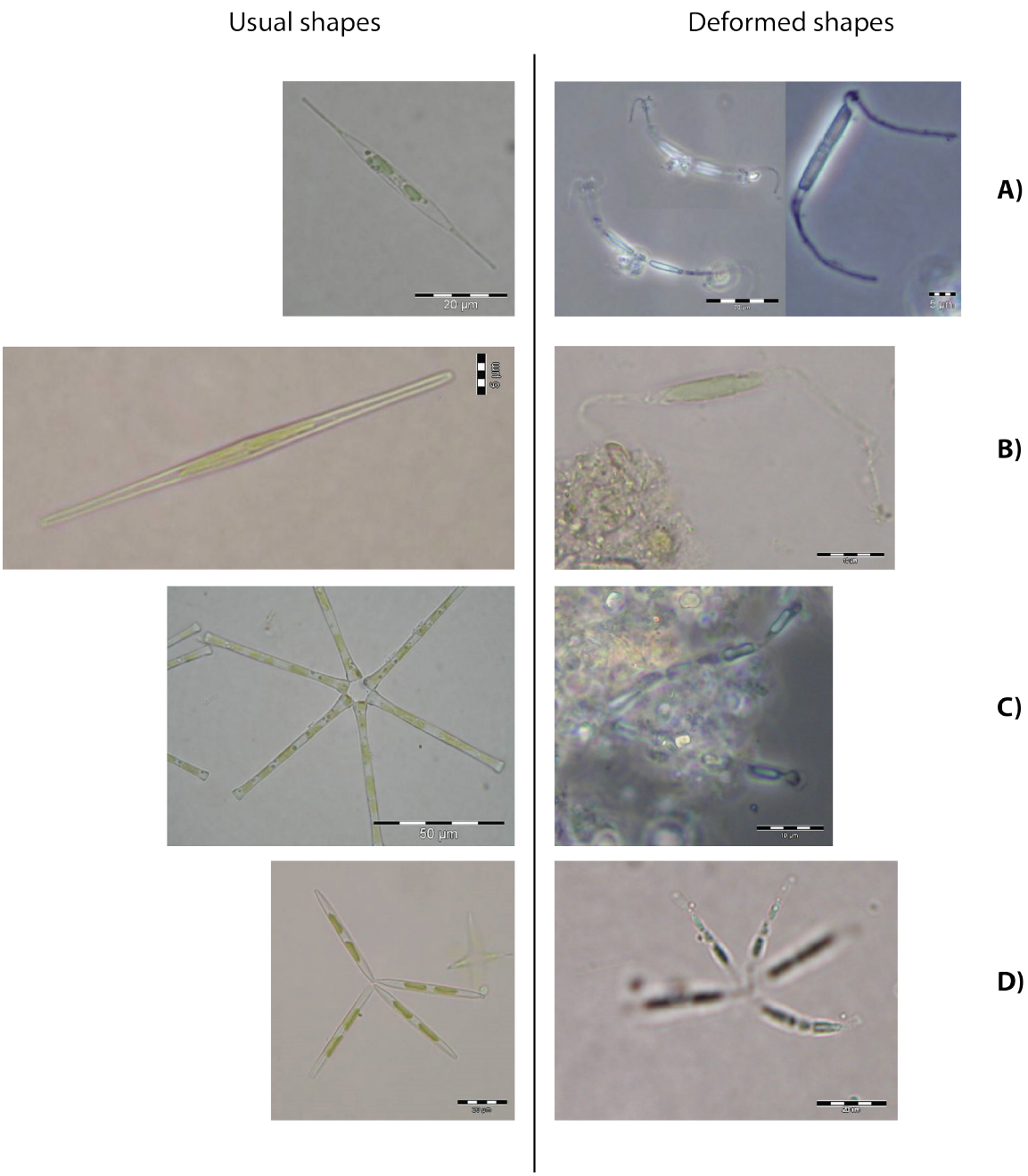


Fig. A. 2. Unusual pennates shapes (see Chap. VI for further details)

A) *Nitzschia acicularis*

B) *Fragilaria*

C) *Asterionella formosa*

D) *Nitzschia fruticosa*

Annexe C – Schémas conceptuels des processus du modèle RIVE par paramètre

Les processus pris en compte dans le modèle sont détaillés dans les figures ci dessous pour les variables promaires du modèle RIVE, présentés par ordre alphabétique. La dénomination des différents processus reprend celle qui est utilisée dans le code.

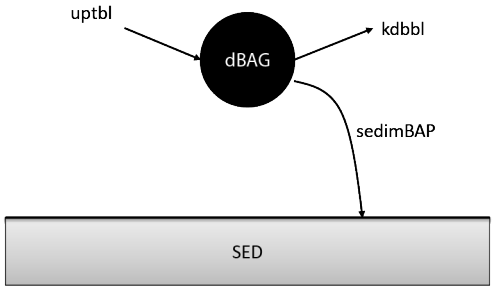


Fig. A. 3. Schéma des processus modélisés pour la variable BAG

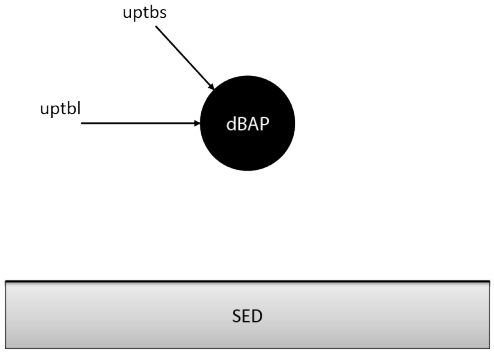


Fig. A. 4. Schéma des processus modélisés pour la variable BAP

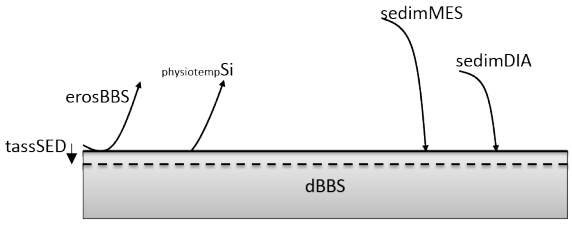


Fig. A. 5. Schéma des processus modélisés pour la variable BBS

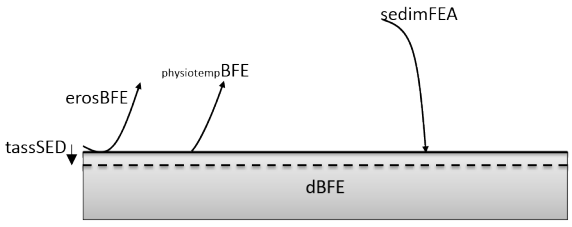


Fig. A. 6. Schéma des processus modélisés pour la variable BFE

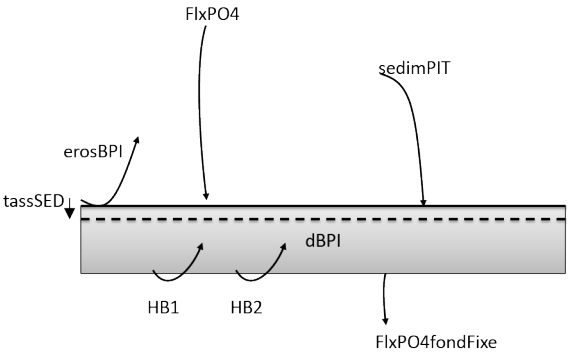


Fig. A. 7. Schéma des processus modélisés pour la variable BPI

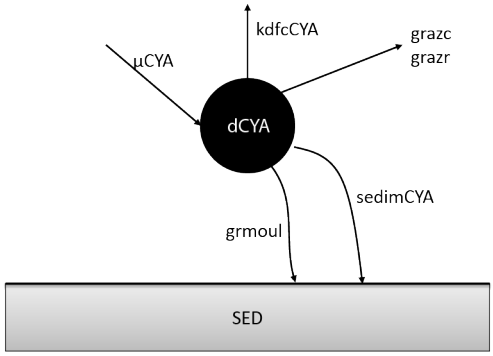


Fig. A. 8. Schéma des processus modélisés pour la variable CYA

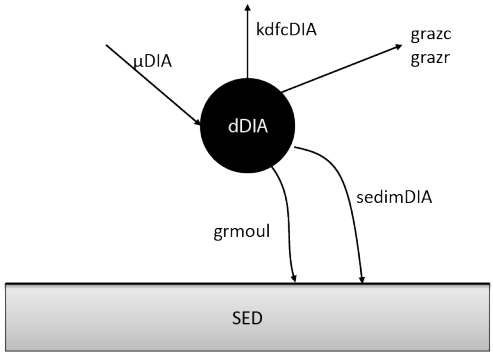


Fig. A. 9. Schéma des processus modélisés pour la variable DIA

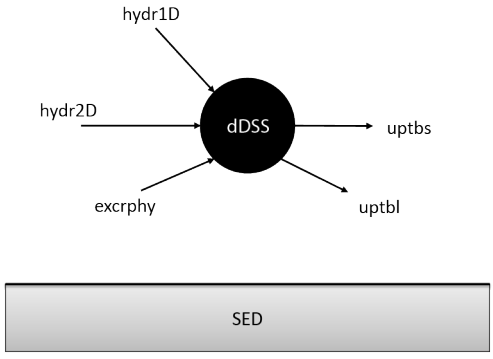


Fig. A. 10. Schéma des processus modélisés pour la variable DSS

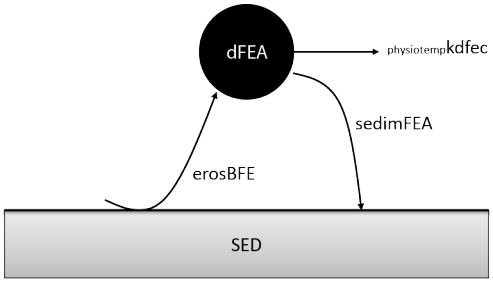


Fig. A. 11. Schéma des processus modélisés pour la variable FEA

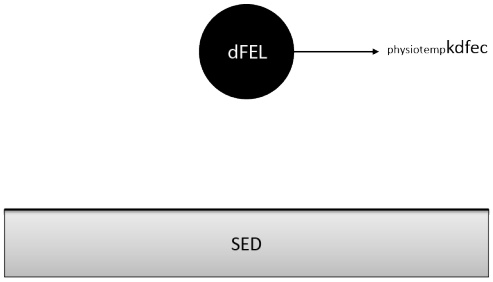


Fig. A. 12. Schéma des processus modélisés pour la variable FEL

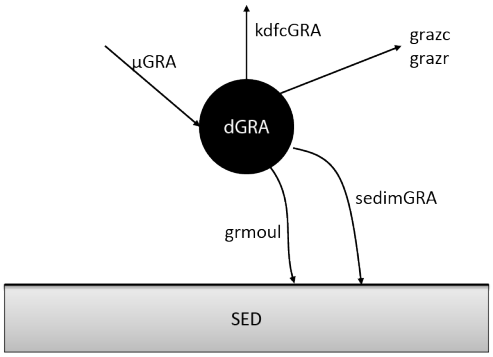


Fig. A. 13. Schéma des processus modélisés pour la variable GRA

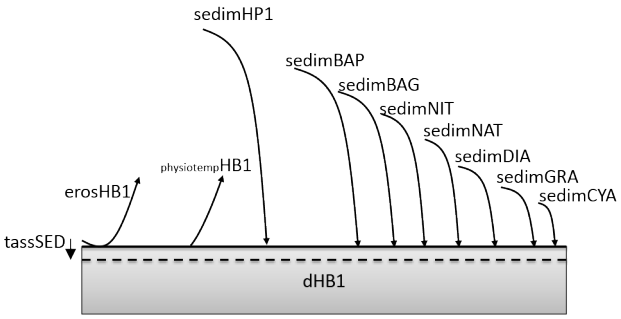


Fig. A. 14. Schéma des processus modélisés pour la variable HB1

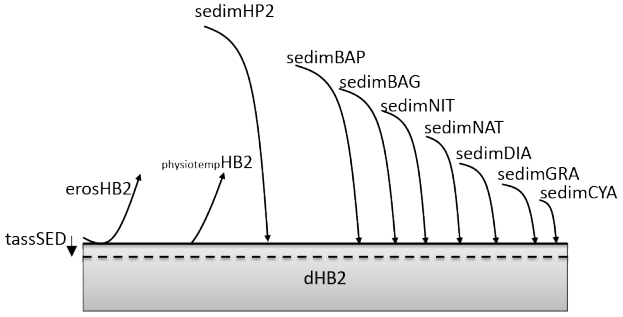


Fig. A. 15. Schéma des processus modélisés pour la variable HB2

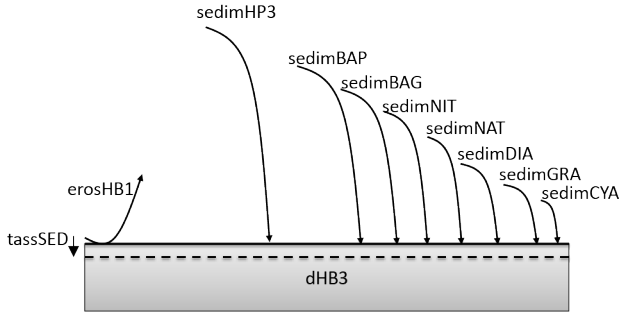


Fig. A. 16. Schéma des processus modélisés pour la variable HB3

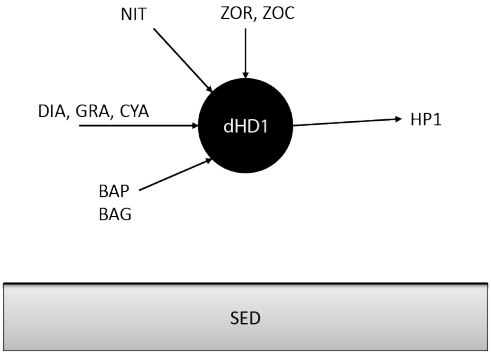


Fig. A. 17. Schéma des processus modélisés pour la variable HD1

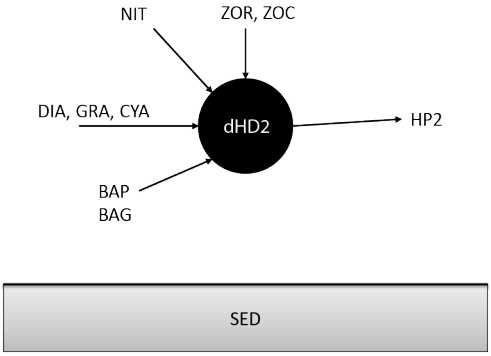


Fig. A. 18. Schéma des processus modélisés pour la variable HD2

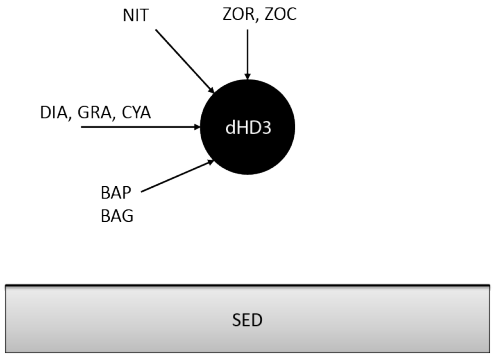


Fig. A. 19. Schéma des processus modélisés pour la variable HD3

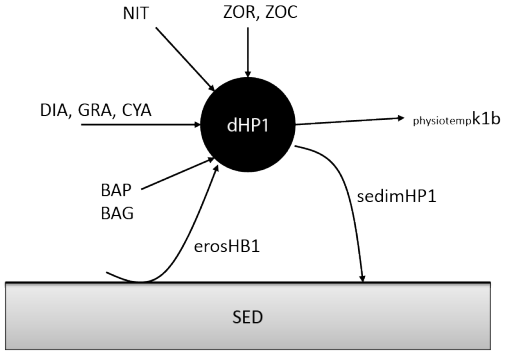


Fig. A. 20. Schéma des processus modélisés pour la variable HP1

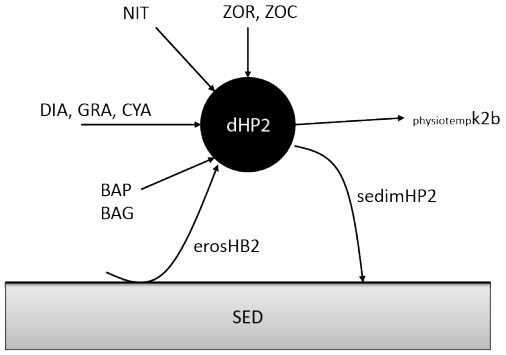


Fig. A. 21. Schéma des processus modélisés pour la variable HP2

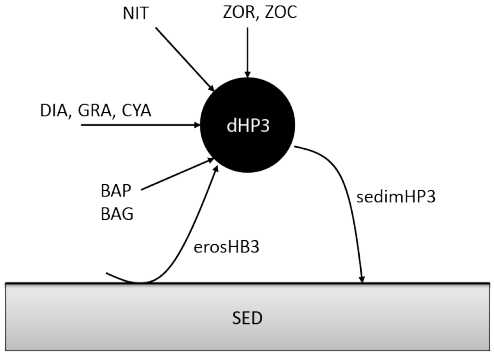


Fig. A. 22. Schéma des processus modélisés pour la variable HP3

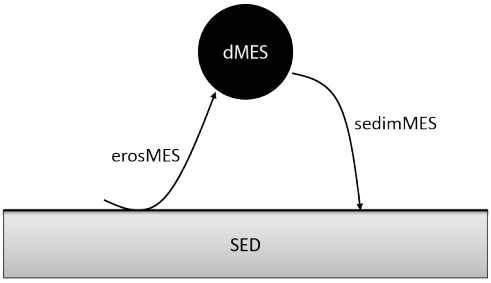


Fig. A. 23. Schéma des processus modélisés pour la variable MES

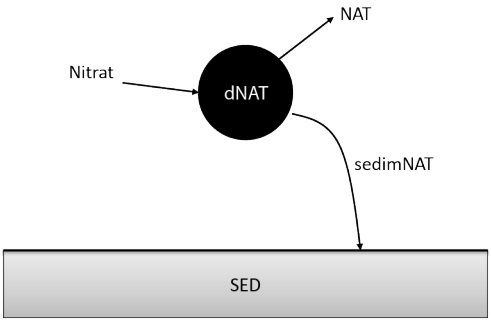


Fig. A. 24. Schéma des processus modélisés pour la variable NAT

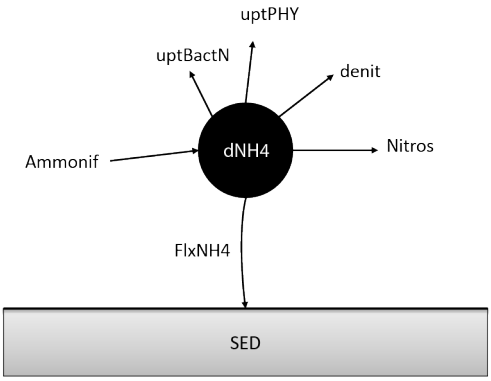


Fig. A. 25. Schéma des processus modélisés pour la variable NH4

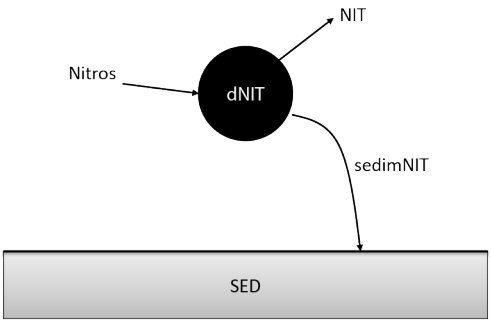


Fig. A. 26. Schéma des processus modélisés pour la variable NIT

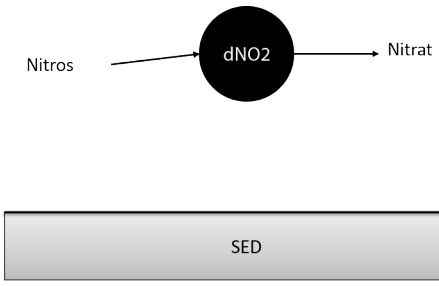


Fig. A. 27. Schéma des processus modélisés pour la variable NO2

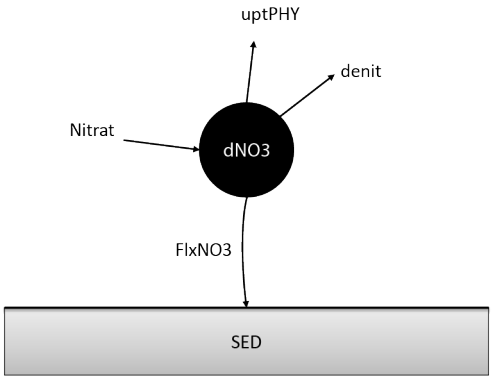


Fig. A. 28. Schéma des processus modélisés pour la variable NO3

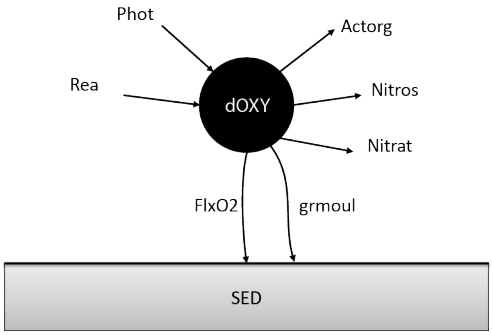


Fig. A. 29. Schéma des processus modélisés pour la variable OXY

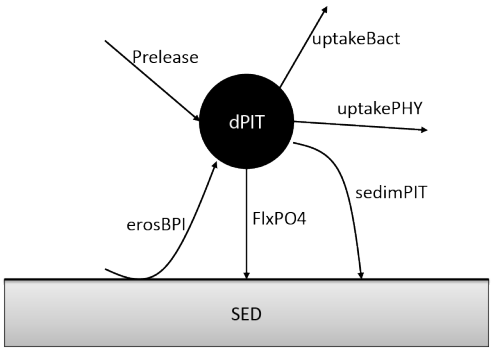


Fig. A. 30. Schéma des processus modélisés pour la variable PIT

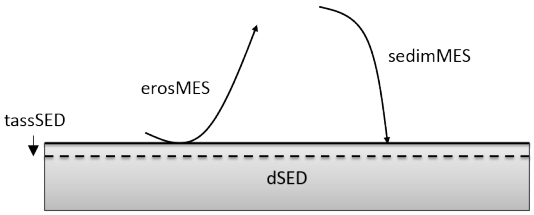


Fig. A. 31. Schéma des processus modélisés pour la variable SED

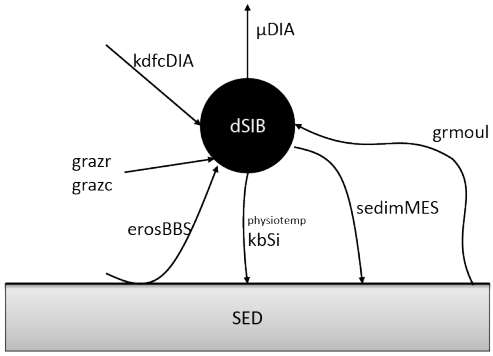


Fig. A. 32. Schéma des processus modélisés pour la variable SIB

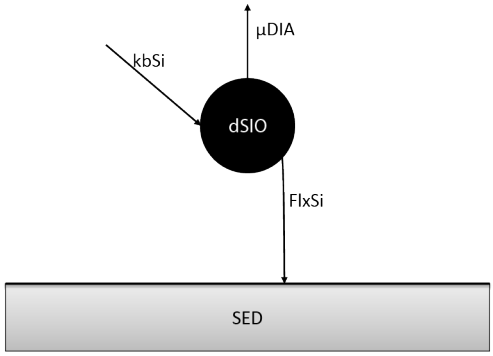


Fig. A. 33. Schéma des processus modélisés pour la variable SIO

Annexe D – Liste des publications et communications

- **Articles publiés dans des revues internationales à comité de lecture**

Minaudo, C., M. Meybeck, F. Moatar, N. Gassama, & F. Curie, 2015b. Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980–2012). Biogeosciences 12: 2549–2563, http://www.biogeosciences.net/12/2549/2015/.

Minaudo, C., F. Moatar, A. Coynel, H. Etcheber, N. Gassama, & F. Curie, 2015c. Using recent high-frequency surveys to reconstitute 35 years of organic carbon variations in an eutrophic lowland river. Submitted to Environmental Monitoring and Assessment, 188(41), 4-17.

- **Article soumis dans des revues internationales à comité de lecture**

Minaudo, C., N. Gassama, F. Moatar, M. Leitao, & A. Coynel, 2015a. Daily scale interactions between phytoplankton development, biogeochemical processes and hydrological events in a P-limited eutrophic lowland river. Submitted to Hydrobiologia, August 28th 2015.

- **Communications dans des colloques internationaux**

Présentation orale à « Knowledge for the future » Assembly, IAHS 2013, Goteborg, Suède.

Minaudo, C., F. Moatar, M. Meybeck, F. Curie, & N. Gassama, 2013. Loire River eutrophication mitigation (1981 – 2011) measured by seasonal nutrients and algal pigments. In Arheimer, B. (ed), Understanding Freshwater Quality Problems in a Changing world, IAHS-IAPSO-IASPEI Assembly. : 167–174.

Poster à « Geochemistry of the Earth's Surface» Assembly, GES-10 2014, Paris.

Minaudo, C., N. Gassama, F. Moatar, A. Coynel, & P. Gosse, 2014. High Frequency Records of Nutrients and Algal Biomass Pigments for Deciphering Biogeochemical Processes in the Loire River (France). Procedia Earth and Planetary Science Elsevier B.V. 10: 139–142, http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878522014001076.

Camille MINAUDO

Analyse et modélisation de l'eutrophisation de la Loire

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier les conditions physicochimiques qui causent dans la Loire des développements excessifs de phytoplancton, et de mettre en évidence les modifications des équilibres biogéochimiques qui en résultent. L'analyse des variables de l'eutrophisation a été conduite sur plusieurs niveaux d'échelle temporelle et spatiale, sur la base de longues chroniques de qualité de l'eau (1980-2012), de données acquises à l'échelle journalière pendant la thèse (2012-2014), et d'un modèle numérique biogéochimique à résolution horaire.

Depuis les conditions hypereutrophes des années 1980, la biomasse phytoplanctonique qui se développe en période estivale a été réduite d'un facteur 2,5 dans la Loire et dans ses affluents, de manière concomitante avec la baisse généralisée d'un facteur 3 des teneurs en phosphore biodisponible, liée au contrôle des rejets ponctuels urbains et industriels.

Le fleuve de la Loire (France) reste cependant sensible à l'eutrophisation, du fait d'une forte pression agricole et urbaine, des étiages prononcés, et une morphologie fluviale à chenaux multiples qui ralentit l'écoulement, laissant pleinement au phytoplancton le temps de se développer. Lorsque les conditions hydrologiques le permettent, le développement du phytoplancton impacte fortement le fonctionnement de l'écosystème, en agissant significativement sur les cycles biogéochimiques des nutriments, du carbone et de l'oxygène.

Mots-clés : eutrophisation des fleuves, évolutions long-terme, fonctionnement biogéochimique, modélisation hydrobiogéochimique, nutriments, carbone organique, Loire.

Abstract

This thesis aims at studying the physical and chemical causes and consequences that result from excessive phytoplankton growth in the Loire River. The analysis identified some parameters characterizing river eutrophication and was conducted on several spatial and temporal scales. This was based on long-term water quality time-series (1980-2012), a daily survey carried out during this work (2012-2014), and the numerical modeling of the river biogeochemical functioning with an hourly resolution.

Phytoplankton development in summer was reduced 2.5-fold in the Loire River and in the main tributaries, synchronously with the generalized reduction 3-fold of bioavailable phosphorus as a result of controlling and limiting phosphorus point sources.

However, the Loire River remains sensitive to eutrophication, with a significant urban and agricultural pressure, low water levels in summer, and its multiple channels morphology slowing down the water velocity. All these factors combined favor phytoplankton development. When hydrological conditions are favorable, phytoplankton grows and significantly affects the ecosystem functioning, with an impact on nutrients, carbon and oxygen biogeochemical cycles.

Key words : river eutrophication, long-term trends, biogeochemical functioning, hydrobiogeochemical modelling, nutrients, organic carbon, Loire River.

GéHCO - EA 6293
GéoHydrosystèmes COntinentaux
Université de Tours
Faculté des Sciences et Techniques
Parc de Grandmont, 37200 Tours
geosciences.univ-tours.fr