



Approches couplées pour la caractérisation du fonctionnement biogéochimique en zone critique: de la géochimie isotopique à la modélisation

Sophie Guillon

► To cite this version:

Sophie Guillon. Approches couplées pour la caractérisation du fonctionnement biogéochimique en zone critique: de la géochimie isotopique à la modélisation. Géochimie. Sorbonne Université, 2021. tel-03363518

HAL Id: tel-03363518

<https://minesparis-psl.hal.science/tel-03363518>

Submitted on 4 Oct 2021

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

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

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Préparée à MINES ParisTech

Approches couplées pour la caractérisation du fonctionnement biogéochimique en zone critique: de la géochimie isotopique à la modélisation

Soutenue par

Sophie GUILLON

Le 7 janvier 2021 (sous réserve
de l'approbation des rapporteurs)

Sorbonne Université

Spécialité

**Sciences de la Terre et de
l'Univers**

Composition du jury :

Mohamed Azaroual BRGM	<i>Rapporteur</i>
Jérôme Gaillardet Institut de Physique du Globe de Paris	<i>Rapporteur</i>
Sabine Sauvage Université Toulouse III	<i>Rapporteuse</i>
Nicolas Flipo MINES ParisTech	<i>Examineur</i>
Jean-Marie Mouchel Sorbonne Université	<i>Examineur</i>

Sommaire

Résumé	1
Abstract	3
1 Introduction	5
1.1 La zone critique et les grands cycles biogéochimiques, de l'échelle locale à l'échelle du bassin versant	5
1.2 Suivi <i>in situ</i> , approches multi-traceurs et géochimie haute fréquence	7
1.3 Modélisation de la réactivité biogéochimique : des modèles conceptuels aux modèles transport réactif	10
2 Les isotopes stables de l'eau : contraindre les écoulements	13
2.1 Introduction : dynamique des isotopes de l'eau dans la zone critique . . .	13
2.2 Isotopes de l'eau du sol pour quantifier la recharge des eaux souterraines .	19
2.3 Isotopes de l'eau pour contraindre les temps de transit dans un bassin versant	27
2.4 Isotopes de l'eau du sol pour la séparation des hydrogrammes de crue . . .	34
2.5 Bilan, limites et perspectives	37
2.5.1 Séries temporelles haute fréquence pour les isotopes de l'eau dans les rivières	37
2.5.2 Modélisation des isotopes stables de l'eau à l'échelle du bassin versant	38
2.5.3 Utilisation du ^{222}Rn dissous pour quantifier les apports d'eau souterraine	38
3 Les séries temporelles en oxygène dissous : quantifier le métabolisme des écosystèmes aquatiques	41
3.1 Introduction et méthodologie de quantification du métabolisme	42
3.2 Fonctionnement biogéochimique des annexes hydrauliques des grands fleuves	47
3.2.1 Les casiers Girardon du Rhône	47
3.2.2 Les gravières de la plaine alluviale de la Bassée	48
3.3 Les lacs expérimentaux de la plateforme PLANAQUA	55
3.4 Évolution spatiale et temporelle du métabolisme de la Seine	66
3.5 Perspectives	70
3.5.1 Métabolisme des petites rivières	70

3.5.2	Utilisation du package streamMetabolizer	71
3.5.3	Utilisation du code C-RIVE	72
4	Les isotopes stables du carbone : identifier et quantifier les sources et flux de carbone dans les hydrosystèmes	75
4.1	Introduction : cycle biogéochimique du carbone et ^{13}C à l'échelle d'un bassin versant	76
4.2	Traçage isotopique des processus biogéochimiques dans la zone riparienne du bassin versant des Avenelles	79
4.3	Modélisation transport réactif des isotopes du carbone dans le sol	87
4.4	Perspectives	90
4.4.1	Couplage O_2 / CO_2	90
4.4.2	Modélisation transport réactif des réactions du métabolisme hétérotrophe depuis l'échelle locale à celle du bassin versant	92
4.4.3	Autres isotopes ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{Cl}^-}$)	92
5	Bilan et perspectives	93
5.1	Renforcement du développement des outils de modélisation intégrée des grands flux et processus biogéochimiques à l'échelle des bassins versants . .	94
5.2	Intégration des activités anthropiques comme source de matière en zone critique	97
5.3	Amélioration de la caractérisation des incertitudes dans la modélisation biogéochimique	101
5.4	Conclusion générale	102
	Bibliographie	104
A	Curriculum vitae	121
A.1	Domaines de compétence	121
A.2	Formation initiale	122
A.3	Fonctions et expériences professionnelles	122
A.4	Projets de recherche	124
A.5	Prix & Bourses	125
A.6	Enseignement	126
A.7	Expertise & Services à la communauté scientifique et publique	128
A.8	Publications	129

A.8.1	Revue internationale à comité de lecture (type A) (H-index Scopus = 5)	129
A.8.2	Chapitres de livre	130
A.8.3	Congrès Internationaux avec comité de lecture	131
A.8.4	Séminaires invités	132
A.8.5	Rapports techniques	133
B	Publications choisies	135
B.1	Guillon et al. (2019), <i>Ecological Engineering</i>	135
B.2	Guillon et al. (2016), <i>J. Environmental Radioactivity</i>	146
B.3	Guillon et al. (2015), <i>Applied Physics B</i>	155
B.4	Druhan et al. (2020), <i>Computational Geosciences</i>	167
B.5	Mattei et al. (2020), <i>Water</i>	179

Résumé

La zone critique, zone hautement complexe et réactive à l'interface entre les roches, le sol, l'eau et l'atmosphère, est le siège de la vie, et en particulier celle de notre espèce, à qui elle fournit ses ressources (eau, sol, cultures, ressources minérales, etc.) et sert de lieu de stockage. La zone critique est actuellement soumise à une perturbation d'ampleur globale qu'il est essentiel de mieux comprendre pour mieux la modéliser et mieux appréhender l'avenir des services procurés à l'humanité. En particulier, la gestion des ressources en eau dans un contexte de changement climatique et de transition écologique demande de développer une connaissance conceptuelle et quantitative des processus à l'œuvre dans la zone critique. Mes travaux de recherche ont consisté à adopter une approche pluridisciplinaire pour caractériser le fonctionnement biogéochimique de la zone critique, en intégrant des observations à différentes échelles de temps et d'espace, et la modélisation comme outil de prédiction mais également d'aide à la gestion. Mon approche s'appuie d'une part sur les technologies de mesure récentes qui permettent de développer les approches multi-traceurs et isotopiques et d'acquérir des séries temporelles haute fréquence de données chimiques ; et d'autre part sur les outils de modélisation hydrogéologique et biogéochimique existants.

Le traçage des écoulements et la quantification des flux d'eau sont un préalable nécessaire à la compréhension des flux de matière. J'ai ainsi utilisé des traceurs non réactifs, et en particulier les isotopes stables de l'eau, pour mieux contraindre ces flux. A l'échelle locale, les isotopes stables de l'eau du sol, désormais plus facilement mesurables grâce à la spectroscopie laser, permettent de suivre le signal saisonnier depuis les précipitations jusqu'à la recharge des eaux souterraines, en utilisant des modèles de transport des isotopes plus ou moins élaborés. A l'échelle du bassin versant, la dynamique des isotopes de l'eau en rivière lors des crues permet de réaliser une séparation des contributions des eaux souterraines et du ruissellement de subsurface aux hydrogrammes de crue, et ainsi de valider les modèles hydrogéologiques. La dynamique saisonnière des isotopes de l'eau en rivière permet quant à elle d'évaluer la distribution des temps de transit de l'eau à l'échelle du bassin versant.

Le métabolisme, hétérotrophe ou autotrophe, est un indicateur particulièrement intéressant du fonctionnement des rivières, ainsi que de leur capacité à répondre à des perturbations. Les séries temporelles haute fréquence d'oxygène dissous permettent de calculer le métabolisme en rivière, incluant les zones benthique et hyporhéique. Après avoir développé et validé un dispositif de suivi *in situ* qui intègre les interactions potentielles avec les eaux souterraines, j'ai appliqué la méthodologie classique de calcul direct du métabolisme à partir des données d'oxygène dissous dans différents environnements de type « lac », et d'origine anthropique : les casiers Girardon du Rhône et des gravières de la plaine de la Bassée. Le calcul du métabolisme, de son bilan annuel et de sa variabilité saisonnière, s'intègre chaque fois plus largement dans l'étude du fonctionnement hydrogéologique et biogéochimique des masses d'eau. En parallèle, j'ai pu exploiter les données d'oxygène, mais également de nombreux autres paramètres, des lacs expérimentaux de la plateforme PLANQUA, qui offrent des conditions très contrôlées par rapport aux systèmes naturels, et un enrichissement artificiel en nutriments (N et P) permettant d'aborder la question du

forçage anthropique. L'utilisation d'un modèle direct parcimonieux, au plus près des données, est pertinent au vu du gros jeu de données, et offre une estimation du métabolisme à intégrer au suivi biologique réalisé dans les lacs.

Combiner les dynamiques hydrogéologique et biogéochimique permet d'aller plus loin dans la quantification des grands cycles biogéochimiques et plus spécifiquement des sources et flux de carbone dans les différents compartiments de la zone critique. Pour cela, j'ai développé une méthodologie qui intègre le suivi des isotopes du carbone pour distinguer les sources d'origine biotique (minéralisation de la matière organique du sol ou en rivière) et abiotique (dissolution des carbonates). Le dégazage du CO_2 des eaux souterraines et des eaux de surface a fait également l'objet d'une attention particulière. Le bassin versant de l'Orgeval, petit bassin carbonaté largement étudié par ailleurs, a constitué un site idéal pour mettre en œuvre un tel suivi, établir un modèle conceptuel de type « boîtes » et proposer une première quantification des flux en lien avec la modélisation hydrogéologique. En parallèle, les isotopes stables et le fractionnement isotopique, à l'équilibre et cinétique, ont été intégrés dans le code de transport réactif HYTEC, développé à MINES ParisTech, en suivant l'approche de duplication des espèces, déjà utilisée par les autres codes. La participation à un benchmark international sur les isotopes stables du carbone dans le sol a permis de valider cette capacité de modélisation numérique.

Abstract

The critical zone is the highly complex and reactive layer of the Earth at the interface between rocks, soil, water and atmosphere. It is where life is occurring, and especially human life. The critical zone provides us with resources (water, soil, crops, minerals, etc) and is used for storage. The critical zone is currently facing global scale perturbations, that need to be better understood in order to improve modeling of current and future functioning of the critical zone and of all services that it provides to Humanity. More precisely, management of water resources under climate change and ecological transition requires the development of conceptual and quantitative knowledge of processes occurring in the critical zone. My research in the past years consisted in adopting a multidisciplinary approach to characterize the biogeochemical functioning of the critical zone, including field observations at several temporal and spatial scales as well as numerical modeling as a tool for predictions but also to help management. My approach is based on the one side on new or recent monitoring technologies that allow developing multitracers and multiisotopes approaches and acquiring high frequency time series of chemical data, and on the other side on existing hydrogeological and biogeochemical numerical models.

Tracing flowpaths and quantifying water fluxes is required before understanding other fluxes, especially of dissolved species. I used non reactive tracers, and especially water stable isotopes, to better constrain these water fluxes. At the local scale, stable isotopes of soil water, that can now easily be measured by laser spectroscopy, allow to follow the seasonal signal from rain to groundwater recharge, thanks to isotope enabled models of variable complexity. At the watershed scale, the dynamics of water isotopes in streams during floods allows to quantify the contributions of groundwater and of subsurface runoff, and thus to help validate hydrogeological models. The seasonal dynamics of water isotopes in streams can help to evaluate transit time distribution of water at the watershed scale.

Ecosystem metabolism, heterotrophic or autotrophic, is a very interesting indicator of river functioning, and of their answer to perturbations. High frequency time series of dissolved oxygen allow to quantify stream metabolism, including benthic and hyporheic zones. I first participate in developing and validating an *in situ* monitoring setup, integrating potential interactions with groundwater. Then I applied the classical method to calculate metabolism based on dissolved oxygen data, in artificial lakes, namely "Casiers Girardon" on the Rhone river, and a gravel pit in la Bassée area. Quantification of metabolism, of its annual budget and seasonal dynamics, is part of a larger understanding of the hydrogeological and biogeochemical functioning of the water bodies. In parallel, I had the opportunity to process oxygen as well as other biochemical data for the experimental lakes of the PLANA-QUA platform, that provide highly controlled conditions compared to natural lakes, with an artificial enrichment in nutrients (N and P), that gives insight into one aspect of anthropogenic forcing. For these large data set (16 lakes, continuous monitoring at 8 depths), it is relevant to use the simple and parsimonious direct model of metabolism, the closest to the data, to rapidly get a first estimation of lake metabolism, that could be integrated in the biological monitoring of the lakes.

Combining hydrogeological and biogeochemical dynamics allow to go further in the quanti-

fication of the main biogeochemical cycles, and more specifically of the sources and fluxes of carbon in all parts of the critical zone. In that purpose, I participated in developing a methodology that integrate the field monitoring of carbon isotopes at the watershed scale, to distinguish biotic (organic matter mineralisation in the soil or stream) and abiotic (carbonates dissolution) sources. Degassing of CO_2 from groundwater and surface water was also of particular interest. The Orgeval basin, a small basin with carbonate rocks and largely studied and monitored, was an ideal site to apply this monitoring, and develop a "box" type conceptual model to propose a first quantification of carbon fluxes, consistent with existing hydrogeological modeling. In parallel, stable isotopes and equilibrium and kinetic isotope fractionations were integrated in the HYTEC reactive transport code, developed by Mines ParisTech, based on the approach used by other reactive transport codes, namely duplication of the primary species. The participation in an international benchmark for carbon isotopes in soil was a validation of this new numerical tool.

Chapitre 1

Introduction

1.1 La zone critique et les grands cycles biogéochimiques, de l'échelle locale à l'échelle du bassin versant

Le concept de zone critique a été introduit par le US National Research Council en 2001 pour désigner la fine couche à la surface de la Terre, depuis le sommet des arbres jusqu'à la base des aquifères, où la vie est présente et qu'il est si important de connaître (Figure 1.1). La zone critique est ainsi critique non seulement par sa position d'interface majeure à la surface de la Terre, mais aussi car c'est elle qui héberge et soutient toutes les formes de vie sur Terre. La zone critique constitue en particulier le milieu de vie de l'espèce humaine, qui en dépend pour s'approvisionner en ressources (aliments, eau, minerais, etc) et pour stocker ses déchets, deux exemples parmi les nombreux services fournis par la zone critique.

La zone critique est hétérogène et complexe, en raison de sa position à l'interface entre la Terre profonde et l'atmosphère. Elle est constituée de multiples composants, eau, roches, sols, gaz, organismes vivants, qui interagissent et façonnent le milieu (Figure 1.1).

La zone critique et la société humaine sont intimement liées et interagissent l'une avec l'autre de nombreuses manières. L'espèce humaine impacte la zone critique en particulier par son utilisation des ressources en eaux, souterraines ou de surface, mais également par l'usage des sols pour l'agriculture et par la libération de nombreux polluants. Plus largement, les liens entre zone critique et société concernent les questions du changement climatique et du changement d'usage du sol, et leurs impacts sur le cycle du carbone, les flux d'eau ou encore le transport des polluants.

Malgré son importance, le fonctionnement de la zone critique n'est pas complètement connu ni compris. Les processus physiques, chimiques et biologiques qui y ont lieu sont le plus souvent non linéaires et couplés, et doivent être appréhendés à des échelles allant de microscopique à globale, de la seconde au million d'années.

Les interactions entre ses multiples constituants font de la zone critique un objet d'étude

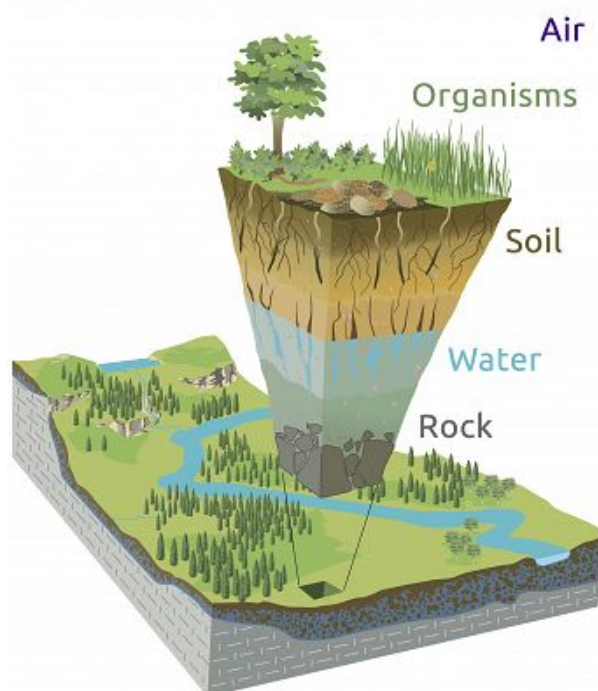


Figure 1.1 – Les différentes composantes de la zone critique. D’après [Chorover et al. \(2017\)](#).

complexe, qui requiert une approche pluridisciplinaire (Figure 1.2), à une époque où les disciplines telles que la géologie, la géochimie, la biogéochimie, l’hydrologie, l’hydrogéologie, la géomorphologie, l’écologie, la microbiologie, la climatologie, etc. sont de plus en plus spécialisées et ont parfois du mal à interagir et communiquer. L’approche pluridisciplinaire apparaît ainsi nécessaire pour construire une vision commune et holistique du fonctionnement de la zone critique et de ses réponses aux forçages actuels, anthropiques ou climatiques.

La littérature et la recherche autour de la zone critique sont abondantes et en pleine croissance, avec des enjeux scientifiques et techniques ([Li et al., 2017](#)) mais aussi économiques et sociétaux.

Pour répondre à ces nombreux enjeux et verrous scientifiques, pour développer l’approche pluridisciplinaire requise, du terrain à la modélisation, de nombreux observatoires de la zone critique ont été créés sur tous les continents ([Brantley et al., 2017](#)). Aux Etats-Unis les CZOs (Critical Zone Observatories) ont été créés en 2006, ont fait et font l’objet de nombreuses études, en particulier impliquant la modélisation numérique ([Sullivan et al., 2016](#)). En Europe, on peut mentionner le réseau TERENO en Allemagne (par exemple [Heinrich et al. \(2018\)](#); [Bogena et al. \(2018\)](#)), et en France l’Infrastructure de Recherche OZCAR ([Gaillardet et al., 2018](#)), ces deux réseaux faisant partie du réseau européen eLTER.

Tous ces sites expérimentaux constituent autant de sites pour l’acquisition de mesures

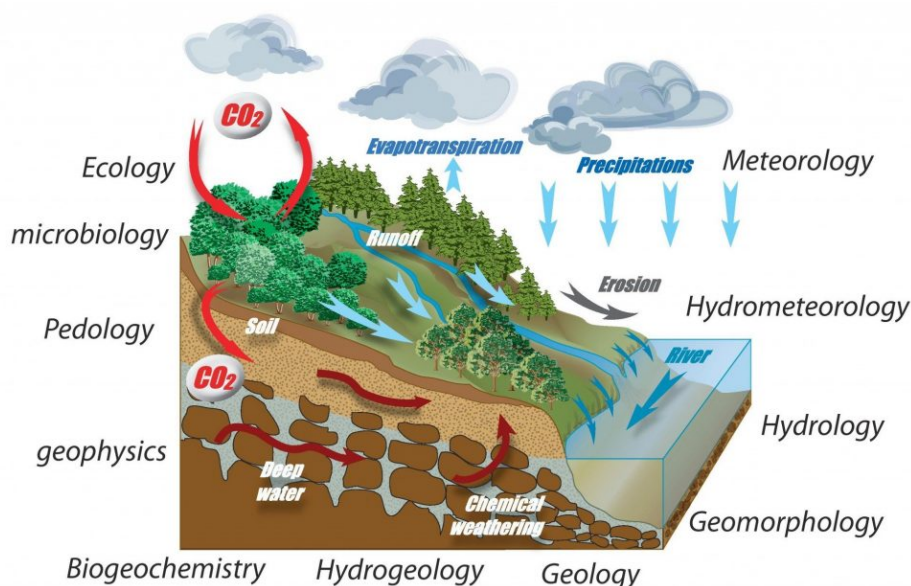


Figure 1.2 – Les processus mis en jeu dans la zone critique, et les multiples disciplines scientifiques impliquées dans son étude. D’après www.ozcar-ri.org.

de terrain pour un suivi intégré des différents constituants de la zone critique. Les suivis classiques sont désormais complétés par le développement d’approches multi-traceurs, de la géochimie classique aux isotopes et à l’ADN environnemental. A l’ère du « big data », les jeux de données sont de plus en plus volumineux et hétérogènes, avec un grand nombre de points de mesure et des suivis haute fréquence. Ces données de terrain sont rapidement intégrés à la modélisation, depuis de modèles conceptuels, en boîtes à des modèles à base physique, depuis l’échelle locale à celle du bassin versant (Bao et al., 2017), depuis l’échelle infra journalière à pluri annuelle.

1.2 Suivi *in situ*, approches multi-traceurs et géochimie haute fréquence

Depuis plusieurs dizaines d’années et encore plus les dix dernières années, on assiste à des (r)évolutions majeures pour le suivi géochimique sur le terrain. Les approches multi-traceurs sont permises car les mesures auparavant longues et coûteuses, par exemple les isotopes, se font désormais en routine au laboratoire. La mesure en continu / à haute fréquence, auparavant réservée à la géophysique, est désormais accessible à la géochimie grâce à de nouvelles générations de capteurs moins coûteux, moins consommateurs, plus stables. La mesure continue de l’oxygène dissous par optode devient accessible avec des capteurs robustes mais qui restent onéreux (2 000 € par capteur), alors que la mesure continue du CO₂ dissous n’est qu’à ses débuts avec des capteurs encore très onéreux Friedrichs et al.

(2010); Johnson et al. (2010); Bastviken et al. (2015). Au delà des capteurs commerciaux, on peut citer des mesures en continu à l'état de prototype de recherche comme celle des gaz dissous (Membrane Inlet Mass Spectrometer MIMS) (Schluter and Gentz, 2008; Mächler et al., 2012; Vautier et al., 2020), des isotopes stables de l'eau (Ala-aho et al., 2018), ou des concentrations en ions majeurs avec le River Lab installé sur le bassin versant de l'Orgeval (Floury et al., 2017) (cf Figure 1.3). Ces évolutions des mesures sont permises par les développements technologiques (par exemple pour les lasers ou les capteurs optiques), avec en particulier une miniaturisation et une baisse des coûts des capteurs.

Les approches multi-traceurs sont toujours développées en lien étroit avec les suivis hydrogéologiques de mesure en continu de pression mais aussi de température, dans les eaux de surface et les eaux souterraines, qui permettent la détermination des flux d'eau, de l'échelle locale à celle du bassin versant. Le couplage avec la géochimie est particulièrement intéressant car il permet d'apporter des contraintes indépendantes pour préciser les flux, mais également l'âge de l'eau (par exemple avec les isotopes stables de l'eau ou le radon-222). Mes collègues du Centre de Géosciences de MINES ParisTech ont ainsi développé le dispositif LOMOS (LOcal MONitoring System) de suivi *in situ* et haute fréquence de la température et de la pression dans les rivières, la zone hyporhéique et les berges, afin de quantifier par modélisation inverse les flux d'eau entre l'aquifère et la rivière (Cucchi et al., 2018; Rivière et al., 2020). Ce dispositif a été initialement déployé sur le bassin versant de l'Orgeval, qui constitue ainsi un des sites que j'ai choisis pour développer mes approches de terrain et de modélisation.

La mesure haute fréquence de variables géochimiques permet de bien comprendre la dynamique journalière des flux d'eau et du fonctionnement biogéochimique, mais également les événements de crue (cf Figure 1.3b) ou encore la variabilité saisonnière, avec des périodes de réactivité intense (« hots moments ») qui marquent le fonctionnement de la zone critique (Dwivedi et al., 2018a; Fovet et al., 2018).

Une bonne connaissance et une quantification, même partielle, des flux d'eau est un préalable à la détermination des flux de matière, qui est au cœur de mon projet de recherche, avec en particulier les éléments en lien avec les cycles des nutriments (C, N, P, ...), mais également avec l'altération des roches (C, Ca, Si, S, ...), deux aspects clés du fonctionnement de la zone critique.

Il faut ici noter que, si le suivi multi-traceurs et haute fréquence dans les différents compartiments de la zone critique est en plein développement, avec de nombreux observatoires et bassins versants instrumentés qui génèrent de volumineux jeux de données, d'une part ces jeux de données ne sont parfois pas exploités et/ou valorisés autant qu'ils le devraient faute de temps et de moyens humains, et d'autre part l'effort de terrain doit être maintenu car des suivis sont aussi arrêtés faute de moyens humains et financiers, même si la mesure automatique et la télé-transmission des données se développent. Il faut et faudra toujours des techniciens, des ingénieurs, des chercheurs, pour maintenir les parcs instrumentaux, valider les données, les interpréter et les communiquer à la communauté scientifique mais aussi au grand public.

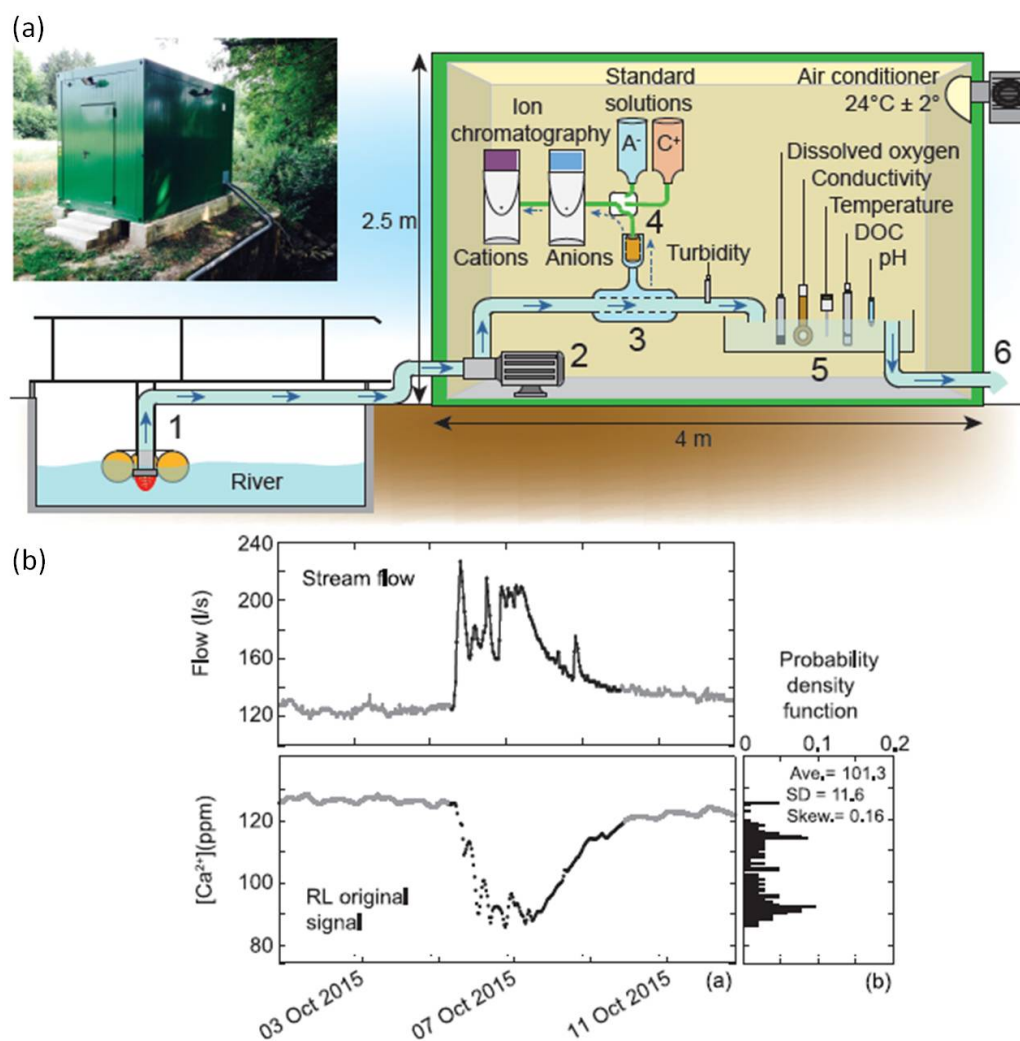


Figure 1.3 – (a) Schéma du River Lab, prototype de laboratoire de terrain pour la mesure haute fréquence (40 min) des concentrations en ions dans le ru des Avenelles (bassin versant de l’Orgeval, France). (b) Exemple de chronique de mesure du Ca²⁺ dans le ru des Avenelles lors d’un événement de crue. D’après [Floury et al. \(2017\)](#).

1.3 Modélisation de la réactivité biogéochimique : des modèles conceptuels aux modèles transport réactif

La compréhension du fonctionnement de la zone critique passe par la combinaison de l'acquisition de données de terrain et de leur incorporation dans des modèles. Dans mes travaux et projets de recherche, je m'attache à développer et utiliser une approche intégrée, du terrain à la modélisation, pour aller à l'encontre de la séparation et encore souvent existante entre ces deux aspects.

La modélisation peut (et doit) prendre des niveaux de complexité variable, et souvent croissante. Au delà de modèles conceptuels, les premiers modèles sont simples et ne représentent qu'un nombre limité de processus, correspondant typiquement à une discipline, hydrogéologie, hydrologie, biochimie,... On peut citer par exemple les modèles « en boîte », les modèles de distribution des temps de transit de l'eau, ou encore les modèles de dynamique de l'oxygène dissous. Lorsqu'on dispose de plus de données et de puissance de calcul, il est possible de construire des modèles couplés surface-souterrain, à base physique (loi de Darcy et de Richards pour l'écoulement dans les aquifères et la zone non saturée respectivement), et distribués dans l'espace (à l'échelle du bassin versant). La complexité s'accroît également depuis la modélisation de l'écoulement à celle du transport de solutés non réactifs puis réactifs.

La modélisation a un objectif double : avant tout de valider la compréhension des processus qui contrôlent la dynamique hydro-bio-géochimique de la zone critique, mais également de prédire les comportements dans des conditions différentes (changement climatique, pollution, changement d'usage du sol, etc) qui peuvent être envisagées pour l'avenir. La modélisation est aussi l'outil de choix pour réaliser les changements d'échelle, pour un même site d'étude (de l'échelle locale à celle de la totalité du bassin versant), mais surtout pour intégrer plusieurs sites dans des contextes différents, ce qui est un des objectifs majeurs des réseaux d'observatoires de la zone critique.

La modélisation hydrogéologique occupe une place fondamentale pour comprendre, quantifier et prédire les flux d'eau aux différents échelles de temps et d'espace. Mon travail de recherche concerne la modélisation de la réactivité biogéochimique des différents compartiments de la zone critique (aquifère, rivières, lacs, ...) et plus particulièrement des interfaces réactives entre ces compartiments (zone non saturée, zone hyporhéique, zone riparienne).

Je m'attache à intégrer les développements récents pour le suivi de terrain (cf Section 1.2), avec des jeux de données de plus en plus importants en quantité et en variété, dans des modèles numériques de plus en plus complets et complexes. Mon objectif est, sans participer au développement des codes numériques au sens strict, de développer les collaborations et un langage commun avec les collègues développeurs. En particulier je m'appuie sur les outils numériques développés depuis plusieurs dizaines d'années au centre de Géosciences de MINES ParisTech :

— METIS développé par Patrick Goblet ([Goblet, 1989](#)) (par exemple [Renard and](#)

[Tognelli \(2016\)](#) ou [Rivière et al. \(2020\)](#) pour des applications récentes) pour la modélisation des écoulements 1D à 3D en milieu poreux, saturé ou non ;

- HYTEC ([van der Lee et al., 2003](#); [Steefel et al., 2015](#)) pour la modélisation du transport réactif en milieu poreux ;
- C-RIVE ([Wang et al., 2018](#)) pour la modélisation du métabolisme des eaux de surface.

Ces travaux et développements ont pour motivation transverse la compréhension des processus en jeu dans les grands cycles biogéochimiques, en particulier du carbone, à l'échelle de temps récente et avec une vision prospective dans le cadre du changement global, pour des sites de recherche (bassin versant de l'Orgeval, lacs expérimentaux de la plateforme PLANAQUA) ou pour des sites industriels avec des objectifs opérationnels (anciennes mines d'uranium).

Chapitre 2

Les isotopes stables de l'eau : contraindre les écoulements

Pendant mon post-doctorat au GEOTOP - UQAM, j'ai commencé à travailler avec les isotopes stables de l'eau comme traceurs de la recharge, depuis les prélèvements de pluie, de neige et d'eau du sol, jusqu'à l'analyse au laboratoire de la composition isotopique, et l'interprétation des données par modélisation. J'ai pour cela largement bénéficié des expertises de Florent Barbecot et Jean François Hélie.

Après mon recrutement à MINES ParisTech, j'ai pu continuer sur cette thématique, en bénéficiant du spectromètre de masse du laboratoire, dont j'ai pris en grande partie la charge. Dans le cadre de la thèse d'Alexandra Mattei en cotutelle entre MINES ParisTech et l'UQAM, des développements instrumentaux ont été réalisés au GEOTOP - UQAM, et à MINES ParisTech l'expertise de Patrick Goblet en modélisation hydrogéologique a permis le développement de l'interprétation quantitative des données.

J'ai aussi pu m'intégrer au projet CARNOT « Traversière », déposé par Christine Franke avant mon recrutement. Ce projet m'a permis de décliner l'outil isotopique à l'échelle des bassins versants, en lien étroit avec les modèles hydrogéologiques couplés surface - souterrain.

2.1 Introduction : dynamique des isotopes de l'eau dans la zone critique

La connaissance des flux d'eau entre les différents compartiments de la zone critique (atmosphère, sol, aquifère, rivière, zone hyporhéique) est nécessaire pour une gestion durable des ressources en eau, mais également pour pouvoir déterminer ensuite les flux de matière (oxygène, carbone, azote, phosphore, silice etc).

Les isotopes stables de l'eau, H_2^{18}O et HDO ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ en notation delta), sont utilisés depuis les années 1950 siècle pour de très nombreuses applications, telles que la reconsti-

tution des paléoclimats, l'identification des sources d'eau pour les plantes, la modélisation météorologique etc. Mes travaux en hydrogéologie isotopique visent à utiliser les isotopes stables de l'eau comme traceurs de sources et/ou de temps et de chemins d'écoulement, à l'échelle des bassins versants. Le principe fondamental de ces applications réside dans la variabilité saisonnière de la composition isotopique des précipitations, terme source du bilan hydrique. La mesure des isotopes stables de l'eau par spectrométrie de masse est ancienne et bien maîtrisée, les développements récents portent sur l'intégration des isotopes de l'eau dans les outils de modélisation numérique. Depuis une dizaine d'années, la mesure par spectrométrie laser se développe et élargit le champ d'application grâce à une réduction des coûts et à la possibilité de suivis à haute résolution temporelle (ou spatiale). Les approches que j'ai pu développer concernent ces dynamiques de multiplication des échantillons et d'intégration dans les outils de modélisation.

Suivi des isotopes de l'eau dans les précipitations Dans un bassin versant, les précipitations constituent la fonction d'entrée du bilan hydrique. La composition isotopique des précipitations doit donc être connue précisément et sur de longues périodes pour pouvoir comprendre et modéliser la composition isotopique de l'eau depuis la surface jusqu'aux rivières et aux aquifères.

Le réseau GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) a été mis en place en 1958 par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA). Ce réseau assure un suivi mensuel des isotopes stables de l'eau dans les précipitations, et comporte actuellement près de 400 stations réparties sur tout le globe.

Depuis mon arrivée à MINES ParisTech en 2016, j'ai mis en place une station de collecte mensuelle des précipitations sur le site de Fontainebleau, qui est intégrée au réseau GNIP. L'analyse de la composition isotopique des échantillons d'eau est réalisée par l'AIEA (et en doublon par le spectromètre de masse de MINES ParisTech dans la mesure du possible). Cette station de Fontainebleau a été intégrée en 2020 au réseau RENOIR (Réseau français d'Observation des Isotopes dans les pRécipitations, coordonné par Elisabeth Gibert-Brunet), labellisé en 2018 Service d'Observation Nationale par le CNRS-INSU, et qui constitue la composante française du réseau mondial GNIP.

Les données récoltées par le réseau GNIP sont mises à disposition sur la plateforme WISER (<https://nucleus.iaea.org/wiser>). Elles peuvent être utilisées comme fonctions d'entrée pour les modèles hydrogéologiques (par exemple Kuppel et al. (2018)) ou comme données de validation dans des modèles atmosphériques (par exemple Werner et al. (2011)).

Dès 1961, Craig (1961) a identifié la corrélation entre les moyennes annuelles de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ dans les précipitations, et a défini la droite des eaux météoriques globale (GMWL Global Meteoric Water Line) dont l'équation est :

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (2.1)$$

Cette équation traduit la dépendance à la température du fractionnement isotopique à l'équilibre lors de l'évaporation, pour l'oxygène et pour le deutérium. La GMWL est représentée en Figure 2.1.

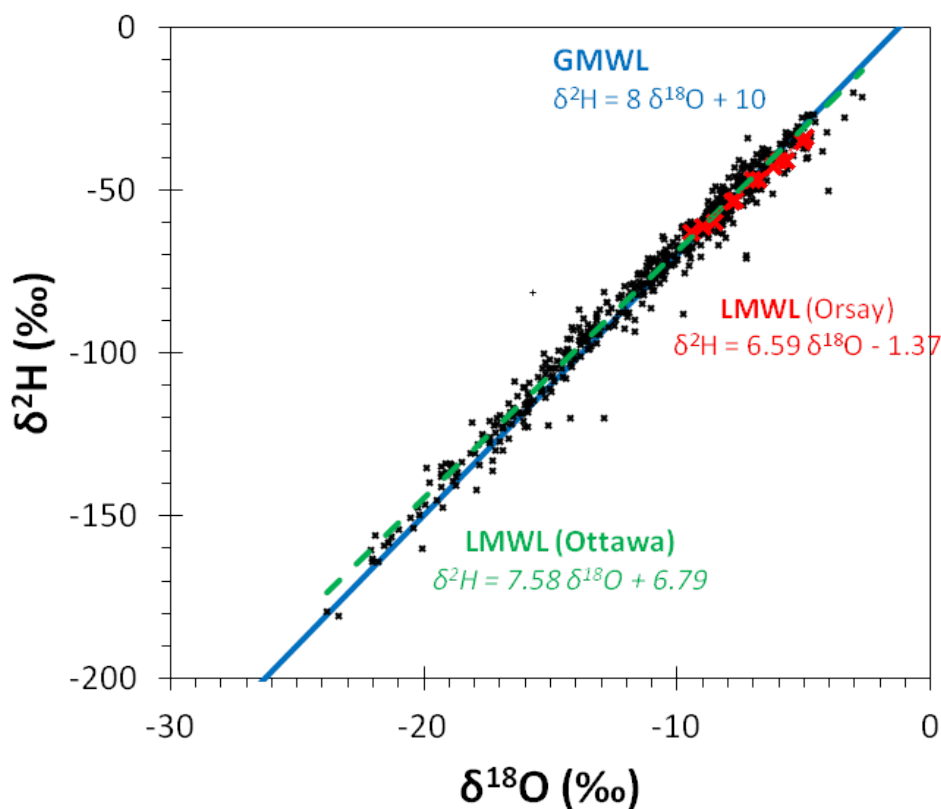


Figure 2.1 – Composition isotopique des précipitations à Orsay (France, en rouge) et Ottawa (Canada, données GNIP en noir). La droite des eaux météoriques mondiale (GMWL) est indiquée en bleu, et les droites des eaux météoriques locale (LMWL) sont indiquées en trait pointillés avec les équations associées, pour chacun des sites.

Pour un site donné, la droite des eaux météoriques locale (LMWL Local Meteoric Water Line) peut également être définie par l'équation :

$$\delta^2H = a \cdot \delta^{18}O + b \quad (2.2)$$

où les paramètres a et b sont déterminés par régression linéaire à partir des valeurs moyennes mensuelles pour le site. Les droites des eaux météoriques locales pour Ottawa (Canada) et pour Orsay (France) sont représentées sur la Figure 2.1. La droite locale peut avoir une pente et / ou une ordonnée à l'origine différente de la droite globale, traduisant en grande partie des effets liés à l'humidité de l'air.

Le concept d'excès en deutérium (d-excess) a été proposé en 1964 comme l'écart par rapport à la droite globale :

$$d - excess = \delta^2H - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (2.3)$$

L'excès en deutérium est lié aux écarts à l'équilibre lors de l'évaporation - condensation à l'origine des précipitations, et à la valeur de l'humidité lors de cette formation.

A l'échelle locale, le lc-excess (line conditioned excess) a été proposé par Landwehr and Coplen (2004), et est défini par l'écart par rapport à la droite des eaux météoriques locale :

$$lc - excess = \delta^2H - a \cdot \delta^{18}O - b \quad (2.4)$$

où a et b sont les paramètres définis localement (cf Equation 2.2). Le lc-excess indique si les points sont situés au dessus (lc-excess >0, indiquant des sources différents d'eau) ou en dessous (lc-excess <0, indiquant de l'évaporation) de la LMWL. Il est particulièrement intéressant pour identifier des processus locaux, par opposition au d-excess qui renseigne sur la formation, plus lointaine, des précipitations.

Variabilité spatiale et temporelle de la composition isotopique des précipitations La Figure 2.2 présente les données du réseau GNIP pour la station d'Ottawa au Canada, disponibles depuis 1970. La composition isotopique des précipitations présente une variabilité annuelle d'amplitude 15 ‰ en $\delta^{18}O$ et 100 ‰ en δ^2H , avec des valeurs minimales en hiver et maximales en été. Cette saisonnalité se retrouve dans toute la zone de climat tempéré, avec une modulation de l'amplitude et des valeurs moyennes selon le climat, continental ou océanique. Dans mes travaux de recherche, je ne m'intéresse pas aux milieux arides où la dynamique des isotopes de l'eau dans les précipitations et dans les bassins versants est différente et principalement contrôlée par l'évaporation.

A l'échelle globale, la variabilité spatiale de la composition isotopique des précipitations est principalement contrôlée par (Clark and Fritz, 1997)

- le gradient latitudinal, avec environ -0.2 ‰ par degré de latitude,
- le gradient altitudinal, avec environ -0.15 à -0.5 ‰ par 100 m de dénivelé,
- la distance à la côte (continentalité), avec environ -0.2 ‰ par 100 km de distance à la côte,
- la température, avec +0.5 à +0.9 ‰ par degré.

Pour les précipitations solides, des fractionnements isotopiques supplémentaires ont lieu lors des processus de congélation / sublimation. A l'échelle locale, la variabilité saisonnière est principalement contrôlée par la température.

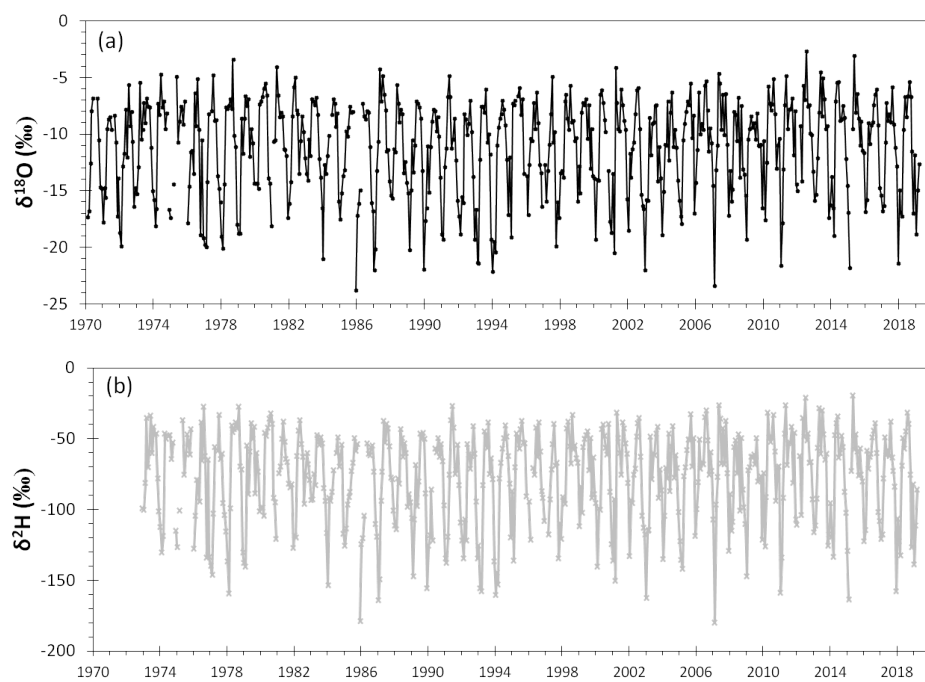


Figure 2.2 – Évolution mensuelle de la composition isotopique des précipitations (a) $\delta^{18}\text{O}$ et (b) $\delta^2\text{H}$, pour la station d'Ottawa (Canada). Données du réseau GNIP.

Devenir des isotopes de l'eau dans les hydrosystèmes Si la dynamique temporelle de la composition isotopique des précipitations est connue, idéalement avec un pas de temps mensuel, grâce à des mesures à proximité ou sur le site d'étude, ou aux données du GNIP, on peut chercher à comprendre et calculer l'évolution de la composition isotopique de l'eau au sein d'un bassin versant. Au premier ordre, seul $\delta^{18}\text{O}$ est souvent utilisé en raison de la corrélation avec $\delta^2\text{H}$. Le lc-excess peut cependant être intégré pour raffiner les interprétations. A l'échelle d'une centaine de kilomètres, et donc pour les petits bassins versants, la composition isotopique des précipitations peut être supposée homogène.

A la surface du sol, le bilan hydrique répartit les précipitations disponibles entre le ruissellement de (sub)surface, l'évaporation et la transpiration, et l'infiltration. L'évaporation de l'eau libre ou de l'eau du sol entraîne un fractionnement de la composition isotopique de l'eau, qui peut être calculé à partir d'équations (Gonfiantini, 1986) et de la connaissance de différents paramètres environnementaux (température, humidité de l'air, vitesse du vent, composition isotopique de la vapeur d'eau atmosphérique). La transpiration de l'eau par les plantes n'entraîne en revanche pas de fractionnement (Barnes and Allison, 1983). Le ruissellement et l'infiltration, écoulement d'eau et transport des isotopes en zone non saturée puis saturée, font essentiellement intervenir des processus de mélange qui vont modifier la composition isotopique que l'eau lors de son trajet (plus ou moins long) jusqu'à la rivière (Knighton et al., 2017).

Dynamique des isotopes stables de l'eau dans la zone critique : questions scientifiques Les problématiques et verrous scientifiques sont nombreux autour des isotopes stables de l'eau, depuis l'échelle du pore à celle du bassin versant, depuis la géochimie jusqu'à l'écologie. Dans mes travaux de recherche et à travers différentes collaborations, je me suis intéressée à utiliser la dynamique des isotopes stables de l'eau dans la zone critique pour :

- améliorer la quantification de la recharge, un terme mal contraint du bilan hydrique mais fondamental pour la gestion durable des ressources en eaux souterraines ;
- améliorer les contraintes, et en particulier les temps de transit de l'eau, dans les modèles hydrogéologiques à l'échelle du bassin versant ;
- améliorer la séparation des hydrogrammes de crue entre les contributions de l'écoulement de base (baseflow) et des écoulements rapides de surface.

Je me suis attachée à développer des approches intégrées depuis les prélèvements sur le terrain, les analyses au laboratoire avec le développement de nouvelles méthodes d'analyse des isotopes de l'eau, et la modélisation. Les modèles développés représentent la dynamique des isotopes de l'eau dans les différents compartiments de la zone critique, depuis l'atmosphère, le sol, la zone non saturée, les aquifères et les eaux de surface, en intégrant le plus souvent les approches de haute résolution temporelle et/ou spatiale qui se sont multipliées ces dernières années (Klaus and McDonnell, 2013; Koeniger et al., 2016; Soderberg et al., 2012; Sprenger et al., 2016).

2.2 Isotopes de l'eau du sol pour quantifier la recharge des eaux souterraines

Durant mon séjour postdoctoral à l'UQAM, j'ai participé à la mise en place de l'Infrastructure de Recherche sur la Recharge des Eaux Souterraines (IRRES), projet de recherche de lequel Florent Barbecot financé par le Fond Canadien pour l'Innovation. Une dizaine de sites ont ainsi été instrumentés à travers le Québec, selon un gradient latitudinal, dans le but d'améliorer la quantification et la compréhension des facteurs qui contrôlent la recharge. Une méthodologie pour la quantification de la recharge à partir des profils de compositions des isotopes de l'eau du sol a d'abord été mise en place sur deux sites dans des contextes sableux, proche de Paris et proche de Montréal (Barbecot et al., 2018). Dans le cadre de la thèse d'Alexandra Mattei, une nouvelle méthodologie de mesure de la composition isotopique de l'eau du sol par spectrométrie laser et équilibration a été développée (Mattei et al., 2019). L'interprétation des profils de composition isotopique du sol en termes de recharge a été précisée à travers le développement d'un modèle numérique (Mattei et al., 2020b) et la méthodologie de quantification de la recharge a été étendue à l'échelle d'un bassin versant (Mattei et al., 2020a).

Définition de la recharge La recharge des eaux souterraines est l'apport d'eau, d'origine externe, à un aquifère. La recharge est ainsi un processus hydrologique correspondant à un flux d'eau à travers la zone non saturée et jusqu'à la surface piézométrique. On parle de recharge artificielle lorsque l'infiltration en surface est artificiellement contrôlée par l'Homme. L'infiltration correspond au flux d'eau qui rentre dans la zone non saturée. La recharge concerne l'eau qui franchit la zone racinaire, et qui va réellement atteindre la nappe, après un temps de transit plus ou moins long (en supposant un écoulement majoritairement vertical). La recharge est un terme du bilan hydrique particulièrement complexe, dépendant de nombreux facteurs (climat, occupation du sol, géologie,...) et avec une forte variabilité spatiale et temporelle. On s'intéresse ici à la recharge naturelle par les précipitations (par opposition à celle des eaux de surface, rivières ou lacs), depuis l'échelle locale jusqu'à celle du bassin versant.

Mesure de la composition isotopique de l'eau du sol L'analyse de la composition isotopique de l'eau du sol (eau porale) est réalisée depuis plusieurs dizaines d'années par extraction cryogénique. (Orlowski et al., 2016a,b; Sprenger et al., 2015). C'est cette méthode d'analyse qui a été utilisée dans Barbecot et al. (2018). En bref, la méthode consiste à prélever un échantillon de sol puis à le mettre dans une ligne sous vide secondaire. L'échantillon est chauffé pour en extraire l'eau porale, qui est condensé dans un piège refroidi à l'azote liquide. Cette eau liquide extraite est ensuite analysée par spectrométrie de masse (IRMS) ou spectrométrie laser (IRIS). La quantité d'échantillon nécessaire est de seulement quelques dizaines de grammes pour obtenir suffisamment d'eau pour l'analyse (0.2 à 1 mL). Cette méthode est fastidieuse et longue : même s'il existe des dispositifs permettant l'extraction simultanée de plusieurs échantillons, l'extraction demande plusieurs heures. La température de chauffage de l'échantillon et la durée de l'extraction doivent assurer

une extraction totale de l'eau, au risque sinon d'entraîner un fractionnement isotopique important.

Depuis une dizaine d'années, l'arrivée des spectromètres laser qui mesurent la composition isotopique de l'eau en phase vapeur a permis le développement de la mesure de la composition isotopique de l'eau du sol par équilibration liquide - vapeur. Le principe de la méthode consiste à placer un échantillon de sol dans un sac fermé hermétiquement et en conditions isothermes. La mise à l'équilibre est relativement rapide entre la teneur en eau mais aussi la composition isotopique de l'eau porale et celle de la vapeur d'eau dans le sac. L'analyse de la vapeur d'eau permet ensuite de déterminer la composition isotopique de l'eau porale (liquide), le fractionnement isotopique liquide - vapeur en fonction de la température étant connu. Le principal avantage de cette méthode est sa plus grande rapidité et facilité de mise en œuvre. Une limite pour la méthode par équilibration est liée à la présence de matière organique dans le sol, qui peut entraîner la production de CO₂ (voire d'autres gaz) qui vont créer des interférences lors de la mesure par spectrométrie laser (Gralher et al., 2018). En revanche, la méthode est encore relativement nouvelle et les protocoles ne sont pas forcément bien décrits ni bien établis dans la littérature. Les protocoles diffèrent selon les laboratoires et le type de spectromètre laser utilisé (il en existe deux modèles, dont les caractéristiques de fonctionnement sont différentes, en particulier le débit d'air consommé par l'instrument). Il a donc fallu mettre en place cette méthodologie avec l'instrument Los Gatos Research disponible au GEOTOP / UQAM.

La nouvelle méthodologie développée (Mattei et al., 2019) se caractérise par l'utilisation de réservoirs de gros volumes (bidons de 10 L vs sacs de 1 L de type Ziploc ou en aluminium utilisés sinon dans la littérature (Sprenger et al., 2015; Wassenaar et al., 2008)), une équilibration de 6-10 jours (vs 3-4 jours dans la littérature), et une analyse en mode liquide de l'analyseur (injections ponctuelles), par opposition à la mesure en continu en mode vapeur dans la littérature, qui permet d'obtenir une meilleure précision de mesure pour $\delta^2\text{H}$. En revanche, il est nécessaire d'avoir 600 g d'échantillon, en particulier si le sol est peu humide.

De manière générale, l'incertitude principale lors de l'analyse de la composition isotopique de l'eau du sol est liée à la représentativité de la mesure. On distingue en effet différents types (ou réservoirs) d'eau dans le sol, plus ou moins liés avec les grains, plus ou moins mobiles, qui ont des compositions isotopiques différentes (Sprenger et al., 2017). Les différentes méthodes d'analyse (extraction cryogénique, équilibration, mais aussi lysimètre) sont ainsi représentatives d'un mélange spécifique (mais non connu) entre ces réservoirs.

Profils de composition isotopique de l'eau porale et quantification de la recharge Je présente ici la dynamique de la composition isotopique de l'eau du sol à partir de deux sites, dans le bassin de Paris et à proximité de Montréal, sur lesquels j'ai plus particulièrement travaillé. Les résultats et modèles sont présentés en détail dans Barbécot et al. (2018).

La Figure 2.3 présente les profils de $\delta^{18}\text{O}$ et de teneur en eau sur les premiers 3 à 4 m de profondeur. Les deux sites étudiés sont situés dans du sable relativement fin et

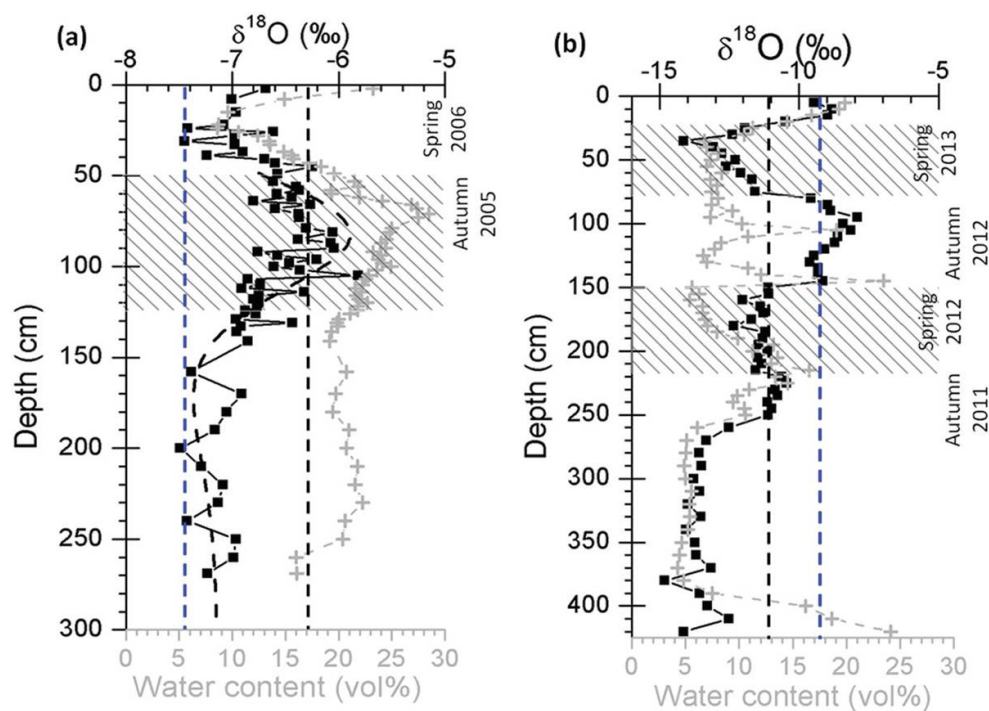


Figure 2.3 – Profils verticaux de composition isotopique de l'eau porale (en noir) et de teneur volumique en eau (en gris) sur les sites (a) du Bassin de Paris et (b) des Basses Terres du Saint Laurent. Les lignes pointillées verticales indiquent la moyenne pondérée de la composition isotopique des précipitations (en bleu) et de l'eau souterraine (en noir). La recharge saisonnière est calculée à partir de la teneur en eau dans les zones hachurées. Pour le site du Bassin de Paris, le profil de $\delta^{18}\text{O}$ a été modélisé à partir d'un bilan hydro-isotopique et d'un modèle 1D (en tirets). D'après [Barbecot et al. \(2018\)](#).

homogène, sable de Fontainebleau pour le site du bassin de Paris, et moraines pour le site près de Montréal (voir [Barbecot et al. \(2018\)](#) pour plus de détails). Pour les deux sites, la composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ présente une variabilité en fonction de la profondeur, avec une amplitude plus marquée (environ 6 ‰) pour le site près de Montréal par rapport à celui du bassin de Paris (environ 1 ‰). Cette variabilité spatiale résulte de la propagation en profondeur du signal saisonnier de la composition isotopique des précipitations (cf Figures 2.2 et 2.4) et donc de celle de l'infiltration, avec un déphasage et une atténuation liées au transport dans le sol. L'intervalle entre deux valeurs maximales (ou minimales) observées dans la zone non saturée correspond ainsi à la quantité d'eau infiltrée en une année. Une estimation au premier ordre de la recharge saisonnière est obtenue par intégration de la teneur volumique en eau sur cet intervalle (zones hachurées sur la Figure 2.3), selon l'équation

$$I = \frac{1}{\Delta t} \cdot \int_{Z_1}^{Z_2} \theta_w(z) dz \quad (2.5)$$

où I est la recharge (en m an^{-1}), Δt est la période de temps supposée correspondre à l'intervalle (en an), Z_1 et Z_2 les profondeurs délimitant l'intervalle retenu (en m) et $\theta_w(z)$ la teneur volumique en eau. Cette méthode donne une recharge annuelle de 304 mm an^{-1} (resp. 114 mm an^{-1}) pour le site du Bassin de Paris (resp. le site près de Montréal).

Cette première méthode ne prend cependant pas bien en compte la saisonnalité de la recharge, qui s'effectue typiquement plutôt à l'automne et au printemps, en particulier avec la fonte des neiges dans la région de Montréal.

Bilan hydro-isotopique Une approche plus complète consiste à déterminer la composition isotopique de l'eau qui s'infiltré en surface, et son évolution lors du transport en profondeur. Pour cela, on réalise le bilan hydro-isotopique au pas de temps mensuel.

Le bilan hydrique en surface est calculé de manière classique au pas de temps mensuel ([Thornthwaite, 1948](#)) par l'équation :

$$P(i) = ET(i) + R(i) + I(i) + [S(i) - S(i-1)] \quad (2.6)$$

où $P(i)$ correspond aux précipitations, $ET(i)$ à l'évapotranspiration réelle, $R(i)$ au ruissellement de (sub)surface, $I(i)$ à l'infiltration sous la zone racinaire i.e. la recharge et $S(i)$ au stock d'eau du sol, tous les termes étant exprimés en cumul mensuel (ou stock pour $S(i)$), en m mois^{-1} . L'évapotranspiration réelle $ET(i)$ est déterminée à partir de l'évapotranspiration potentielle $PET(i)$. Plusieurs équations existent pour calculer l'évapotranspiration potentielle, selon les données météorologiques disponibles. La formule de [Penman \(1948\)](#) requiert des données de rayonnements. Dans les cas considérés, seules les données de température étant disponibles, [Sentelhas et al. \(2010\)](#) indique qu'une bonne estimation est donnée par la formule de [Hargreaves and Samani \(1982\)](#). La valeur de $ET(i)$ est déterminée en fonction de la demande $PET(i)$ et du stock d'eau disponible :

$$ET(i) = \min \{PET(i), S(i-1) + P(i)\} \quad (2.7)$$

L'évolution mensuelle du stock d'eau du sol est alors calculée par :

$$S(i) = \max \{S(i-1) + P(i) - ET(i), S_{\max}\} \quad (2.8)$$

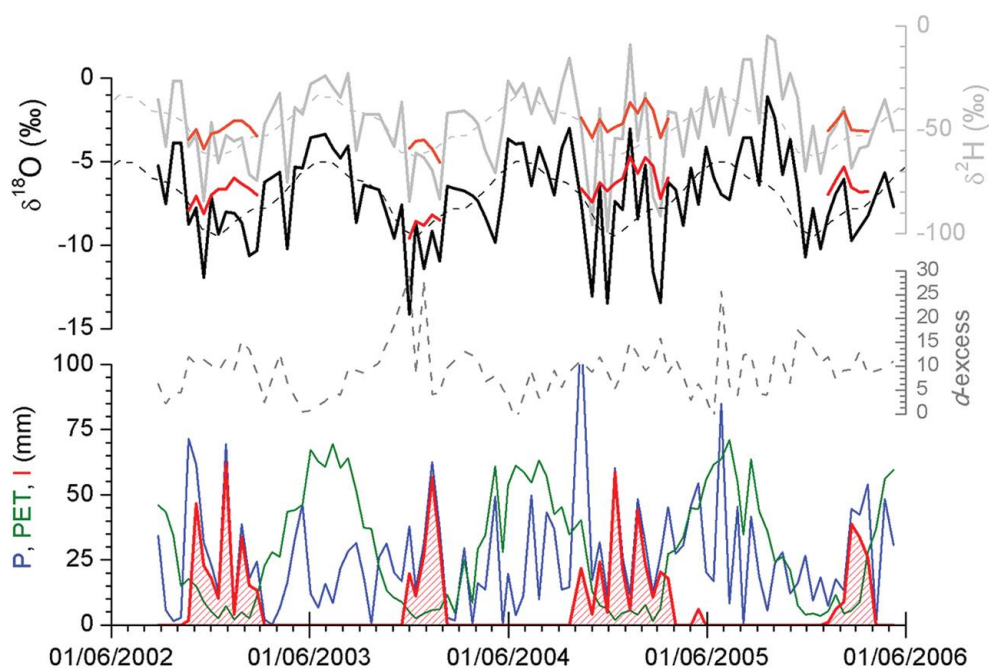


Figure 2.4 – Bilan hydrique et isotopique pour le Bassin de Paris de 2002 à 2006 : composition isotopique mesurée tous les 15 j dans les précipitations (en noir pour $\delta^{18}\text{O}$ et gris pour $\delta^2\text{H}$, avec les moyennes mensuelles en lignes pointillées) et calculée dans l'eau d'infiltration (en rouge) ; d-excess dans les précipitations (en tirets gris) ; intensité des précipitations mesurées (en bleu), de l'évapotranspiration potentielle (en vert) et de la recharge calculée (en rouge). D'après [Barbecot et al. \(2018\)](#).

où S_{max} est la capacité maximale du sol (en m), le seul paramètre de ce modèle (appelé aussi RFU, Réserve Facilement Utilisable). La valeur de ce paramètre peut être estimée d'après la littérature pour chaque type de sol, ou bien être déterminée si des données de calage sont disponibles. La recharge mensuelle est enfin déterminée comme la quantité en excès par rapport à la capacité du sol :

$$I(i) = \max \{S(i-1) + P(i) - ET(i) - S_{max}, 0\} \quad (2.9)$$

La Figure 2.4 présente les différents termes du bilan hydrique pour le site du Bassin de Paris entre 2002 et 2006. La recharge a lieu essentiellement en hiver (voire fin d'automne).

En parallèle du bilan hydrique, le bilan hydro-isotopique est réalisé pour calculer les compositions isotopiques moyennes mensuelles de chaque terme. Il est pour cela nécessaire de séparer les contributions de l'évaporation, fractionnante, et de la transpiration, non fractionnante, à $ET(i)$. Il faut pour cela utiliser une formulation avec l'indice foliaire (LAI, Leaf Area Index), qui peut être déterminé d'après la littérature selon le couvert végétal, par des mesures de terrain ou par satellite. Cette approche a été suivie par [Mattei et al. \(2020b\)](#).

Une hypothèse simplificatrice de fractionnement isotopique constant, indépendant de l'intensité réelle de l'évaporation, a été faite dans [Barbecot et al. \(2018\)](#). A chaque pas de temps, la composition isotopique $\delta_{mix}(i)$ de l'eau du sol est calculée comme le mélange pondéré des compositions isotopiques de l'eau du sol δ_S au pas de temps précédent et de celle des précipitations δ_P au pas de temps considéré

$$\delta_{mix}(i) = \frac{\delta_S(i-1) \cdot S(i-1) + \delta_P(i) \cdot P(i)}{S(i-1) + P(i)} \quad (2.10)$$

Un fractionnement isotopique lié à l'évaporation, supposé ici constant en première approximation et calculé d'après [Gonfiantini \(1986\)](#), est appliqué à la composition isotopique de l'eau du sol :

$$\delta_S(i) = \left[\delta_{mix}(i) - \frac{A(T, Hr)}{B(T, Hr)} \right] f^{B(T, Hr)} + \frac{A(T, Hr)}{B(T, Hr)} \quad (2.11)$$

où f est la fraction d'eau restante après évaporation, $A(T, Hr)$ et $B(T, Hr)$ sont les paramètres définis par [Gonfiantini \(1986\)](#) et qui dépendante de la température T et de l'humidité de l'air Hr . La composition isotopique de l'eau qui s'infiltre $\delta_{inf}(i)$ est celle du réservoir sol $\delta_S(i)$ au moment de l'infiltration, et est illustrée en Figure 2.4 pour le site du Bassin de Paris, avec un léger enrichissement par rapport aux précipitation (lié à l'évaporation), ainsi qu'un effet de lissage.

Le paramètre S_{max} peut être ajusté de manière à ce que les compositions isotopiques calculées pour l'infiltration soient compatibles avec celles mesurées dans le sol (dans le diagramme δ^2D en fonction de $\delta^{18}O$). La recharge annuelle ainsi obtenue par le bilan hydro-isotopique est de 200 mm an^{-1} (resp. entre 200 et 370 mm an^{-1}) pour le site du Bassin de Paris (resp. pour le site près de Montréal). Ces valeurs sont au premier ordre cohérentes avec celles obtenues par la première méthode par intégration. Pour le site près de Montréal, le bilan hydrique proposé ici ne prend pas en compte la neige ni le gel du sol, ce qui entraîne forcément un biais sur l'estimation de la recharge.

Modèle de temps de transit Le flux de recharge en fonction du temps avec sa composition isotopique associée, calculés par le bilan hydro-isotopique, constituent le terme source pour l'écoulement et le transport en zone non saturée. Le premier niveau de modélisation que nous avons considéré dans [Barbecot et al. \(2018\)](#) est un modèle de distribution des temps de transit de l'eau dans la zone non saturée (TTD Transit Time Distribution), classiquement utilisé pour les traceurs dans la zone non saturée ou les aquifères ([Maloszewski and Zuber, 1993](#); [Stumpp et al., 2009](#)). Il s'agit d'un modèle simplifié (de type « lumped parameter model ») qui représente l'advection et la dispersion des isotopes de l'eau dans la zone non saturée. Le principe du modèle TTD est une convolution entre le signal d'entrée (ici la composition isotopique du flux de recharge) et une fonction de distribution des temps de transit. Il faut au préalable transformer le signal temporel du flux de recharge $I(i)$ et de sa composition isotopique $\delta_{inf}(i)$ en un signal spatial $\delta'_{inf}(z)$ correspondant à la profondeur dans la zone non saturée. Ceci correspond à l'advection de l'eau (dans un modèle "piston"). La composition isotopique de l'eau à une profondeur Z est alors calculée par convolution :

$$\delta'_{out}(Z) = \int_{Z=0}^{Z_{max}} \delta'_{inf}(z) \cdot g(Z, z) \quad (2.12)$$

où Z_{max} (en m) est la profondeur maximale atteinte par l'eau infiltrée au début de la série temporelle utilisée en entrée, et g est la fonction de distribution des temps de transit. Parmi les différentes lois possibles pour g , nous avons choisi d'utiliser la loi de dispersion, qui est donnée par :

$$g(Z, z) = \frac{\sqrt{Z} z^{-3/2}}{\sqrt{4\pi D}} \cdot \exp \left[-\frac{(Z - z)^2}{4DzZ} \right] \quad (2.13)$$

où D , l'unique paramètre, est assimilable à un coefficient de dispersion. On peut noter ici que le fractionnement isotopique induit par la diffusion différentielle des isotopes lourd et léger de l'eau n'a pas été pris en compte dans le modèle, en grande partie parce que son intensité attendue est petite par rapport aux amplitudes de signal observées.

Ce modèle TTD a été appliqué pour le site du Bassin de Paris, en ajustant le coefficient de dispersion de manière à reproduire au mieux les données de $\delta^{18}\text{O}$ dans le sol, comme illustré en Figure 2.3.

Modèle à base physique Pour aller plus loin, un outil de modélisation 1D à base physique a été développé dans le cadre de la thèse d'Alexandra Mattei, pour représenter le transport et le fractionnement des isotopes stables de l'eau dans la zone non saturée. Il existe un certain nombre de modèles numériques à base physique, basés sur la résolution de l'équation de Richards en conditions non saturées, qui incluent les isotopes stables de l'eau ainsi que les processus d'évaporation et de transpiration et les fractionnements isotopiques associés. Hydrus 1D a été largement utilisé ces dernières années pour reproduire la dynamique des isotopes de l'eau dans la zone non saturée et déterminer la recharge ([Stumpp et al., 2009](#); [Stumpp and Maloszewski, 2010](#); [Stumpp and Hendry, 2012](#); [Sprenger et al., 2015](#)). Hydrus 1D prend en compte les prélèvements d'eau racinaire et la transpiration, mais pas l'évaporation et le fractionnement isotopique associé. Les autres codes tels que

SISPAT-Isotopes (Braud et al., 2005a,b), plutôt adapté aux environnements arides, ou Soil-Litter-Iso (Haverd and Cuntz, 2010), n'étaient pas adaptés à la problématique de recharge ou aux sites d'étude de l'infrastructure IRRES au Québec.

Il a été choisi de ne pas utiliser Hydrus 1D mais le code METIS, développé par Patrick Goblet à MINES ParisTech, afin de pouvoir introduire les effets du fractionnement isotopique lié à l'évaporation, et plus généralement de pouvoir mieux comprendre et maîtriser les processus modélisés. Le code METIS permettait déjà de modéliser l'écoulement d'eau et l'advection-dispersion des isotopes de l'eau (^{18}O étant simplement un traceur) dans une colonne 1D. Il a fallu réaliser les développements numériques et validations pour introduire la transpiration, l'évaporation, et le fractionnement isotopique lié à l'évaporation.

Le code METIS ainsi développé a ensuite été utilisé pour reproduire les profils de $\delta^{18}\text{O}$ dans un certain nombre de sites de l'infrastructure IRRES au Québec, dans des contextes géologiques variés. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication (Mattei et al., 2020b).

La comparaison plus directe entre le code METIS ainsi développé, et un ou plusieurs des autres codes mentionnés précédemment, permettrait de vérifier la représentation de l'évaporation et de la transpiration, mais un tel benchmark n'a pour le moment pas été réalisé.

Changement d'échelle : du site au bassin versant L'approche de modélisation des profils de $\delta^{18}\text{O}$ du sol et de quantification de la recharge a ensuite été étendue à l'échelle du bassin versant, échelle d'intérêt pour les gestionnaires de l'eau. L'application de la méthode à la région de Vaudreuil-Soulanges au Sud de Montréal, a fait l'objet d'une publication (Mattei et al., 2020a). À l'échelle du bassin versant, le ruissellement de surface, souvent négligé à l'échelle du site, doit être pris en compte. Les paramètres doivent être connus de manière spatialisée sur la zone d'étude, ce qui demande d'exploiter différentes bases de données ou des données satellites. La comparaison entre la recharge à l'échelle régionale obtenue par la méthode isotopique est comparable avec celle obtenue par les autres méthodes de modélisation et de bilan hydrique plus classiques (Mattei et al., 2020a).

Limites de l'approche isotopique pour la quantification de la recharge Les différents modèles et méthodes isotopiques présentés atteignent leur limite quand les amplitudes de variation de $\delta^{18}\text{O}$ dans les précipitations sont faibles, et donc très faibles et potentiellement difficilement mesurables dans le sol. En climat continental comme au Québec, l'amplitude du $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations est entre 10 et 20 ‰, alors qu'elle n'est que d'environ 5 ‰ en climat océanique comme en France (hors régions de montagnes). Les sites sur lesquels la méthode isotopique est applicable sont donc surtout ceux présentant des températures contrastées, climat continental ou en montagne. Les climats chauds marqués par une forte évaporation sont également propices aux approches avec les isotopes stables de l'eau, mais n'entrent pas dans mes thématiques de recherche actuelles.

Les différents modèles présentés ne prennent pas en compte les processus en contexte froid, neige et gel du sol, qui sont particulièrement difficiles à modéliser. Il existe des modèles qui représentent ces processus. Crocus développé à Météo France (Vionnet et al., 2012) pour

les processus du manteau neigeux ou SHAW (Li et al., 2012; Kurylyk and MacQuarrie, 2013) pour l'écoulement et le transport en zone non saturée en prenant en compte les processus de gel. Mais ils demandent une expertise et une paramétrisation qui n'étaient pas compatibles avec l'objectif d'approche plus parcimonieuse que nous avons. La neige est par ailleurs difficile à échantillonner de manière systématique pour bien contraindre les conditions limites de quantité et de composition isotopique dans les modèles.

2.3 Isotopes de l'eau pour contraindre les temps de transit dans un bassin versant

Principe de la méthode De manière similaire à la méthode utilisée ci-dessus à l'échelle du site pour la zone non saturée, les isotopes stables de l'eau peuvent être utilisés à l'échelle du bassin (zone non saturée mais surtout zone saturée) pour contraindre des modèles de distribution des temps de transit de l'eau (McGuire and McDonnell, 2006). Les isotopes stables de l'eau sont des traceurs de choix car ils sont non réactifs, présentent une variabilité dans leurs sources, et ne sont pas affectés par des contaminations (contrairement à d'autres traceurs comme le SF_6 ou les CFCs, qui ne peuvent être utilisés que dans les eaux souterraines).

Le temps de transit de l'eau dans un bassin versant est une caractéristique fondamentale qui synthétise les informations concernant les sources d'eau, les chemins d'écoulement et les processus de stockage. La distribution des temps de transit de l'eau traduit la réactivité du bassin versant, comment l'eau et les solutés sont stockés ou retenus, et va donc contrôler les cycles biogéochimiques ou encore la persistance des contaminations. La distribution des temps de transit (notée $g(t)$ dans la section précédente) décrit la densité de probabilité de la durée au bout de laquelle un traceur quitte le bassin versant, pour une application instantanée du traceur sur toute la surface du bassin (en supposant que le traceur est absent naturellement).

La fonction d'entrée d'un modèle de distribution des temps de transit est constituée par une série temporelle de composition isotopique des précipitations, avec un pas de temps inférieur ou égal à 1 mois et une durée suffisamment longue pour que le modèle puisse se stabiliser (spin-up). Une fonction exponentielle à 2 paramètres est souvent retenue pour représenter les temps de transit de l'eau dans la zone saturée (pour un aquifère libre en surface). Le modèle consiste à réaliser la convolution entre la fonction d'entrée et la fonction de distribution des temps de transit. Il permet de calculer l'évolution temporelle de la composition isotopique de l'eau à l'exutoire de la zone saturée, i.e. dans la rivière. La comparaison avec les données mesurées en rivière permet de caler les valeurs des 2 paramètres, et donc de déterminer le temps de transit moyen de l'eau ainsi que la distribution complète de l'âge de l'eau dans l'aquifère. Ces informations sont intéressantes en elles-mêmes, mais peuvent également être intégrées comme contraintes supplémentaires dans les modèles hydrogéologiques, calibrés le plus souvent sur les données de hauteur piézométrique.

Une limite importante de cette approche a été soulignée par Kirchner (2016a,b) : l'ampli-

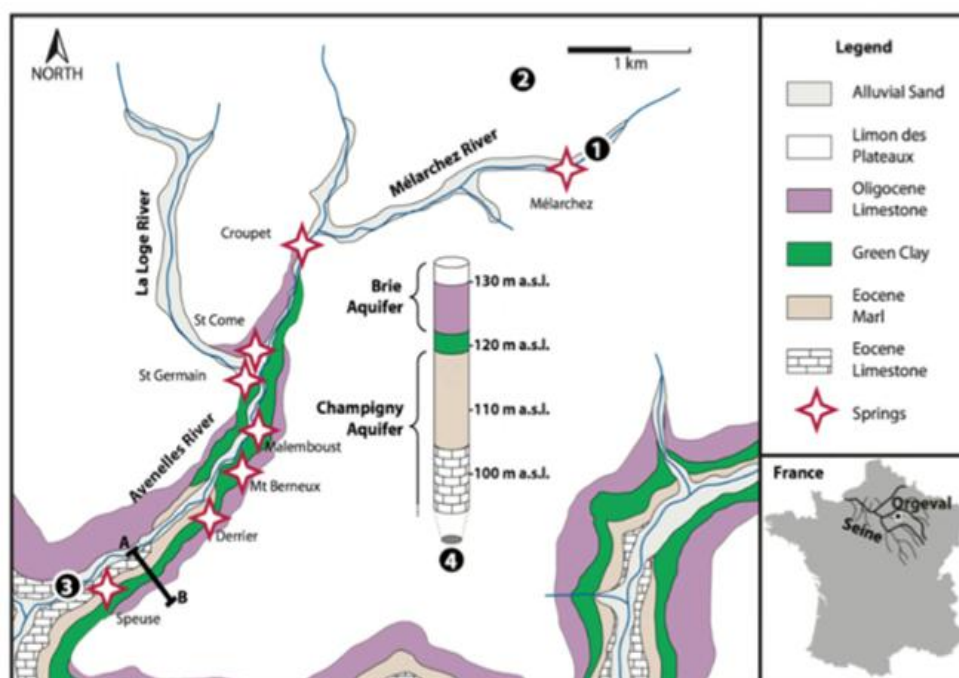


Figure 2.5 – Carte géologique simplifiée du bassin versant de l'Orgeval, avec la localisation des principales sources (étoiles), des stations de jaugeage amont et aval ((1) et (3)), du pluviomètre (2), et la coupe géologique type. D'après [Floury et al. \(2017\)](#).

tude de variation de la composition isotopique en rivière étant atténuée par rapport à celle des précipitations, elle devient rapidement sous le seuil de détection, et ne permet donc pas de déterminer les temps de transit long. L'hétérogénéité des bassins versants abouti également à une telle limitation. Seule la fraction d'eau jeune Fyw (i.e. moins de 2 - 3 mois) peut en réalité être déterminée de manière robuste, et ce de manière plus simple, à partir de l'atténuation d'amplitude A_s/A_p entre le signal des précipitations A_p et celui en rivière A_s .

Présentation du Bassin Versant de l'Orgeval Le bassin versant de l'Orgeval (104 km², Figure 2.5), est situé à environ 70 km à l'est de Paris. Il est géré et surveillé depuis plus de 50 ans par INRAE (observatoire ORACLE), et fait partie de l'infrastructure française de recherche IR-OZCAR. Ce petit bassin versant expérimental est considéré comme représentatif d'un système hydrologique alimenté par un aquifère carbonaté dans des conditions climatiques tempérées et avec une occupation du sol majoritairement agricole (82 % de la surface). Dans le cadre du PIREN-Seine, le bassin de l'Orgeval fait l'objet de nombreux suivis, ponctuels ou continus, tels que niveau piézométrique, débit en rivière, température, ions majeurs, nutriments, pesticides...

Le bassin des Avenelles est un sous bassin versant de l'Orgeval de 45 km² (Figure 2.5), qui

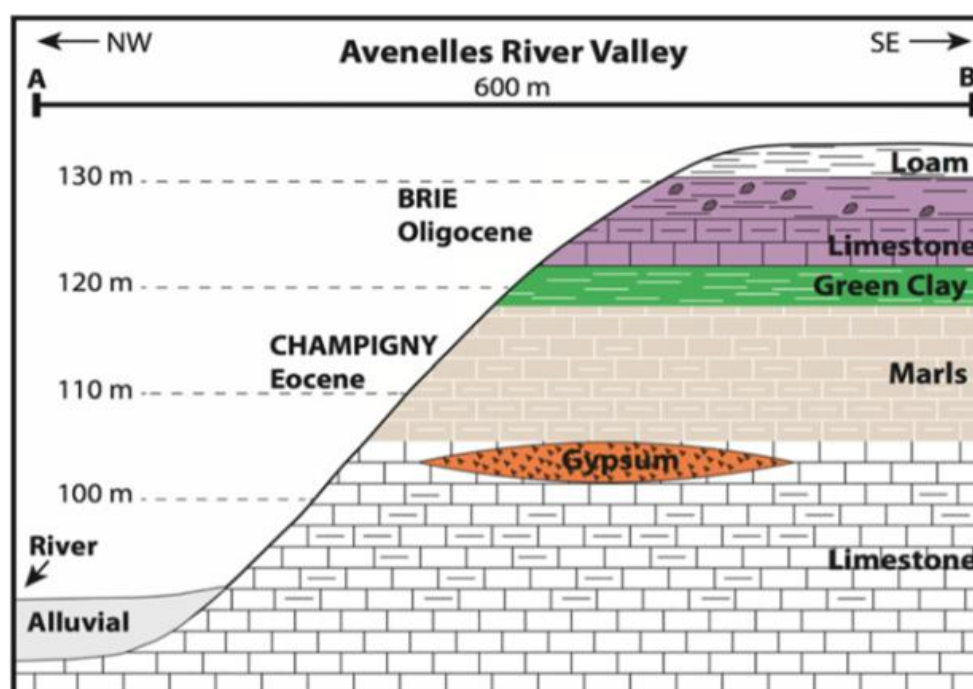


Figure 2.6 – Coupe géologique simplifiée des formations sédimentaires du bassin versant de l'Orgeval. D'après [Floury et al. \(2017\)](#).

fait plus spécifiquement l'objet des travaux de caractérisation et de modélisation ([Rivière et al., 2014](#); [Mouchel et al., 2016](#)) auxquels j'ai pu participer depuis mon arrivée à MINES ParisTech. J'ai d'une part réalisé entre 2016 et 2018 un suivi des isotopes stables de l'eau et du radon (résultats pour les isotopes de l'eau présentés ci après), et d'autre part initié en 2020 en collaboration avec Jean Marie Mouchel un suivi des isotopes stables du carbone (résultats présentés au Chapitre 4).

Les grandes caractéristiques du bassin des Avenelles sont présentées ici. Pour une présentation plus complète, voir [Floury et al. \(2017\)](#) ou [Mouhri et al. \(2013\)](#). L'altitude varie de 130 m sur le plateau de Brie à 85 m à l'exutoire du bassin versant des Avenelles. Le climat est tempéré océanique, avec un hiver frais et pluvieux (température moyenne de 5°C), suivi d'étés secs avec une température moyenne proche de 20°C et des précipitations sous forme d'orages. La précipitation annuelle moyenne est autour de 700 mm. Le ru des Avenelles prend sa source au lieu dit Mélarchez, et a un ordre de Strahler de 2 à son exutoire. Le régime hydrologique est de type pluvial, avec des hautes eaux et des crues régulières entre novembre et mars, et des basses eaux en été.

La géologie du bassin versant est celle d'un bassin sédimentaire typique du Cénozoïque (Éocène et Oligocène) avec des couches horizontales de calcaire et de marnes (cf Figure 2.6). Sous un plateau limoneux, l'aquifère le plus superficiel est celui de la formation de calcaire de Brie (Oligocène), qui a plus d'interactions avec les eaux de surface. Cet aquifère alimente plusieurs sources situées à la base de l'aquifère (cf Figure 2.5, environ 120 m

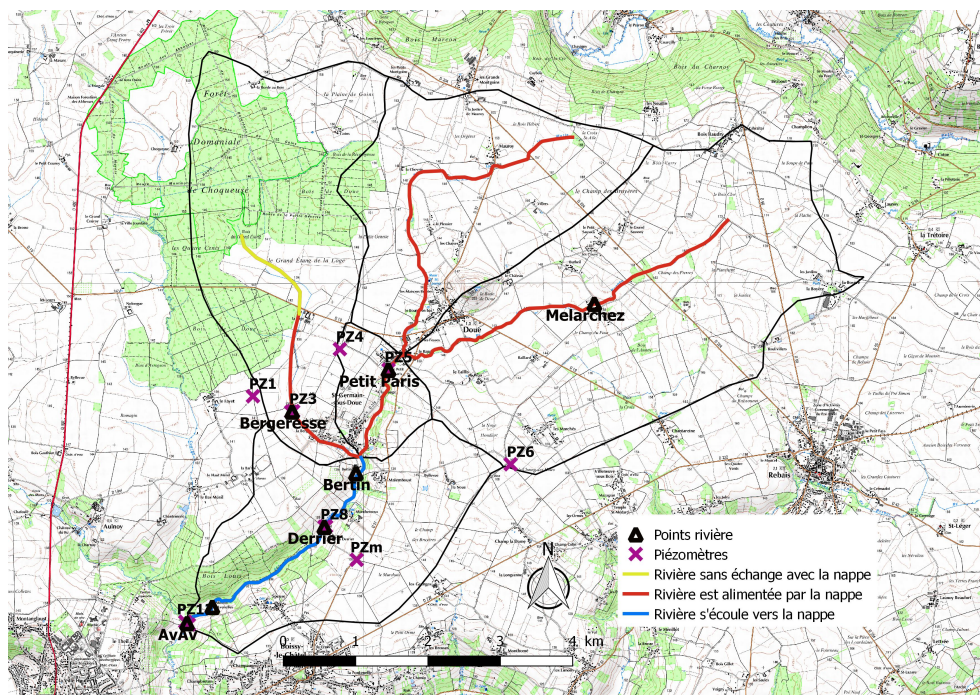


Figure 2.7 – Localisation des principaux points d'échantillonnage pour les isotopes stables de l'eau dans le bassin versant des Avenelles. Le type d'échange entre la rivière et la nappe, identifié par modélisation hydrogéologiques (comm. pers. A. Rivière) est représenté par la couleur du trait.

d'altitude), ainsi que la rivière Avenelles dans sa partie amont (cf Figures 2.5 et 2.7). Cette nappe superficielle présente une forte variation saisonnière de niveau, pouvant atteindre jusqu'à 6 m. Une couche d'argile verte imperméable de 5 m d'épaisseur sépare l'aquifère de Brie de celui du calcaire de Champigny (Eocène, cf Figure 2.6) (Mouhri et al., 2013; Mouchel et al., 2016), qui échange avec le ru des Avenelles dans sa partie aval (cf Figure 2.7).

Dynamique des isotopes stables de l'eau sur le Bassin Versant de l'Orgeval

Entre août 2016 et avril 2018, j'ai pu réaliser 13 campagnes d'échantillonnage sur 16 points de mesure (cf Figure 2.7) dans les eaux de surface, les piézomètres de berge (zone riparienne), les piézomètres de plateau (aquifère des calcaires de Brie). Il n'y a pas de données pour l'aquifère inférieur des calcaires de Champigny, ni pour la nappe superficielle et transitoire dans les limons de plateau. Durant cette période, les précipitations étaient également collectées au pas de temps mensuel à Boissy le Chatel dans un pluviomètre adapté à la mesure des isotopes stables (absence d'évaporation). J'ai analysé la composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ de tous les échantillons par spectrométrie de masse (Isoprime 100 à MINES Paris-Tech). Une partie des échantillons a également été analysée pour la composition isotopique $\delta^2\text{H}$. Je présente ici les résultats et premières interprétations de ce suivi.

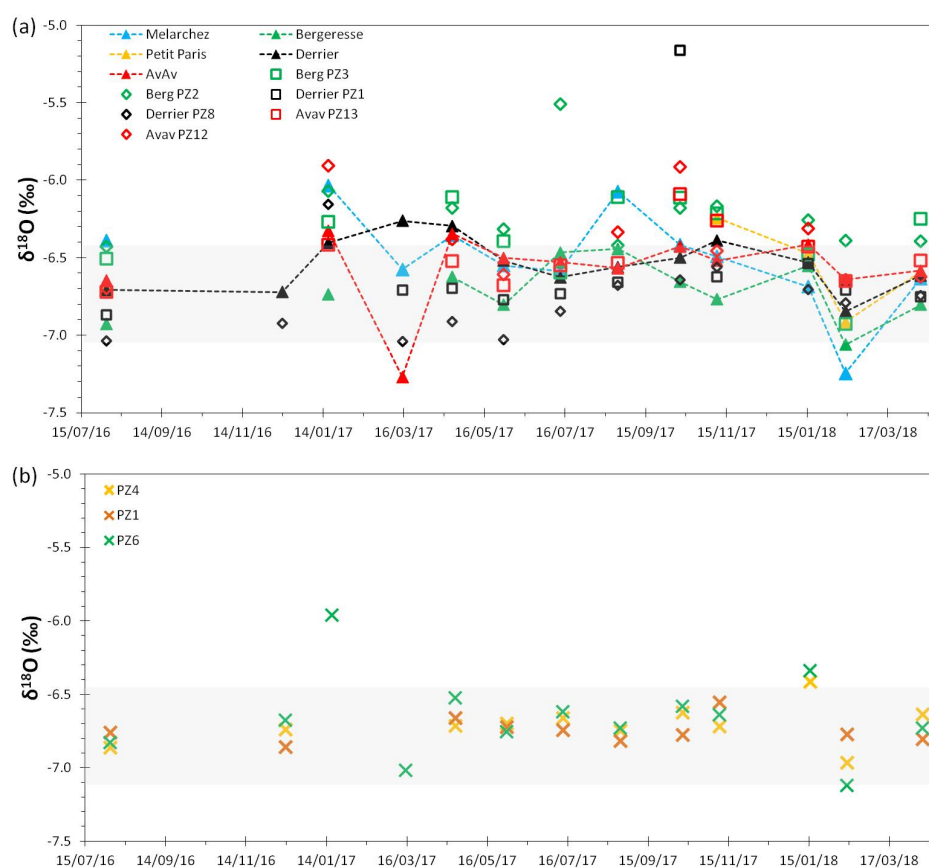


Figure 2.8 – Composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ dans les différents compartiments du bassin versant des Avenelles entre 2016 et 2018 : (a) dans le ru des Avenelles et en zone riparienne, (b) dans l'aquifère de Brie. Voir la Figure 2.7 pour la localisation des points. La gamme de variation de $\delta^{18}\text{O}$ dans l'aquifère est représentée par la zone grise.

La Figure 2.8 présente l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ dans l'aquifère, le ru et la zone riparienne. L'évolution de la composition isotopique des précipitations est présentée en Figure 2.9. La variabilité saisonnière (attendue) de la composition isotopique des précipitations est bien mesurée, avec une amplitude d'environ 5 ‰ entre l'hiver ($\delta^{18}\text{O}$ environ -9.5 ‰) et l'été ($\delta^{18}\text{O}$ environ -4.5 ‰).

La composition isotopique de la nappe supérieure de Brie varie entre -6.4 et -7.1 ‰, de manière relativement homogène entre les différents points de mesure, mais sans qu'une dynamique saisonnière puisse être identifiée. La dynamique de $\delta^{18}\text{O}$ mesurée dans le ru des Avenelles est légèrement plus importante, entre -6.0 et -7.4 ‰, mais là encore sans qu'une dynamique saisonnière puisse être identifiée.

Il est important de noter ici que les données correspondent à des prélèvements ponctuels réalisés avec un pas de temps de seulement un mois. Il est possible qu'une évolution saisonnière de faible amplitude existe, mais qu'elle soit masquée par la variabilité naturelle et par des évolutions transitoires. Un suivi à haute fréquence (typiquement journalière ou hebdomadaire en aquifère, horaire ou journalière en rivière et zone riparienne) serait nécessaire pour conclure avec plus de certitude sur la variabilité saisonnière.

La composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ évolue le long du ru, avec une amplitude qui semble plus élevée (jusqu'à 1 ‰) en hiver qu'en été (moins de 0.5 ‰), voire également un peu plus élevée en amont (Mélarchez) qu'en aval (Avav), mais sans que les tendances soient nettes. Il n'y a pas non plus d'évolution claire depuis l'amont vers l'aval (Mélarchez, Petit Paris, Derrier, Avav, Bergeresse étant sur un affluent).

Les profils transversaux montrent des tendances contrastées, avec des compositions $\delta^{18}\text{O}$ dans les piézomètres de berge appauvries (valeurs plus négatives) ou enrichies (valeurs moins négatives) en isotopes lourds par rapport à la rivière, selon les sites et les périodes de l'année. En période chaude, l'enrichissement du $\delta^{18}\text{O}$ dans les berges pourrait traduire la présence d'évaporation.

Entre avril 2017 et juin 2018, un suivi à plus haute fréquence (pas de temps de 3 jours avec un cumul de 6 échantillons bi quotidiens) a été réalisé grâce à des échantillonneurs automatiques à l'amont (Mélarchez) et à l'aval (Avav) du ru des Avenelles. De l'huile de parafine était utilisée pour empêcher toute évaporation (et fractionnement isotopique) entre le prélèvement et la récolte d'échantillon. Les résultats ne sont pour le moment disponibles que jusqu'en juin 2017 (Figure 2.9). Ces données préliminaires ne permettent pour le moment pas d'identifier plus avant une variabilité saisonnière ou des réponses à des événements de crues.

A partir des données de basse et haute fréquence, on peut proposer une première quantification de la fraction d'eau jeune (moins de 2-3 mois) dans la rivière, selon la méthode de [Kirchner \(2016a\)](#) présentée ci dessus. L'amplitude de variation du $\delta^{18}\text{O}$ dans les précipitations est de 5 ‰ et celle dans la rivière, amont ou aval, peut être estimée entre 1.2 (amont) et 0.9 (aval) ‰ (Figure 2.8), soit 24 à 18 % d'eau jeune, une proportion cohérente au premier ordre avec la connaissance du fonctionnement du bassin, mais qui devra être confrontée plus en détails aux modèles hydrogéologiques en cours de calibration par d'autres équipes.

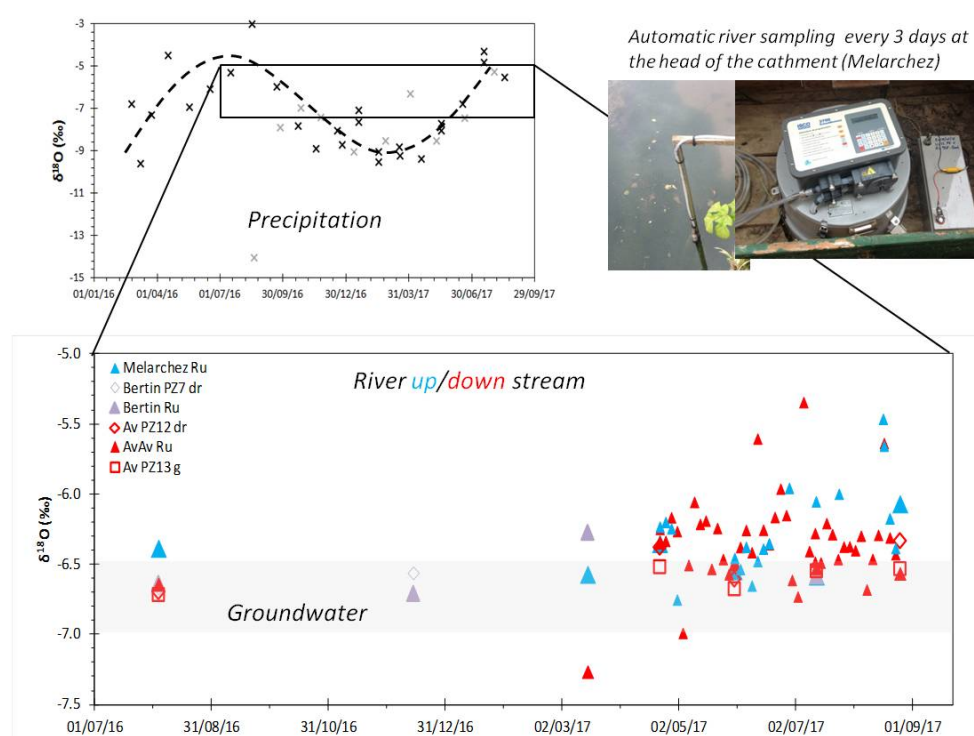


Figure 2.9 – Dynamique de la composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ mesurée au pas de temps mensuel dans les précipitations (en noir à Fontainebleau, en gris à Boissy le Chatel) et au pas de temps 4 j dans le ru des Avenelles à sa source (Mélarchez, triangles bleu) et à son exutoire (Avav, triangles rouges).

2.4 Isotopes de l'eau du sol pour la séparation des hydrogrammes de crue

Une dernière application des isotopes stables de l'eau a pu être mise en œuvre dans le cadre du projet CARNOT Traversière (2016-2019), réalisé en collaboration avec l'Ecole des Mines de Douai, et en particulier du post-doctorat d'Angel Belles-Limeuil. L'objectif de ce projet portait sur la compréhension et la quantification des flux et du devenir des pesticides dans le bassin versant de la Canche, un bassin de 1274 km² situé dans le nord-est de la France, avec une occupation des sols majoritairement agricole et des problématiques d'érosion forte des sols par ruissellement.

En parallèle du suivi des pesticides dans la rivière et ses affluents, les isotopes stables de l'eau ont également été mesurés. Comme pour le bassin versant de l'Orgeval, les données du suivi basse fréquence (tous les 3 mois) ne permettent pas d'identifier de dynamique. En revanche, le suivi réalisé au pas de temps de 4 h entre mars et juillet 2017 a permis de capturer un épisode de crue avec une variation significative de la composition isotopique de la rivière, qui permet une séparation de l'hydrogramme, c'est à dire une quantification des proportions d'eau souterraine vs de ruissellement rapide. La séparation des hydrogrammes permet d'une part de mieux comprendre la dynamique des écoulements d'eau à l'échelle du bassin versant, mais également de calibrer les modèles hydrologiques couplés surface-souterrain ou encore de mieux contraindre les sources et transferts des polluants dans les eaux souterraines et de surface.

Séparation par filtre récursif La séparation des contributions au débit d'une rivière, entre ruissellement de (sub)surface rapide après les épisodes de pluie, et écoulement de base, plus lent, depuis l'aquifère (baseflow), est réalisée classiquement par analyse des séries temporelles de débit (hydrogrammes) à l'aide de méthodes automatiques de type filtre récursif ([Chapman, 1999](#); [Eckhardt, 2005](#)). Une autre méthode consiste à utiliser des traceurs dont les concentrations diffèrent dans les deux pôles de mélange, tels que des ions majeurs, ou les isotopes stables de l'eau.

Le filtre de Eckhardt ([Eckhardt, 2005](#)) montre des résultats satisfaisants par comparaison à ceux obtenus par les traceurs. Il comporte deux paramètres, α le paramètre de récession qui est calibré sur les données, et BFI_{max} la valeur maximale de la proportion du débit de base qui est tirée de la littérature, avec une valeur de 0.8 pour la Canche (rivière permanente avec aquifère poreux). L'application du filtre de Eckhardt aux données de débit de la Canche a été réalisée par Agnès Rivière et est présentée dans [Belles et al. \(2019\)](#). La proportion du débit de base (Base Flow Index) a été calculée (Figure 2.10). La valeur moyenne du BFI est de 0.77 sur les 44 ans de chroniques analysées, avec une variation saisonnière entre un minimum moyen de 0.71 en décembre et un maximum moyen de 0.81 en juillet.

Décomposition d'un hydrogramme de crue à partir du $\delta^{18}\text{O}$ Le suivi haute fréquence des isotopes stables de l'eau dans la Canche a pu être utilisé pour réaliser une séparation du débit de base sur un événement de crue les 18 et 19 mai 2017, illustré

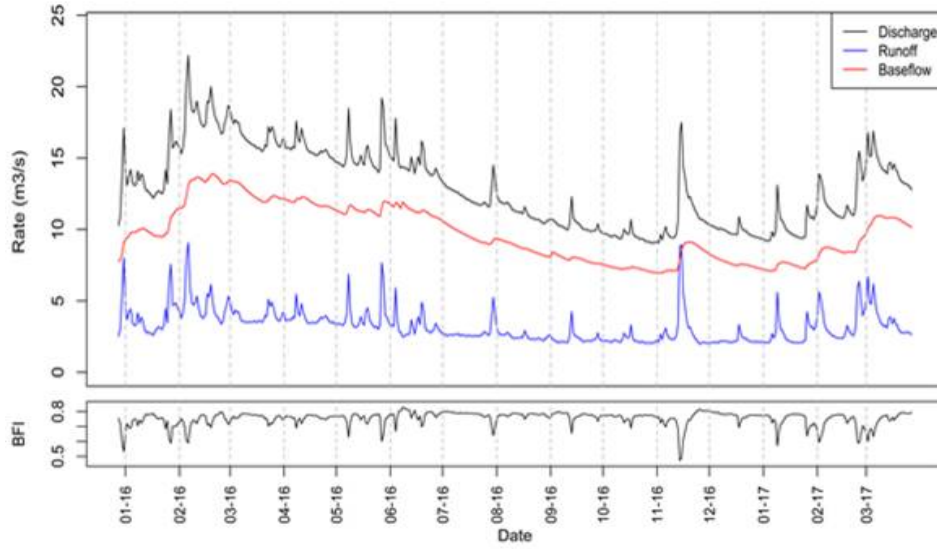


Figure 2.10 – Séparation du débit de la Canche (en noir) par le filtre d'Eckhardt, entre le débit de base (en rouge) et le ruissellement rapide (en bleu). En bas, valeur de la proportion de débit de base (BFI). D'après Belles et al. (2019).

en Figure 2.11 (et malheureusement non incluse dans la séparation par filtre d'Eckhardt présentée en Figure 2.10). Une équation de mélange entre deux pôles est utilisée :

$$q_{bf}^{iso}(t) = q_{riv}(t) \cdot \frac{\delta_{riv}(t) - \delta_{rain}}{\delta_{GW} - \delta_{rain}} \quad (2.14)$$

où q_{bf}^{iso} (resp q_{riv}) est le débit de base calculé (resp. le débit mesuré en rivière) (en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), $\delta_{riv}(t)$ la composition isotopique mesurée en rivière, δ_{pluie} (resp. δ_{GW}) la composition isotopique du pôle de ruissellement rapide (resp. de débit de base). La valeur de δ_{pluie} , $\delta^{18}\text{O} = -12.9 \text{ ‰}$, est celle mesurée pour l'épisode de pluie associé à la crue, la valeur de δ_{GW} , $\delta^{18}\text{O} = -6.7 \text{ ‰}$, est celle mesurée dans la rivière en période de récession, juste avant le début de la crue. La Figure 2.11(a) montre le débit de base obtenu sur la période d'étude, avec une valeur moyenne de BFI de 0.95 pendant cette crue, cohérente avec les résultats obtenus par le filtre d'Eckhardt.

Ces résultats basés sur un suivi haute fréquence des isotopes de l'eau pourront apporter des éléments de compréhension dans l'analyse du suivi haute fréquence réalisé simultanément sur plusieurs pesticides, et illustré en Figure 2.11(b) pour deux d'entre eux. L'atrazine, un pesticide interdit depuis 2003, présente ainsi une concentration constante dans la rivière, quelque soit la proportion d'écoulement de base, ce qui est cohérent avec une contribution héritée et persistante, uniquement par les eaux souterraines. En revanche, l'éthofumésate est un pesticide qui a été appliqué dans des champs dans les semaines /mois qui précèdent la crue, et qui est majoritairement apporté à la rivière par ruissellement, entraînant une contamination importante mais très transitoire. Cette dynamique soulève de nombreuses

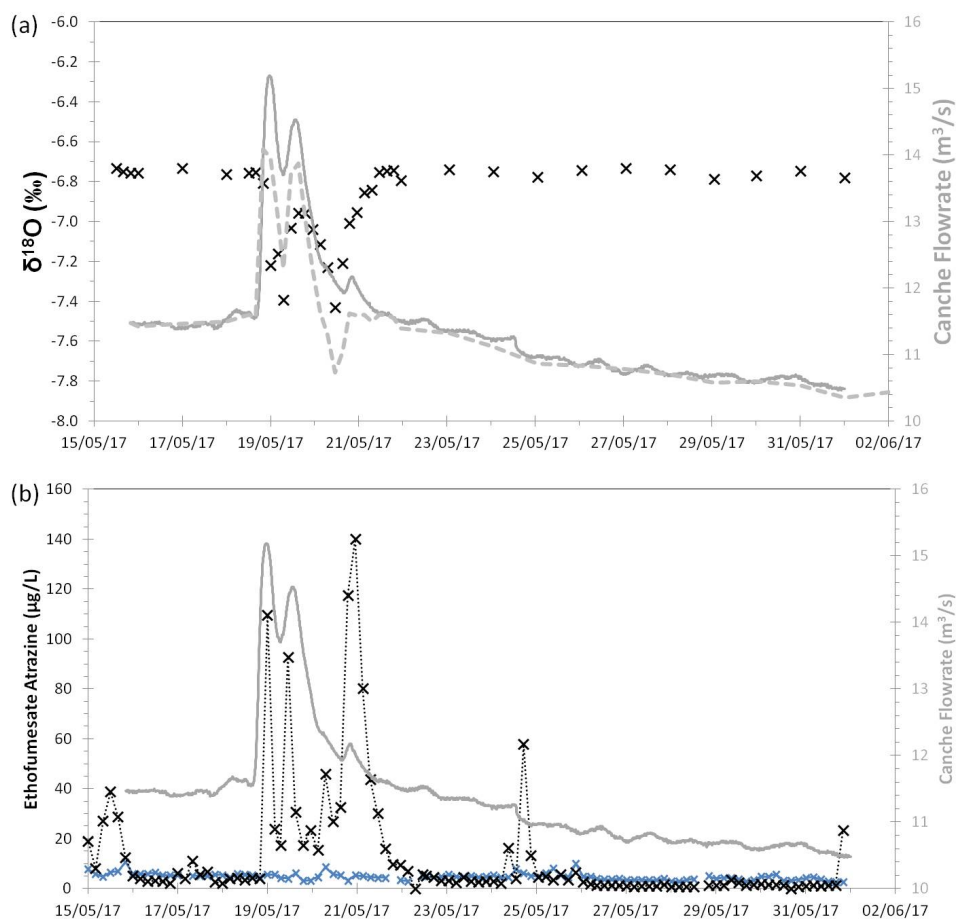


Figure 2.11 – (a) Dynamique du $\delta^{18}\text{O}$ (croix noires) et (b) de deux pesticides (croix bleues atrazine, croix noires ethofumésate) dans la Canche lors d’une crue en mai 2017. La proportion du débit de base déterminée à partir des isotopes de l’eau est représentée en pointillés gris en (a).

interrogations sur la fréquence d'échantillonnage nécessaire pour les suivis réglementaires, et sur l'intérêt des capteurs passifs accumulateurs de type POCIS ou autre. En plus de la séparation par le filtre de Eckhardt, la séparation de l'hydrogramme de crue par les isotopes de l'eau renforcera la quantification des flux d'eau et de pesticides.

2.5 Bilan, limites et perspectives

2.5.1 Séries temporelles haute fréquence pour les isotopes de l'eau dans les rivières

Depuis quelques années et l'avènement de la spectrométrie laser pour les isotopes stables de l'eau, des chroniques haute fréquence de composition isotopique de l'eau en rivière ont été publiées et modélisées (voire par exemple [Benettin et al. \(2017\)](#); [Soulsby et al. \(2015\)](#); [Kuppel et al. \(2018\)](#) pour un suivi journalier pendant plusieurs années sur le bassin versant de Bruntland Burn en Ecosse). De telles chroniques permettent d'améliorer la détermination des distributions de temps de transit (TTD), en particulier pour les sites avec des faibles signaux en climat tempéré, comme le site du bassin de l'Orgeval ou plus généralement en France.

Le suivi préliminaire que j'ai pu mettre en place dans le ru des Avenelles se positionne dans cette dynamique. A court terme, il s'agit dans un premier temps de finir d'analyser les échantillons déjà prélevés. La limite de l'approche déployée a clairement été le temps et l'énergie requis pour l'échantillonnage, le traitement et la mesure des échantillon au laboratoire (décantation de l'huile de paraffine, spectrométrie de masse), pour un pas de temps de seulement 3 jours. Les approches de suivi haute fréquence sont désormais quasi exclusivement appuyées par des mesures par spectrométrie laser, voire même avec des suivis *in situ* (voir par exemple [Herbstritt et al. \(2012\)](#); [Oerter and Bowen \(2017\)](#) pour la zone non saturée)

Dans le cadre de l'IR-OZCAR, une perspective envisageable à moyen terme serait d'utiliser le spectromètre laser permettant de mesurer la composition isotopique de l'eau en continu (Picarro) acquis dans le cadre du projet CRITEX et géré par M. Sebilo (iEES Paris, Sorbonne Université). Cet instrument pourrait être déployé à l'exutoire du ru des Avenelles, bénéficiant de l'infrastructure du River Lab, pour un suivi dans le ru avec un pas de temps infra-journalier, pendant une durée de quelques semaines incluant des épisodes de crue. La mesure en ligne de l'eau du ru avec cet instrument demande une filtration préalable (déjà mise en œuvre dans le River Lab), mais également une étape de destruction de certains composés organiques dissous qui créent des interférences sur la mesure des isotopes, qui n'a pour le moment pas été complètement mise en place.

2.5.2 Modélisation des isotopes stables de l'eau à l'échelle du bassin versant

De manière plus générale, les jeux de données d'isotopes stables de l'eau dans les différents compartiments de la zone critique se multiplient, et alimentent le développement de modèles hydrogéologiques incluant les isotopes stables, depuis l'échelle du site (zone non saturée) à celle du bassin versant, qui est l'échelle qui m'intéresse ici. On peut par exemple citer le modèle isotWATFLOOD (Stadnyk et al., 2013), l'utilisation de modèles stochastiques disponibles en R (Knighton et al., 2017), le modèle isoWASA (He et al., 2019), l'approche des fonctions SAS (StorAge Selection) (Benettin et al., 2017), ou encore le modèle EcH2O-iso 1.0 (Kuppel et al., 2018).

De tels développements pourraient tout à fait s'inscrire dans la trajectoire des outils de modélisation intégrée des hydrosystèmes développés au Centre de Géosciences de MINES ParisTech. La plateforme de modélisation couplée surface-souterrain CaWaQS (Flipo et al., 2007a) intègre ainsi le bilan hydrique et le ruissellement en surface, les écoulements des eaux de surface et souterraines et leurs interactions. Les isotopes stables de l'eau pourraient être intégrés comme traceurs non réactifs (en négligeant dans un premier temps le fractionnement isotopique associé à l'évaporation, limitée en contexte tempéré) des chemins d'écoulement. Le modèle CaWaQS est actuellement calibré pour le bassin versant des Avenelles (Agnès Rivière, Nicolas Flipo, comm. pers.), à partir des données de suivi piézométrique et de débit. Les données de suivi des isotopes de l'eau pourraient alors permettre de vérifier, de manière indépendante, cette calibration et donc la quantification des flux d'eau à l'échelle du bassin, malgré des signaux isotopiques qui restent rapidement atténués.

2.5.3 Utilisation du ^{222}Rn dissous pour quantifier les apports d'eau souterraine

Le radon, un gaz radioactif de demi vie 3.8 j naturellement produit dans les milieux poreux par désintégration du radium (lui même issu de l'uranium-238), est un traceur qui est souvent utilisé pour localiser et quantifier les échanges entre les eaux souterraines et les eaux de surface (rivières ou lacs). L'activité volumique en radon est en général élevée dans les eaux souterraines (réservoir accumulateur), alors qu'elle est faible dans les eaux de surface, en absence de production de radon et avec un dégazage vers l'atmosphère. C'est ce fort contraste, alliée à une mesure relativement aisée et peu onéreuse, qui fait du radon un traceur sensible des apports d'eaux souterraines.

Dans le cadre d'une action CARNOT-MINES, un instrument de mesure du radon dissous (DURRIDGE RAD7) a pu être acquis par mon laboratoire en 2016. En parallèle des prélèvements pour les isotopes stables de l'eau, j'ai réalisé un suivi préliminaire du radon dissous sur le bassin versant des Avenelles, présenté en Figure 2.12.

L'activité en radon dans les zones ripariennes ainsi que dans l'aquifère de Brie (données non montrées ici) est élevée, entre 6 000 et 30 000 Bq m⁻³, avec une faible variabilité spatiale et saisonnière, alors qu'elle est plus faible (typiquement entre 100 et 5 000 Bq m⁻³) dans la

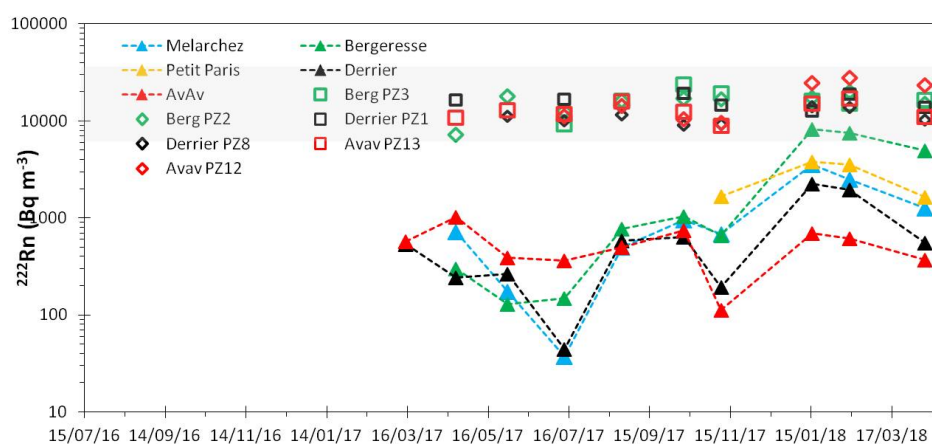


Figure 2.12 – Evolution de l’activité volumique en radon dissous mesurée dans le ru des Avenelles (d’amont en aval, Mélarchez, Bergeresse, Petit Paris, Derrier, Avav) et dans les piézomètres de berges associés.

rivière. L’évolution de l’activité en radon depuis l’amont vers l’aval n’apparaît pas constante dans le temps. Une évolution temporelle semble présente, mais une période de suivi plus longue est nécessaire pour pouvoir la confirmer.

La modélisation hydrogéologique indique que les apports d’eau souterraine au ru des Avenelles ont plutôt lieu dans la partie amont, alors que le ru alimente les eaux souterraines à l’aval (Figure 2.7). Un échantillonnage à haute résolution spatiale pourrait être réalisé pour le radon dissous, depuis la source jusqu’à l’exutoire des Avenelles (plutôt en périodes de basses eaux pour limiter la contribution du ruissellement au débit de la rivière), afin de valider les résultats de modélisation hydrogéologique voire de localiser plus précisément les zones d’apport d’eau souterraine.

Chapitre 3

Les séries temporelles en oxygène dissous : quantifier le métabolisme des écosystèmes aquatiques

La quantification du métabolisme des écosystèmes aquatiques est un domaine de recherche que j'ai abordé en 2016 à mon arrivée au Centre de Géosciences de MINES ParisTech. J'ai pu développer mon expertise, depuis l'analyse des données d'oxygène jusqu'à la modélisation, en bénéficiant de celles de Nicolas Flipo et d'Alexis Groleau, et de riches échanges avec Pierre Marmonier, Didier Jézéquel, Gérard Lacroix et Jean Francois le Galliard.

Mes travaux de recherche se sont d'abord inscrits dans le cadre de la collaboration entre la Zone Atelier Seine (ZA Seine) et la la Zone Atelier Bassin du Rhône (ZABR), autour des casiers Girardon du Rhône, leur fonctionnement, leur métabolisme et leur connexion aux eaux souterraines. Cette collaboration a abouti à une publication en 2018 dans *Ecological Engineering*, jointe à ce manuscrit (Annexe B.1).

Dans le cadre du PIREN-Seine et en collaboration avec l'IPGP, j'ai également pris part dès 2016 à un projet de suivi de gravières dans la plaine de la Bassée, incluant le métabolisme mais plus largement la compréhension du fonctionnement biogéochimique des gravières, leur connexion aux eaux souterraines, et la quantification des flux de CO_2 et de CH_4 .

J'ai également eu l'opportunité d'initier une collaboration avec le CEREAP-Ecotron-Ile de France, autour du suivi géochimique des 16 lacs expérimentaux de la plateforme PLANQUA et de leur métabolisme comme indicateur d'un fonctionnement plus ou moins impacté par un enrichissement en nutriments.

Enfin, dans le cadre de l'ouvrage collectif rédigé pour les 30 ans du PIREN-Seine, j'ai eu l'opportunité d'appliquer les outils que j'avais pu développer sur des lacs à la Seine, grâce aux chroniques longues de suivi de l'oxygène fournies par le SIAAP (Syndicat Interdépartemental d'Assainissement de l'Agglomération Parisienne). J'ai ainsi participé à l'analyse synthétique de l'évolution du métabolisme dans la Seine entre 2002 et 2017.

3.1 Introduction et méthodologie de quantification du métabolisme

La mesure de l'oxygène dissous L'oxygène dissous est un indicateur historique de la qualité des eaux de surface (rivières, fleuves, lacs), et de la capacité d'auto-épuration des masses d'eau. La DCE (Directive Cadre sur l'Eau) définit ainsi le très bon état d'une eau de surface pour l'oxygène pour une concentration supérieure à 8 mg/L, bon état jusqu'à 6 mg/L, état moyen jusqu'à 4 mg/L, et état médiocre si la concentration chute en dessous de 3 mg/L. Pour ces faibles teneurs, la vie aquatique devient significativement impactée.

L'oxygène dissous est une variable chimique qui est mesurée dans l'eau depuis la fin du XIX^e siècle, par la méthode de la titration Winkler. Cette méthode consiste à fixer, le plus rapidement possible après le prélèvement d'eau, l'oxygène dans un précipité d'hydroxyde de manganèse, puis sous forme de solution d'iode, qui est ensuite quantifiée précisément par dosage. Cette méthode, si elle reste aujourd'hui encore la référence en terme de justesse, est délicate et longue, et ne permet pas de suivi haute fréquence.

Depuis le milieu du XX^e siècle, l'oxygène dissous peut être mesuré par méthode électrochimique avec l'électrode de type Clarke. Une membrane perméable à l'oxygène délimite un électrolyte de KCl, dans lequel plongent deux électrodes. La mesure du courant entre les deux électrodes polarisées est proportionnelle à la concentration en O₂ dans l'électrolyte. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont d'une part la consommation d'oxygène (nécessité de renouveler l'eau sur la membrane), un temps de réponse relativement long (du à la diffusion de l'oxygène dans la membrane) et d'autre part une certaine dérive du capteur, qui doit régulièrement être entretenu et recalibré. Cependant, cette méthode a ouvert la voie à des suivi continus à haute fréquence dans les lacs et les rivières.

La technologie de l'optode a été proposée en 2002, et est basée sur la fluorescence. L'oxygène s'associe à une couche de fluorophore déposée sur un support. Une diode émet un rayonnement dans une longueur d'onde permettant l'excitation du fluorophore, qui ré-émet ensuite un rayonnement dans une autre longueur d'onde, spécifique de la fluorescence de l'oxygène. Les avantages majeurs de cette méthode sont l'entretien très simple (pas de membrane ni d'électrolyte), l'absence de consommation d'oxygène et donc un temps de réponse amélioré, et une dérive limitée (mais existante, en particulier en présence de biofouling). Cette technologie de mesure a permis une multiplication des suivis continus de l'oxygène dans les milieux aquatiques. Les capteurs optiques d'oxygène dissous sont désormais accessibles à des coûts limités (environ 2000 € par capteur), avec un encombrement faible et une autonomie de plusieurs mois à un pas de temps de quelques minutes.

Le métabolisme des écosystèmes aquatiques Comme pour un individu, le métabolisme d'un écosystème aquatique est déterminé par les réactions de production et de consommation de matière organique (et d'énergie). On distingue ainsi la production primaire (GPP, Gross Primary Production), conversion autotrophe du carbone inorganique en carbone organique, et la respiration (ER, Ecosystem Respiration), oxydation de C organique en C inorganique, par les voies autotrophe ou hétérotrophe. La NEP (Net Ecosystem

Production), différence entre GPP et ER, représente la balance globale entre tous les processus d'anabolisme et de catabolisme. Un écosystème hétérotrophe ($NEP < 0$, $GPP/ER < 1$) présente une consommation nette de matière organique, alors qu'un écosystème autotrophe ($NEP > 0$, $GPP/ER > 1$) présente une production nette de biomasse. [Staehr et al. \(2012\)](#) et [Hall and Hotchkiss \(2017\)](#) présentent des revues très complètes sur le métabolisme des écosystèmes aquatiques, depuis la méthodologie et l'acquisition de données d'oxygène (en lac ou rivière), jusqu'à la quantification du métabolisme et son interprétation.

Pour tous les écosystèmes, en particulier lotiques et lentiques, le métabolisme présente des variations saisonnières en lien avec les variations de la température et de l'ensoleillement (qui contrôle production primaire). Dans les rivières, il existe également une variabilité spatiale, synthétisée par le River Continuum Concept ([Vannote et al., 1980](#)) : en tête de bassin, les petites rivières avec un ombrage fort et d'importants apports de matière organique allochtone sont dominées par la respiration hétérotrophe. Plus en aval, la rivière s'élargit, l'ombrage diminue, la matière organique devient relativement moins abondante, et la production primaire devient prédominante. Encore plus à l'aval, dans les grandes rivières, la respiration hétérotrophe redevient dominante, en lien avec l'accumulation de la matière organique autochtone.

La quantification du métabolisme des écosystèmes aquatiques participe à celle des flux de carbone, mais aussi à comprendre le fonctionnement des réseaux trophiques, et à étudier l'impact de perturbations, passées ou futures (par un polluant, un excès de nutriments, une hausse de température, etc.).

Plusieurs méthodes ont été utilisées depuis le XIX^e siècle pour quantifier le métabolisme des écosystèmes aquatiques ([Staehr et al., 2010, 2012](#)), avec des échelles spatiales et temporelles variables, et chacune avec des limites. Les premières mesures directes étaient réalisées dans des chambres d'incubation, à la lumière ou dans l'obscurité, *in situ* (pour conserver autant que possible les conditions de température et d'éclairement), ou au laboratoire. Les méthodes basées sur la variation journalière des teneurs en O_2 ou CO_2 dissous ([Odum, 1956](#)) ont ensuite vraiment donné accès au métabolisme *in situ*. Plus récemment, ces méthodes se sont élargies au suivi de la variation des isotopes $^{18}O/^{16}O$ dans O_2 , et à des approches stochastiques, prenant en compte les incertitudes sur le métabolisme ([Appling et al., 2018a; Cremona et al., 2014; Schindler et al., 2017](#)).

Le métabolisme des écosystèmes aquatiques implique à la fois le carbone (organique et inorganique) et l'oxygène, mais les méthodes de quantification sont le plus souvent basées sur le suivi de l'oxygène dissous, plus facilement accessible. La conversion du métabolisme, de $gO_2\ m^{-2}\ jour^{-1}$ en $gC\ m^{-2}\ jour^{-1}$, voire ensuite en productivité par unité de biomasse, fait intervenir des facteurs de conversion et des hypothèses associées sur la stœchiométrie des réactions ou des espèces.

La méthode des courbes journalières en oxygène dissous La méthode que j'ai utilisée jusqu'à présent est celle des courbes journalières en O_2 , historiquement proposée par [Odum \(1956\)](#) et décrite par exemple dans [Hall and Hotchkiss \(2017\)](#); [Needoba et al. \(2012\)](#); [Riley and Dodds \(2012\)](#); [Staehr et al. \(2012\)](#). La Figure 3.1 illustre la méthode

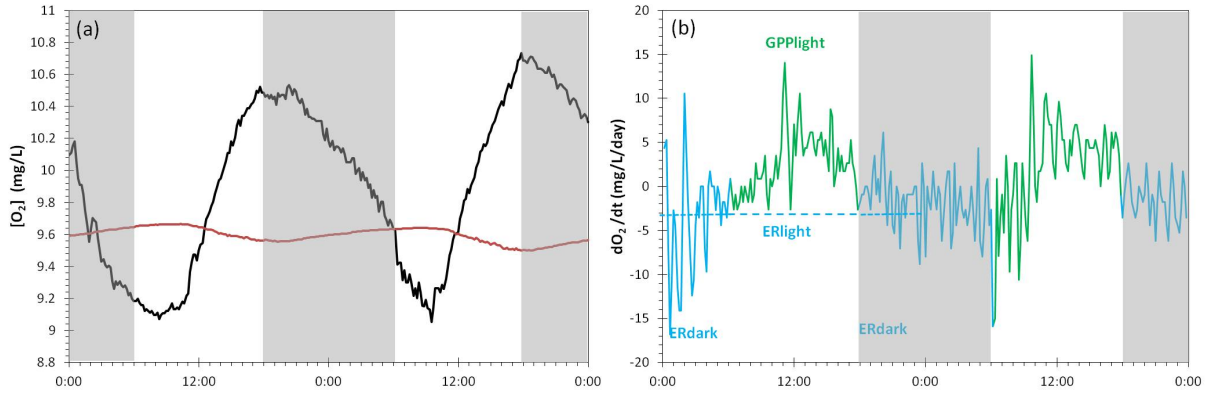


Figure 3.1 – (a) Exemple d'évolution journalière dans un lac de la concentration en oxygène dissous (en noir) et de la saturation (en rouge), et (b) contributions de la respiration et de la production primaire au bilan d' O_2 .

pour un lac, mais s'applique de manière analogue pour une rivière. Cette méthode repose sur le suivi *in situ* de la dynamique de la concentration en oxygène dissous. Elle présente l'avantage de fournir un suivi (quasi) continu du métabolisme.

Les processus qui contrôlent la dynamique de l'oxygène dissous dans une colonne d'eau (homogène, échangeant avec l'atmosphère mais isolée des sédiments et des eaux souterraines, et sans apport ou export par écoulement) sont :

- la respiration qui consomme de l'oxygène en permanence pour les organismes hétérotrophes et autotrophes,
- la photosynthèse qui produit de l'oxygène pendant la période éclairée,
- l'apport ou le dégazage d'oxygène en surface pour tendre à l'équilibre de saturation en oxygène avec l'atmosphère.

Un bilan de matière de l'oxygène dans la colonne d'eau est réalisé à l'échelle journalière et s'écrit :

$$\frac{dO_2}{dt} = GPP(t) + ER(t) + \frac{k_{rea}}{Z_{mix}} \cdot ([O_2]_{sat} - [O_2](t)) \quad (3.1)$$

où dO_2/dt est la dérivée temporelle de la concentration en oxygène mesurée (en $\text{mg L}^{-1} \text{ jour}^{-1}$), GPP (resp. ER) la production primaire (resp. la consommation par la respiration) (en $\text{mg L}^{-1} \text{ jour}^{-1}$), k_{rea} la constante de réaération (en m jour^{-1}), Z_{mix} la profondeur de la couche mélangée (en m), $[O_2]_{sat}$ la teneur en oxygène à saturation à la température T (en mg L^{-1}), $[O_2]$ la concentration mesurée en oxygène dissous (en mg L^{-1}). Tous les flux sont comptés algébriquement : les flux d'oxygène négatifs correspondent à une consommation ou un export d'oxygène depuis la masse d'eau, les flux positifs à un apport.

La valeur de la concentration en oxygène à saturation en fonction de la température (pour une salinité supposée nulle dans les eaux étudiées), est fournie par la littérature (Cox, 2003). La constante de réaération peut également être calculée, à partir de données de terrain ou d'équations empiriques issues de la littérature, en fonction de la température et

d'autres paramètres (vent, profondeur, pente du lit pour le cas des rivières...).

Pendant la période non éclairée, il n'y a pas d'activité photosynthétique ($GPP=0$), et le seul flux inconnu est celui de la respiration. La dérivée temporelle de la concentration en oxygène dissous pendant la nuit permet ainsi de déterminer l'intensité de la respiration ER_{dark} . Dans l'hypothèse d'une intensité constante pour la respiration à l'échelle de 24 h (négligeant les variations en fonction de la température ainsi que la photo-respiration), cette valeur de respiration est extrapolée pour toute la journée (ER_{day}), et en particulier pendant la période éclairée. Il est alors possible, pour la période éclairée, de déterminer l'intensité de la production primaire GPP_{light} . Cette valeur est pondérée de la durée de la période éclairée, pour obtenir l'intensité de la production primaire journalière GPP_{day} . La valeur de la production nette NEP est quant à elle calculée directement à partir de l'Equation 3.1 pour la période de 24 h. On peut remarquer ici que la valeur de NEP n'est pas égale à la somme $GPP_{day} + ER_{day}$, par construction.

La méthode décrite ci-dessus pour une colonne d'eau s'applique non seulement aux lacs, mais s'étend également aux rivières, en supposant que la mesure est représentative d'un tronçon de rivière en amont de la mesure, tronçon supposé homogène. Pour les rivières, le modèle peut également se décliner avec deux stations de mesure de l'oxygène, et un suivi de la masse d'eau d'amont en aval (Hall et al., 2016). Cette approche à deux stations est plus lourde à mettre en œuvre sur le terrain, et introduit des incertitudes en particulier sur le temps de transit de l'eau entre les stations, ce qui la rend relativement peu utilisée.

La méthode des courbes journalières en oxygène, basée sur une description à base physique du bilan en oxygène dissous, est parcimonieuse. Les autres modèles à base physique, qui proposent une résolution de l'Equation 3.1 avec différents modèles pour ER et GPP, introduisent un certain nombre de paramètres. Les données nécessaires sont ici simplement des séries temporelles pour l'oxygène dissous et la température de l'eau à un pas de temps de 30 min (ou moins), ainsi que le rayonnement photosynthétique actif (PAR) (optionnel, les périodes d'éclairement pouvant être déterminées par des données astronomiques), et si possible des informations en lien avec le coefficient de réaération (vitesse locale du vent, profondeur d'eau et débit dans le cas des rivières).

La constante de réaération Le terme de réaération de l'Equation 3.1, et en particulier la constante de réaération k_{rea} , est affecté d'une forte incertitude, ce qui peut devenir problématique pour les petites rivières, ou dans certaines conditions pour les grandes rivières, où l'activité métabolique est faible, et le bilan dominé par les processus physique d'échange avec l'atmosphère.

La constante de réaération peut être déterminée expérimentalement par injection d'un gaz non réactif (SF_6 , propane ou hélium) dans la rivière, et la mesure de sa décroissance (Vautier et al., 2020). Certaines approches statistiques de calcul du métabolisme proposent d'utiliser les données de la période non éclairée pour déterminer le coefficient de réaération par régression, en plus de la valeur de la respiration.

La constante de réaération k_{rea} (en $m \text{ jour}^{-1}$) est calculée à partir de la constante k_{600} normalisée pour un nombre de Schmidt de 600 (valeur pour le CO_2 à 20 degrés), et du

nombre de Schmidt pour l'oxygène à la température considérée (équations dans [Wanninkhof \(1992\)](#)). Différentes équations empiriques sont proposées dans la littérature pour calculer k_{600} , dans différents contextes, lacs ou rivières, et avec différents paramètres d'influence (vitesse du vent, profondeur, largeur de la rivière, vitesse de l'eau, pente,...). Pour les lacs, j'ai utilisé l'équation de [Cole and Caraco \(1998\)](#), qui est inclus dans le package R utilisé (cf ci dessous). Pour les rivières, les équations de [Raymond et al. \(2012\)](#) sont bien adaptées pour les petites rivières et ont été utilisées pour les modèles du bassin de la Seine par [Marescaux et al. \(2020\)](#). Pour le calcul du métabolisme dans la Seine, [Escoffier et al. \(2018\)](#) ou [Wang et al. \(2018\)](#) utilisent l'équation de [Thibodeaux et al. \(1994\)](#).

Les packages R pour le calcul du métabolisme Un package en langage R, intitulé LakeMetabolizer, est disponible pour le calcul du métabolisme des lacs ([Winslow et al., 2016](#)), et a été utilisé dans la littérature. Ce package comprend la méthode décrite ci dessus (intitulée "bookkeep"), mais également d'autres modèles déterministes de quantification du métabolisme, avec inversion de paramètres (par moindres carrés ou par approche bayésienne).

Ce package est relativement simple à prendre en œuvre, également par les étudiants (stages de M2 de Maxime Brière sur les lacs expérimentaux PLANAQUA). Sa principale limite réside dans une gestion très stricte des pas de temps (qui doivent être constants) et des trous dans les données : dès qu'il manque une (ou plus) donnée sur 24 h, le métabolisme n'est pas calculé pour ce jour.

Le package streamMetabolizeR a été proposé pour le métabolisme des rivières ([Appling et al., 2018a](#)), avec des applications qui se développent dans la littérature ([Appling et al., 2018b](#); [O'Donnell and Hotchkiss, 2019](#)). Ce package ne contient pas l'approche simplifiée mais parcimonieuse présentée ci-dessus, mais uniquement un modèle déterministe de la dynamique de l'oxygène, avec plusieurs paramétrisations de GPP et ER et une inversion des paramètres par approche bayésienne.

Les limites de la méthode des courbes journalières en oxygène La méthode des courbes journalières en oxygène est très parcimonieuse, mais elle est également très sensible à la qualité des données. De petites erreurs ou du bruit de mesure vont se répercuter sur le calcul de la dérivée et engendrer des valeurs aberrantes (ER positif, GPP négatif), qu'il est délicat de gérer. Cette méthode requiert une fréquence de mesure de l'oxygène suffisamment élevée (typiquement pas de temps 30 min au maximum), pour limiter le bruit dans les données, éventuellement avec une moyenne glissante.

L'hypothèse, centrale dans la méthode, de valeurs constantes pour la respiration et la photosynthèse à l'échelle de la journée, est levée avec les approches incluant une paramétrisation plus ou moins complexe de la dépendance de la respiration et de la photosynthèse à la température et à l'éclairement (PAR). Ces approches sont incluses dans les 2 packages R listés ci-dessus.

On peut ici remarquer qu'en conditions anoxiques avec une concentration en oxygène constamment nulle, aucun modèle n'est adapté.

Dans le cas des lacs présentant une stratification (thermique mais aussi chimique), l'hypothèse d'homogénéité verticale de la colonne d'eau n'est plus valable. L'Equation 3.1 est aisément modifiée pour prendre en compte 2 (ou n) couches, en incluant un terme d'interaction par diffusion turbulente entre les couches, ou encore d'interaction avec les sédiments benthiques ou les eaux souterraines. Les valeurs des coefficients de diffusion turbulente ou diffusion depuis les sédiments sont cependant mal contraintes. Pour les casiers Girardon du Rhône qui présentaient une telle stratification, nous avons codé en langage C un modèle à deux couches (cf ci-dessous et [Guillon et al. \(2019\)](#), en Annexe B.1).

Dynamique de l'oxygène dissous et du métabolisme des écosystèmes aquatiques : questions scientifiques La quantification du métabolisme des écosystèmes aquatiques participe à la compréhension de leur fonctionnement biogéochimique et à la quantification des flux de carbone, et peut également apporter des éléments spécifiques de compréhension selon les contextes. Je présente dans cette partie la déclinaison de l'approche du métabolisme dans trois contextes :

- des annexes hydrauliques des grands fleuves (Rhône et Seine), afin d'identifier les liens entre ces lacs d'origine anthropique et les eaux souterraines, et leurs trajectoires d'évolutions ;
- des lacs expérimentaux, dispositifs bien contraints et instrumentés, pour identifier les effets d'un forçage anthropique consistant en un ajout de nutriments ;
- un grand fleuve, la Seine, où existent de longues séries de mesures de l'oxygène à l'amont et à l'aval de la ville de Paris, pour identifier les évolutions temporelles et spatiales du métabolisme en lien avec l'évolution de l'urbanisation et celle du système d'assainissement.

La méthode de suivi de l'oxygène dissous et de détermination du métabolisme des écosystèmes aquatiques est particulièrement intéressante car très générale et donc applicable à une variété d'hydrosystèmes. La dynamique du métabolisme s'intègre comme variable d'intérêt en plus d'autres données, écologiques, biologiques, hydrologiques, thermiques etc.

Mes travaux ont d'abord consisté à prendre en main des outils de calcul du métabolisme. Des verrous méthodologiques ont été identifiés (prise en compte de l'incertitude sur le dégazage en particulier dans les petites rivières, comparaison entre les approches des courbes journalières et d'inversion bayésienne) et seront abordés à court ou moyen terme.

3.2 **Fonctionnement biogéochimique des annexes hydrauliques des grands fleuves**

3.2.1 **Les casiers Girardon du Rhône**

Dans le cadre d'une collaboration entre la ZA Seine et la ZABR, et d'une étude portant plus largement sur les projets de réhabilitation des casiers Girardon du Rhône, j'ai pu contribuer à l'étude de leur fonctionnement biogéochimique. Ces travaux ont été réalisés

avec Nicolas Flipo, Pierre Marmonier et Evelyne Franquet.

Les casiers Girardon se présentent comme des environnements de type lac (même si certains présentent des connexions directes avec le Vieux Rhône), délimités par des digues. L'objectif était d'identifier la variabilité de fonctionnement entre les casiers. Le métabolisme a été calculé pour 6 casiers ayant fait l'objet d'un suivi de la teneur en oxygène dissous en surface et à mi-profondeur pendant 4 mois. Les évolutions obtenues ont été combinées et comparées aux mesures chimiques et biologiques via une analyse statistique multivariées, ce qui a permis de proposer une classification fonctionnelle, en lien avec la connectivité avec le fleuve.

Au niveau méthodologique, un modèle à 2 couches a été développé pour calculer le métabolisme des casiers, le package R ne permettant pas cette hétérogénéité.

Les limites principales étaient d'une part la courte durée du suivi en oxygène, et des incertitudes qui restent fortes pour les valeurs journalières de métabolisme, ce qui nous a amenés à proposer des moyennes mensuelles.

Ces travaux ont fait l'objet de la publication [Guillon et al. \(2019\)](#), jointe à ce manuscrit (Annexe B.1).

3.2.2 Les gravières de la plaine alluviale de la Bassée

Dans le cadre de la phase VII du PIREN-Seine (2016-2019), j'ai eu l'opportunité de participer à l'action DEGASE sur les flux DE Gaz à Effet de SErre à l'interface eau-atmosphère, en collaboration avec Didier Jézéquel et Alexis Groleau. Ces travaux s'inscrivent plus largement dans l'étude du fonctionnement hydrogéologique et biogéochimique de la plaine alluviale de la Bassée, un site phare du PIREN, où co-existent de multiples enjeux autour des ressources en eau : extraction des granulats, mise à grand gabarit pour la navigation, casiers écrêteurs de crue, protection de la biodiversité de la plus grande zone humide d'Ile-de-France.

L'impact des annexes hydrauliques de la Seine et en particulier des gravières de la Bassée, sur le bilan hydrique, les écoulements de la nappe à l'échelle de la plaine ou encore la qualité des eaux et le bilan des flux de gaz à effet de serre, reste encore relativement mal connu, alors que 8 % de la surface de la plaine de la Bassée sont occupés par des gravières. La mesure à haute fréquence de l'oxygène et la détermination du métabolisme journalier des gravières permettent ainsi d'identifier les processus biogéochimiques présents, et s'intègrent plus largement dans l'identification des connexions avec les eaux souterraines ainsi que la quantification des flux de gaz à effet de serre (CO_2 et CH_4).

La gravière de la Cocharde, dans l'enceinte de la Réserve Naturelle de la Bassée, a ainsi été instrumentée et suivie entre août 2017 et septembre 2018, une année hydrologique un peu particulière car incluant l'importante crue de la Seine en janvier 2018. Je ne présente ici que les résultats du suivi de l'oxygène dissous en sub-surface et les premiers calculs de métabolisme journalier. Les travaux, en cours, concernent également la réalisation du bilan hydrique de la gravière et la quantification des échanges avec les eaux souterraines à

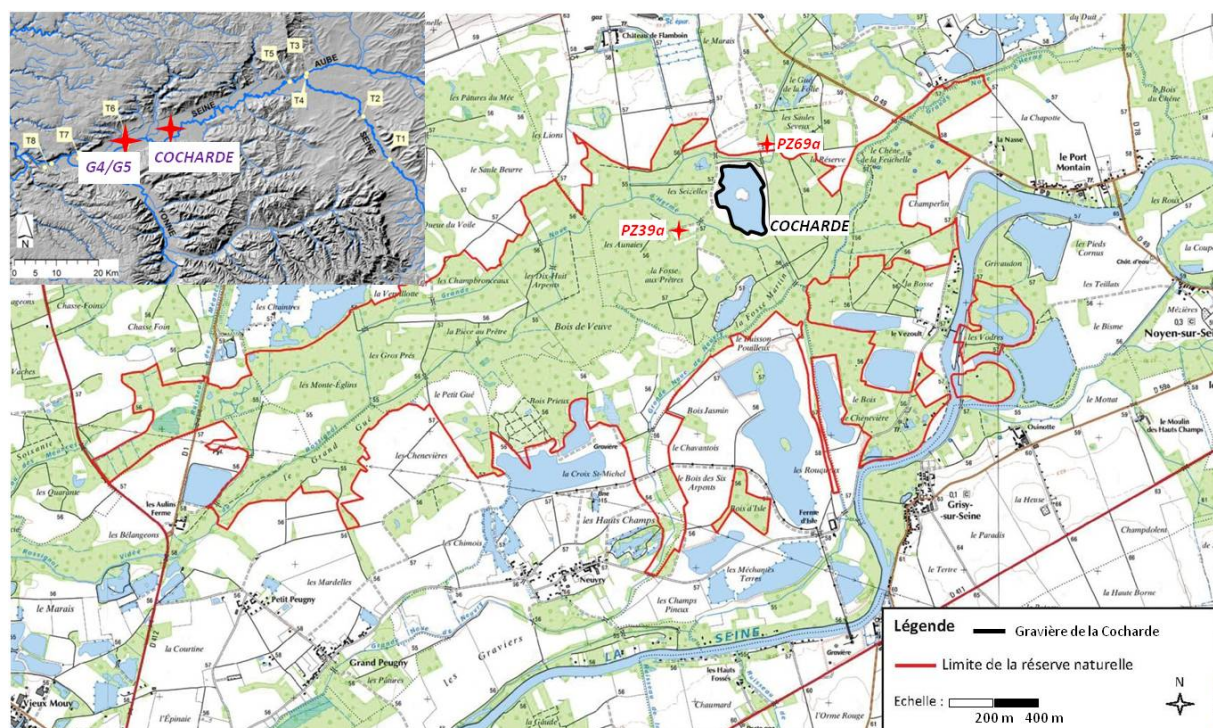


Figure 3.2 – Localisation de la gravière de la Cocharde et des 2 piézomètres échantillonnés au sein de la Réserve Naturelle de la Bassée, et, en insert, de la plaine de la Bassée.

l'aide du suivi des ions majeurs et des isotopes stables de l'eau, ainsi que la quantification directe des flux de CO_2 et CH_4 à l'interface eau-atmosphère par la méthode de la chambre flottante.

Localisation et historique de la gravière La gravière de la Cocharde est située entre Bray-sur-Seine et Nogent-sur-Seine, à environ 2 km de la Seine (Figure 3.2), au sein de la Réserve Naturelle de la Bassée. L'historique simplifié de la gravière de la Cocharde a pu être reconstitué grâce aux photos aériennes de l'IGN (<http://remonterletemps.ign.fr>). Les premières extractions de sable, associées à la création de petits lacs en remplacement d'espaces cultivés, prairies et arbustes, sont observées sur les photos aériennes de 1949, et durent jusque dans les années 1990. L'exploitation de granulats est ensuite réalisée de manière plus industrielle par la société du Port Montain entre 1990 et 2000, conduisant à la gravière telle qu'on la connaît aujourd'hui. La Réserve Naturelle de la Bassée a été créée en 2002 au cœur de la zone humide d'intérêt national qu'est la plaine alluviale de la Bassée. Comme toutes les gravières de la Bassée, la gravière de la Cocharde a été creusée dans les alluvions quaternaires superficielles, aquifère à forte perméabilité. On ne sait pas à l'heure actuelle si le fond de la gravière a atteint ni s'il est connecté avec l'aquifère sous-jacent de la craie. Le Tableau 3.1 récapitule les caractéristiques de la gravière.

Tableau 3.1 – Caractéristiques de la gravière de la Cocharde. Les profondeurs ont été mesurées par échosondeur.

Paramètre	Valeur
Prof. moyenne	4.3 m
Prof. maximale	6.5 m
Surface	14.2 ha
Volume	$6.1 \cdot 10^5 \text{ m}^3$
Age	20 ans

Instrumentation Entre août 2017 et septembre 2018, la hauteur d'eau, la conductivité électrique, la température ainsi que la concentration en oxygène dissous ont été suivis en continu (pas de temps 30 min) en surface de la gravière, grâce à une sonde multi-paramètres (OTT Hydrolab) ancrée à 1 m de profondeur sous une bouée. La sonde multi-paramètres était nettoyée et recalibrée toutes les 6 semaines, et les données récupérées. La calibration pour la mesure de l'oxygène dissous (optode) était réalisée sur l'air saturé en eau. Des campagnes d'échantillonnage ont été réalisées toutes les 6 semaines, pour les ions majeurs, les isotopes stables de l'eau, le méthane dissous et les MES le long de la colonne d'eau ainsi que pour les mesures directes de flux de CO_2 et CH_4 en surface.

En décembre 2017, une station météo (de marque Hobo) a été installée sur une plateforme flottante à proximité du point de mesure de l'oxygène, permettant une mesure locale de la vitesse du vent, nécessaire au calcul de la constante de réaération de l'oxygène et donc du métabolisme.

Dynamique de l'oxygène dissous en sub-surface La variabilité de la concentration en oxygène dissous dans la gravière de la Cocharde, depuis l'échelle journalière jusqu'à l'échelle saisonnière, est présentée sur la Figure 3.3, et permet une première identification du fonctionnement métabolique de la gravière. La dynamique de la saturation en oxygène (en rouge sur la Figure 3.3) traduit celle de la température de la surface de la gravière, avec une évolution saisonnière attendue.

La variation de hauteur d'eau dans la gravière (en bleu sur la Figure 3.3) montre un marnage de 1 m entre le niveau maximal en hiver (6 m en février-mars 2018) et le niveau minimal en fin d'été (5 m en août - septembre 2017 et 2018). Fin janvier 2018, une augmentation brutale de 1 m d'eau est liée à la crue de la Seine, et s'atténue en un mois environ. L'évolution de la hauteur d'eau dans la gravière, couplée aux mesures des précipitations et au calcul de l'évaporation, a permis d'établir le bilan hydrique de la gravière. Pour la période de suivi du 19/12/2017 au 06/09/2018, le bilan est de 702 mm/an de précipitation et 1122 mm/an d'évaporation, soit un déficit net de 420 mm/an. Le niveau de la gravière restant stable à l'échelle pluriannuelle, il doit exister un apport net d'eau souterraine ramené à la surface du plan d'eau de 420 mm/an (soit $59.7 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$, environ 10% du

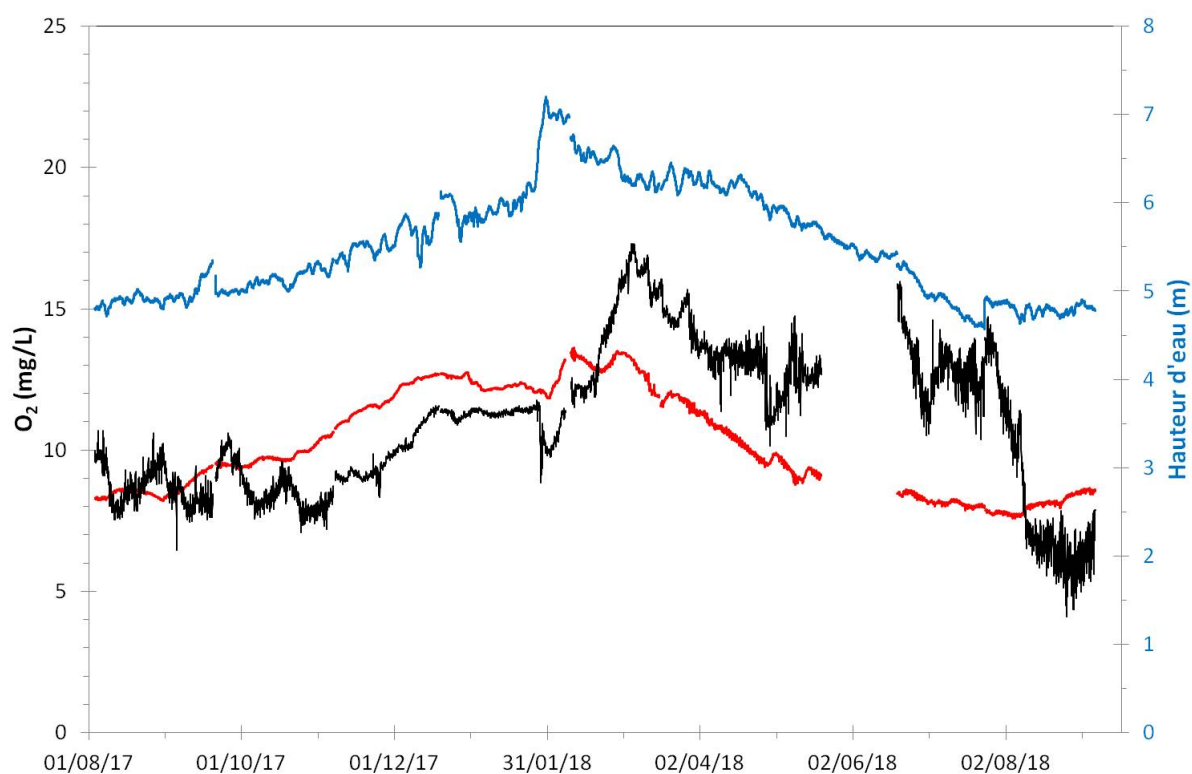


Figure 3.3 – Évolution temporelle de la teneur en oxygène dissous mesurée dans la gravière de la Cocharde, à 1 m de profondeur (en noir) et à saturation (en rouge). En bleu, évolution de la hauteur d'eau au niveau du point de mesure.

volume de la gravière). Au-delà de cette approche en régime stationnaire, le suivi continu de la conductivité électrique et des ions majeurs (HCO_3^- et Ca^{2+} en particulier, données non montrées ici) permet d'identifier des apports d'eau souterraine en automne - hiver, mais en revanche un écoulement inversé (de la gravière vers la nappe) au printemps - été.

L'évolution de l'oxygène dissous (en noir sur la Figure 3.3) présente une cyclicité diurne, avec une amplitude qui reste limitée (0.5 mg L^{-1} au printemps, jusqu'à 2 mg L^{-1} en été et automne), voire quasiment absente en hiver, traduisant l'intensité variable de l'activité métabolique. La persistance d'écarts à la saturation indique une réaération modérée par rapport à l'intensité du métabolisme.

L'évolution saisonnière de l'oxygène dissous est significative, avec des concentrations plus faibles (inférieures à 10 mg L^{-1}) et une sous-saturation en automne, qui persiste en hiver avec une faible augmentation de concentration, puis une augmentation importante de la concentration (entre 12 et 15 mg L^{-1}) et un passage en sursaturation entre février et juillet 2018. Cette évolution traduit la prédominance de la respiration hétérotrophe en automne et en hiver, et la présence d'une activité photosynthétique importante dès la fin de l'hiver et jusqu'à la fin de l'été.

Une baisse transitoire de la concentration en oxygène est observée au moment de la crue de la Seine, probablement à relier avec la minéralisation d'un apport important de matière organique. En l'absence de comparaison avec une autre année hydrologique sans crue, il est difficile de savoir si l'augmentation de la concentration en oxygène en février 2018 est due à un apport de nutriments par la crue, ou constitue le fonctionnement normal de la gravière.

Des profils verticaux de température et de concentration en oxygène dissous ont été réalisés à chaque campagne d'échantillonnage et sont présentés en Figure 3.4. Une stratification thermique et chimique peut être identifiée en mai et juin 2018, avec une couche d'eau plus froide et très oxygénée entre 4 et 6 m de profondeur environ, plus ou moins isolée de la surface. La très forte sur-saturation en oxygène mesurée en profondeur en juin 2018 peut être expliquée par la présence d'un herbier au fond de la gravière, où la lumière reste présente grâce à une faible profondeur et une faible turbidité (données de turbidité et de PAR non montrées ici). La présence d'une couche anoxique juste au dessus des sédiments est identifiée sur certains profils, et est probablement présente toute l'année, mais elle est difficile à observer en raison de son épaisseur limitée.

Dynamique du métabolisme Le métabolisme journalier a été calculé pour la gravière de la Cocharde par la méthode des courbes journalières en O_2 dissous, à partir des données de la Figure 3.3 et du package R LakeMetabolyszer (Winslow et al., 2016). L'équation de Cole and Caraco (1998) a été utilisée pour le calcul de la constante de dégazage de l'oxygène. La profondeur de la couche mélangée, également nécessaire pour l'algorithme de calcul du métabolisme, est supposée égale à 5 m, la profondeur moyenne de la gravière au point de mesure (la stratification verticale estivale n'est pas prise en compte). La Figure 3.5 présente les valeurs journalières de respiration, production primaire et production nette.

Au premier ordre, on observe une baisse de l'intensité du métabolisme en hiver par rapport

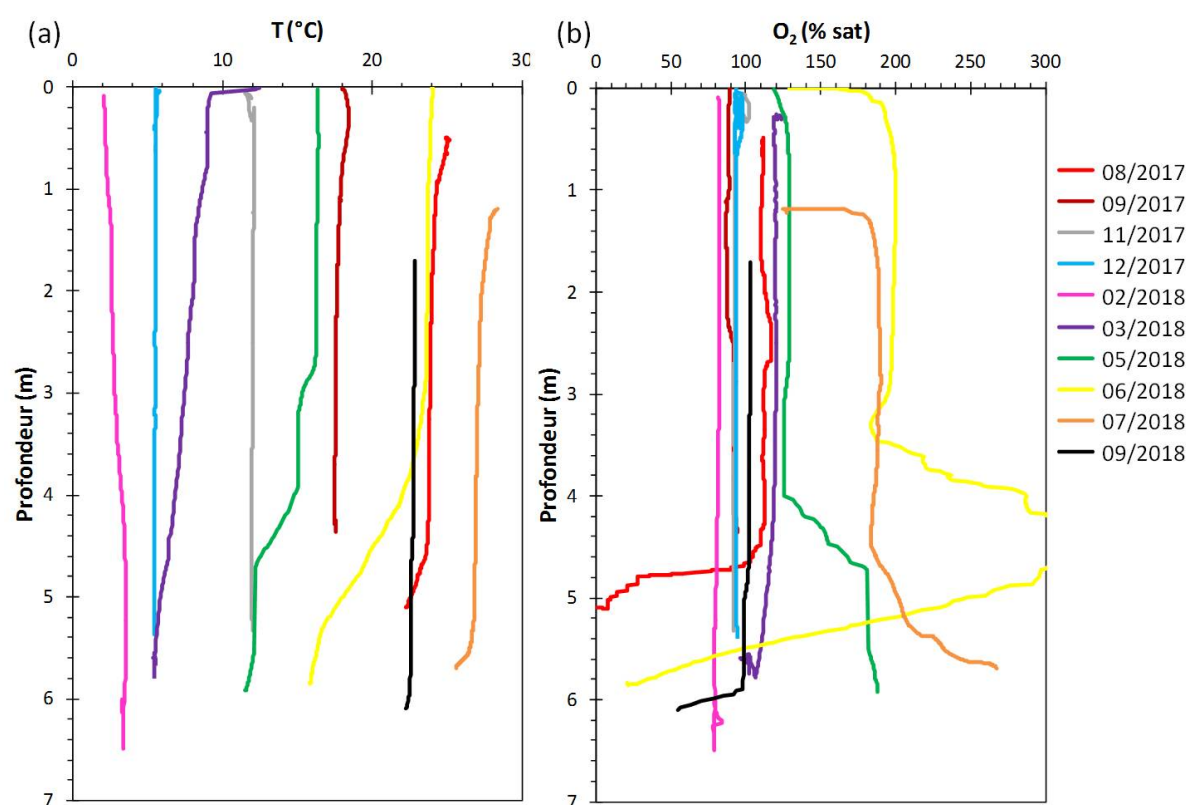


Figure 3.4 – Profils verticaux de température (a) et de saturation en oxygène (b) dans la gravière de la Cocharde entre août 2017 et septembre 2018.

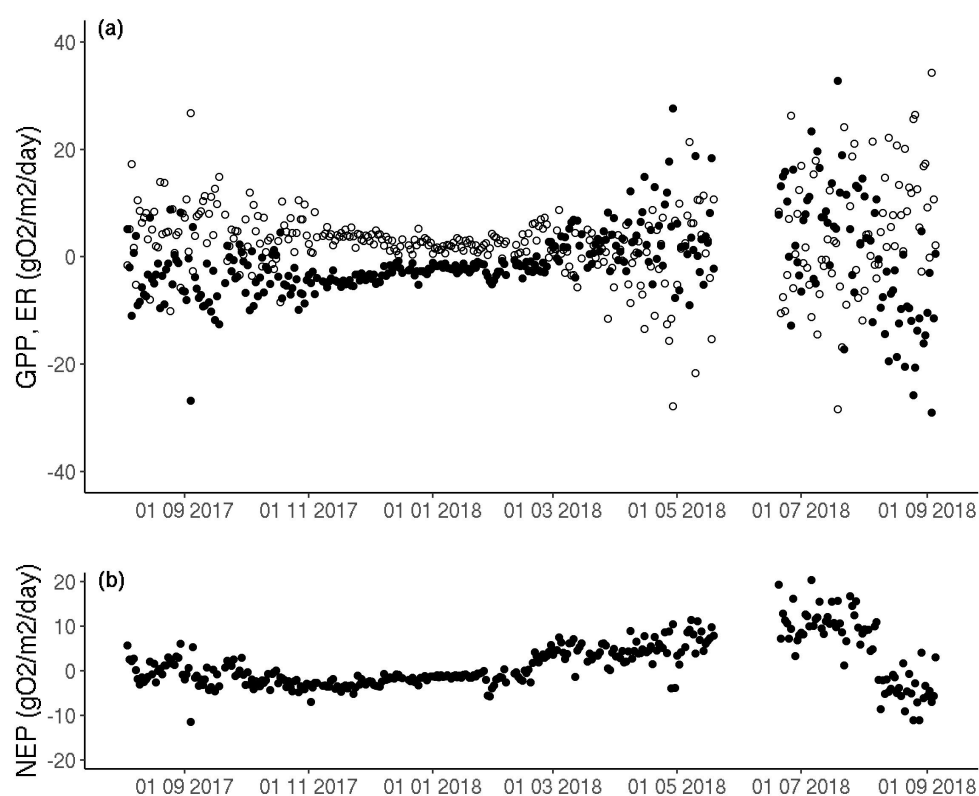


Figure 3.5 – Métabolisme calculé pour la gravière de la Cocharde à partir des données de suivi d’oxygène dissous : (a) production primaire nette (ronds vides) et respiration (ronds pleins), (b) production nette de l’écosystème.

au reste de l'année. Les valeurs journalières présentent une forte variabilité, mais également de fortes incertitudes (en particulier avec des valeurs de signe aberrant pour ER et GPP). Ces résultats préliminaires devront être repris pour validation.

Les valeurs moyennes mensuelles de la NEP sont plus robustes et confortent les tendances identifiées à partir de l'oxygène. Entre septembre 2017 et janvier 2018, les valeurs moyennes de NEP sont négatives, entre -1 à -4 gO₂ m⁻² jour⁻¹, traduisant un métabolisme net hétérotrophe. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de flux de CO₂, qui montrent une émission par la gravière pendant cette période. Puis de février à juillet 2018, les valeurs moyennes mensuelles de NEP deviennent positives, et croissent pour atteindre 10 gO₂ m⁻² day⁻¹ en juillet, traduisant un métabolisme net autotrophe, et une activité photosynthétique importante. Les valeurs de respiration et de production primaire présentent cependant de fortes incertitudes sur cette période et devront donc être revues pour validation. Les flux de CO₂ mesurés en surface diminuent et s'inversent pendant cette période, avec un pompage net à partir de juillet. Un flux d'émission de CO₂ a cependant été mesuré en mai 2018, qui pourrait être un effet de la crue qui a apporté de la matière organique (et des nutriments).

Perspectives Les calculs de métabolisme présentés ici sont préliminaires et doivent encore être validés. Ils devront ensuite être intégrés aux autres données de suivi géochimique pour construire un modèle quantitatif des flux d'eau et de matière dans la gravière, qui pourra faire l'objet d'une publication.

Le rôle du sédiment et du métabolisme benthique devront être précisés. Une émission de méthane a été mesurée toute l'année en surface de la gravière, traduisant la présence de méthanogenèse, probablement dans le sédiment anoxique.

Le suivi continu de l'oxygène dissous dans la gravière de la Cocharde gagnerait à être poursuivi en étant intégré, avec la conductivité électrique, dans le réseau de mesure en continu des hauteurs d'eau et température déployé et maintenu sur la Bassée dans le cadre du PIREN-Seine.

Plus largement, il s'agit maintenant d'identifier l'hétérogénéité spatiale entre les gravières de la Bassée, comme cela avait été fait par Schanen (1998). On en dénombre en effet plusieurs centaines avec une variabilité dans leurs âges, dimensions et distance à la Seine. Le post-doctorat de David Eschbach (automne 2020) s'attache ainsi à réaliser une typologie des gravières, et à identifier de nouveaux sites de suivi. Un suivi de type snapshot a été proposé pour identifier une possible hétérogénéité du fonctionnement (hydrique / biogéochimique) d'un plus grand nombre de gravières.

3.3 Les lacs expérimentaux de la plateforme PLANAQUA

Présentation du dispositif et des données disponibles La plateforme aquatique de l'Equipex PLANAQUA (PLAteforme expérimentale NAtionale en écologie AQUAtique)



Figure 3.6 – Photographie aérienne de la plateforme expérimentale PLANAQUA. Les points rouges (P+, enrichissement en nutriments N et P) et bleus (B+, présence de carpes) indiquent les traitements appliqués. Les manches à air et les soleils indiquent respectivement les emplacements des anémomètres et pyranomètres (capteur de rayonnement solaire et PAR).

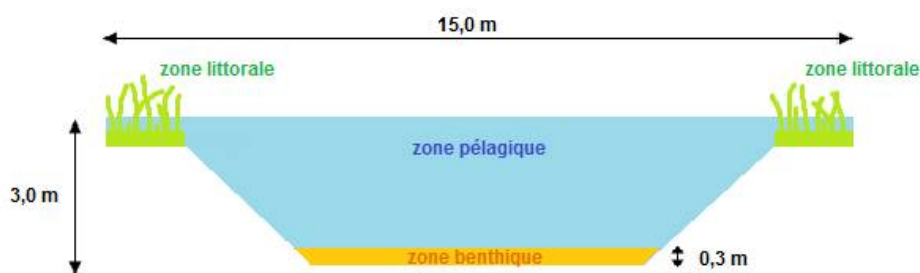


Figure 3.7 – Schéma en coupe des lacs expérimentaux de la plateforme PLANAQUA. Le fond des lacs est étanche, et la zone benthique constituée d'un apport initial de sable. Les zones littorales sont délimitées par des rebords, qui peuvent être émergés en période estivale quand le niveau d'eau baisse.

est située sur le site du CEREEP Ecotron-Ile de France, à Saint Pierre les Nemours. Elle comprend en particulier un ensemble de 16 lacs artificiels de 750 m³, fortement instrumentés, qui constituent des modèles expérimentaux novateurs pour étudier le fonctionnement des écosystèmes lacustres. Ces lacs artificiels, identiques, sont disposés en 4 rangées de 4, et sont complétés par un lac de stockage en amont et un lac de drainage en aval, comme montré en Figure 3.6. Les lacs mesurent chacun 15 m de large et 30 m de long, avec une profondeur homogène de 3 m. Leur conception intègre sur chaque bord une zone littorale peu profonde avec un substrat de terre végétale riche en macrophytes, au fond (étanche) une zone benthique sableuse de 30 cm d'épaisseur, et une zone pélagique de 2.7 m de profondeur, comme représenté en Figure 3.7. Cette géométrie simple permet une bonne reproductibilité, tout en rapprochant le dispositif d'un lac naturel.

Les lacs ont été initialement remplis par de l'eau "du robinet" en 2016, et sont depuis soumis aux aléas météorologiques, avec des apports par les précipitations et des pertes par évaporation. En cas de variation trop importante du niveau d'eau dans les lacs, une régulation est parfois nécessaire, et est permise par un système de canaux qui relie tous les lacs de chaque rangée entre eux ainsi qu'avec le lac de drainage.

Chaque lac est équipé d'un dispositif automatique de mesure des paramètres physico-chimiques (incluant oxygène, température, pH, chlorophylle a, rayonnement PAR) à 8 profondeurs dans la colonne d'eau. Le pas de temps de mesure pour chaque profondeur est de 2 h (12 mesures par jour). Ce suivi est disponible depuis juin 2016 et est toujours en cours. Une première étape de pré-traitement des données a été en partie réalisée par l'équipe du CEREEP-Ecotron et par les étudiants qui ont travaillé sur les données, mais doit encore être améliorée et consolidée. Les différents capteurs sont nettoyés régulièrement et calibrés une fois par an. J'ai utilisé les données brutes d'oxygène dissous, réputées relativement stables en absence de biofouling. Une vérification par comparaison avec les mesures ponctuelles mensuelles doit rapidement être réalisée pour conforter cette hypothèse.

La plateforme est également équipée de plusieurs stations météorologiques, identifiés sur

la Figure 3.6.

Des campagnes mensuelles sont réalisées par l'équipe du CEREEP-Ecotron pour échantillonner la colonne d'eau pour la mesure des nutriments (phosphore, nitrates, nitrites, ammonium), mesurer les paramètres physico-chimiques dans la colonne d'eau (incluant concentration en oxygène dissous), et mesurer la fluorescence (sonde BBE) pour la détermination de la chlorophylle a et de 4 espèces de phytoplancton (algues vertes, algues bleues, cryptophycées et diatomées).

Depuis avril 2019, des capteurs de concentration en oxygène dissous (HOBO U26-001) ont été ajoutés en surface de chacun des 16 lacs pour une mesure avec une plus haute fréquence (10 min). J'ai participé à la réflexion ayant abouti à l'installation de ces capteurs en complément du suivi aux différentes profondeurs. Je participe également aux récoltes des données, nettoyage et calibration des 16 capteurs tous les 3 mois. Là encore, une première étape de traitement des données brutes est nécessaire pour éliminer les données non significatives (sondes hors de l'eau) et calibrer les données brutes. À terme, ce sont ces données pré-traitées qui devront être mises à disposition des chercheurs par la plateforme expérimentale.

Traitements et régulations bottom-up et top-down Les lacs font l'objet de deux traitements croisés qui visent à identifier les régulations par les nutriments (bottom-up) et les poissons de sommet de chaîne (top-down) sur leur fonctionnement.

L'eau utilisée initialement pour remplir les lacs était riche en azote (environ 5 mgN L^{-1} sous forme NO_3^-) mais pauvre en phosphore ($2\text{-}5 \text{ }\mu\text{gP L}^{-1}$ sous forme PO_4^{3-}). Cette composition initiale, avec un rapport N/P d'environ 100, implique une forte limitation par le phosphore (Guildford and Hecky, 2000). Le premier traitement réalisé dans les lacs consiste à amender en phosphore la moitié des lacs (qu'on nomme ici P+). Des ajouts de phosphate de potassium (KH_2PO_4) ont ainsi été réalisés pendant l'été 2015 puis l'été 2016, afin d'obtenir une concentration de $200 \text{ }\mu\text{g P L}^{-1}$, soit N/P environ 25. L'autre moitié (P-) a conservé le déficit de phosphore initial. En 2017, il n'y a pas eu d'enrichissement par crainte de provoquer un basculement irréversible des écosystèmes expérimentaux. Les enrichissements en phosphore ont repris en 2018, 2019 et 2020.

Le second traitement a consisté à réguler les populations de poissons dans la moitié des lacs. En 2017, la première introduction de poissons, similaire dans tous les lacs, comprenait des communautés typiques des plans d'eau de plaine, avec en particulier des perches (percidés) et des gardons (cyprinidés). Après une première tentative de traitement par introduction de brochets en 2017 qui n'a pas abouti, le traitement a consisté en 2018 (et 2019) à retirer les percidés dans la moitié des lacs (B-).

Le plan expérimental des deux traitements croisés donne ainsi lieu à 4 groupes (P-B-, P+B-, P-B+, P-B+), de 4 réplicats, répartis de façon à obtenir un réplicat pour chaque groupe sur chaque rangée (cf Figure 3.6).

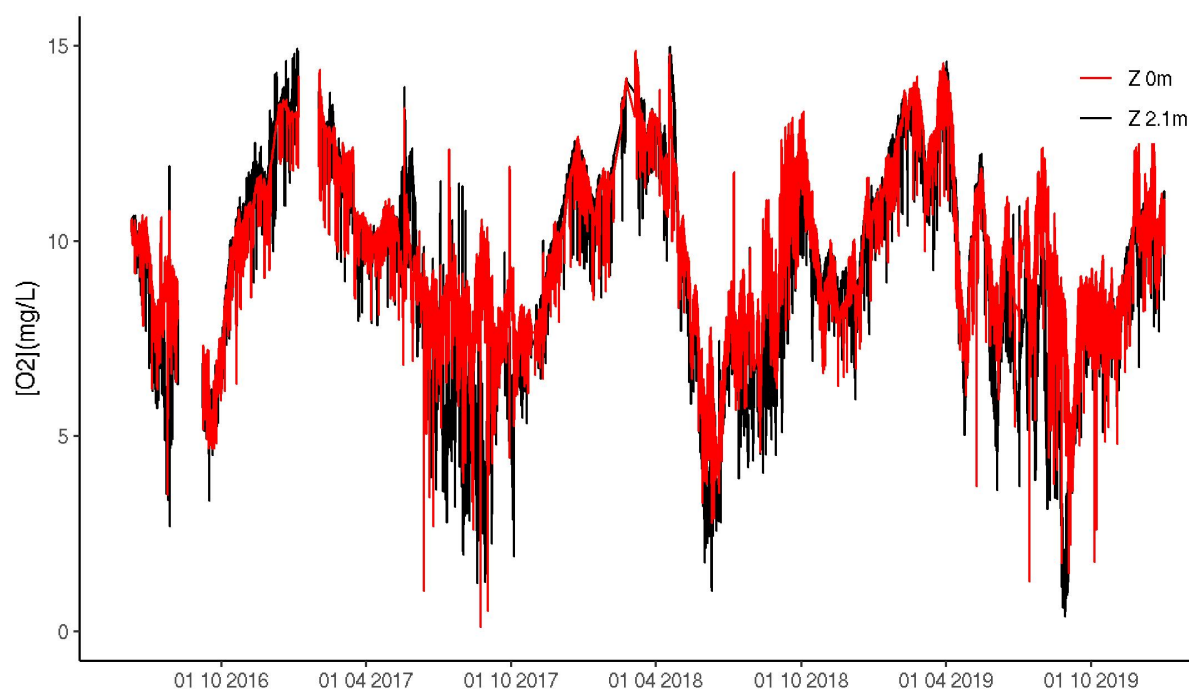


Figure 3.8 – Dynamique de la teneur en oxygène dissous mesurée depuis 2016 en surface (en rouge) et au fond (en noir) du lac 2.

Dynamique de la température et de l'oxygène dans les lacs L'important jeu de données généré par le suivi de la température et de l'oxygène dissous dans les 16 lacs constitue un outil pédagogique que j'ai pu utiliser dans un enseignement de projet informatique en première année du cycle ingénieur de MINES ParisTech. L'analyse de cet important jeu de données doit être complétée, d'abord avec une validation systématique avant le calcul du métabolisme, puis par des analyses statistiques pour identifier la variabilité temporelle aux échelles saisonnière et inter-annuelle, ainsi que la variabilité entre les réplicats et entre les traitements.

A titre d'exemple, j'ai choisi de présenter ici les données de suivi pour le lac 2, qui n'a pas reçu d'apport de nutriments et dans lequel il n'y a plus de perches (P-B-). La Figure 3.8 présente la dynamique temporelle de l'oxygène dissous en surface et au fond du lac, pendant toute la période de suivi disponible. La variabilité saisonnière est nette et contrôlée par la température, avec des concentrations en oxygène plus élevées (jusqu'à 14 mg L^{-1}) en hiver, et plus faibles (jusqu'à 5 mg L^{-1}) en été. Une variabilité à l'échelle diurne est également présente, avec une amplitude de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \text{ mg L}^{-1}$, un peu plus importante en été qu'en hiver. Pour le lac 2, la concentration en oxygène au fond du lac est très proche de celle en surface en hiver, et un peu plus faible en été.

Les Figures 3.9 et 3.10 permettent de visualiser la totalité de l'information disponible sur toute la hauteur de la colonne d'eau, pour la température et pour l'oxygène. La va-

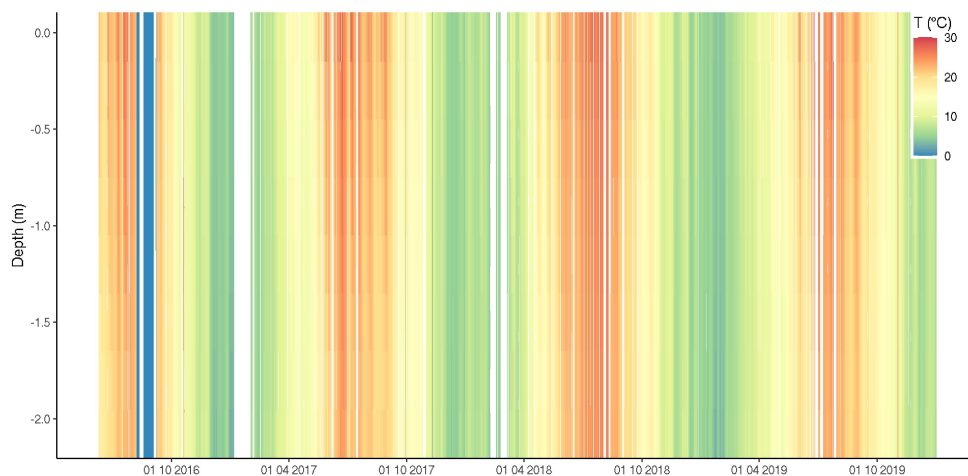


Figure 3.9 – Évolution temporelle de la température dans le lac 2 (P-B-) entre 2016 et 2019.

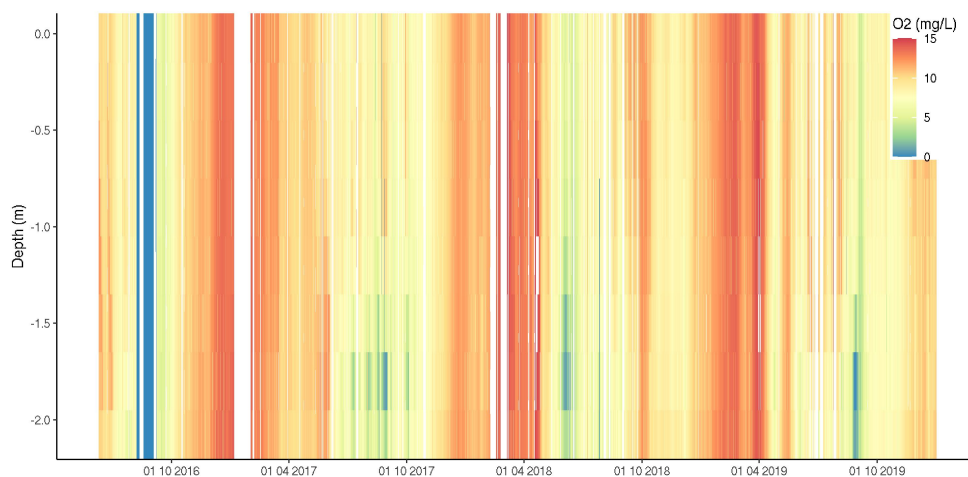


Figure 3.10 – Évolution temporelle de la concentration en oxygène dissous dans le lac 2 (P-B-) entre 2016 et 2019.

riabilité saisonnière est bien visible. Comme identifié en Figure 3.8, la colonne d'eau est globalement homogène verticalement. Une stratification verticale peut être identifiée pour l'oxygène pendant l'été, avec des teneurs légèrement plus faibles au fond du lac. Le calcul du métabolisme pour une colonne d'eau homogène de 3 m apparaît donc justifié. Le lac 4 présente quant à lui une faible stratification thermique associée à une anoxie au dessus du sédiment, pendant les périodes estivales.

Les données du suivi à haute fréquence en surface sont présentées en Figure 3.11 pour les lacs sans perches, et en Figure 3.12 pour les lacs avec perches. La comparaison systématique avec les données de surface du suivi à moins haute fréquence ainsi qu'aux campagnes mensuelles a été initiée mais doit être finalisée.

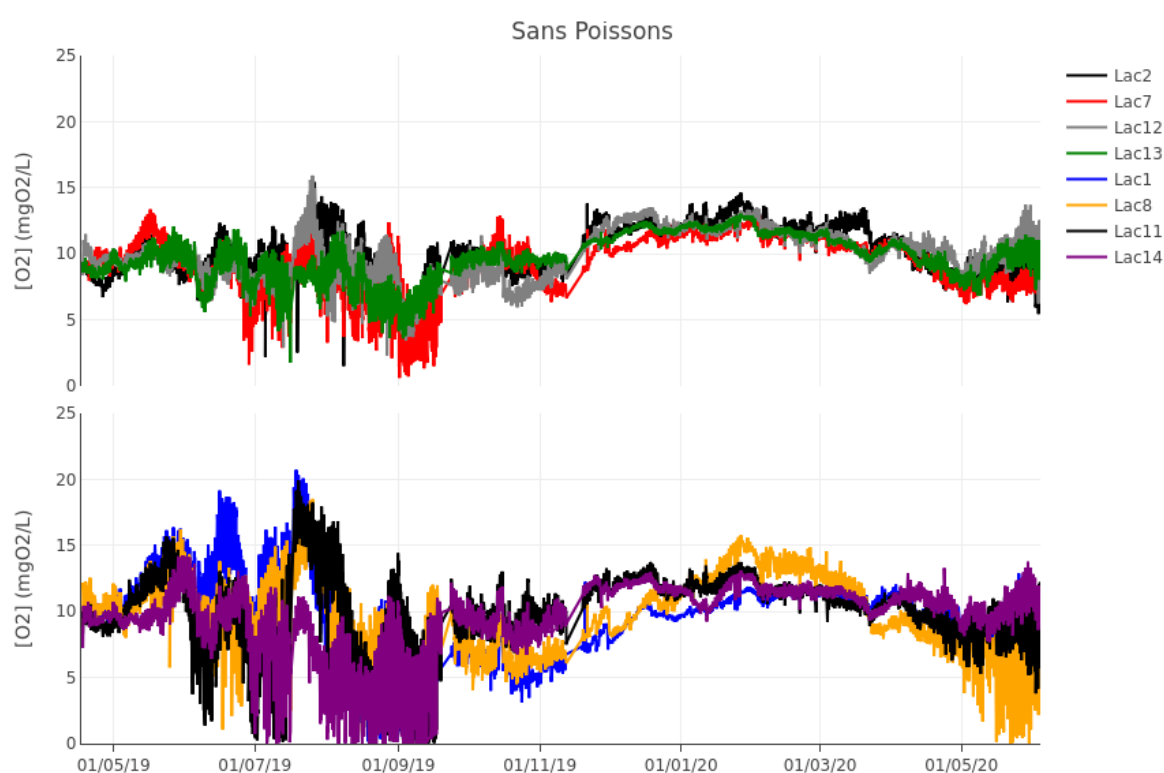


Figure 3.11 – Dynamique de la concentration en oxygène dissous mesurée à haute fréquence en surface des lacs depuis 2019, pour les répliquats des lacs sans perches, en haut sans (P- B-), et en bas avec enrichissement en nutriments N et P (P+ B-).

Comme observé en Figure 3.8, la variabilité à l'échelle journalière est présente avec une amplitude plus faible (environ 1-2 mg L⁻¹) en hiver, et plus forte (environ 5 et jusqu'à 10 mg L⁻¹) en été. La variabilité saisonnière est également présente mais moins nette en raison de la forte variabilité observée pendant le printemps et l'été 2019.

Au sein de chaque groupe, on peut observer une variabilité entre les répliquats mais qui reste limitée. Des tests statistiques devront être utilisés pour quantifier si cette variabilité est

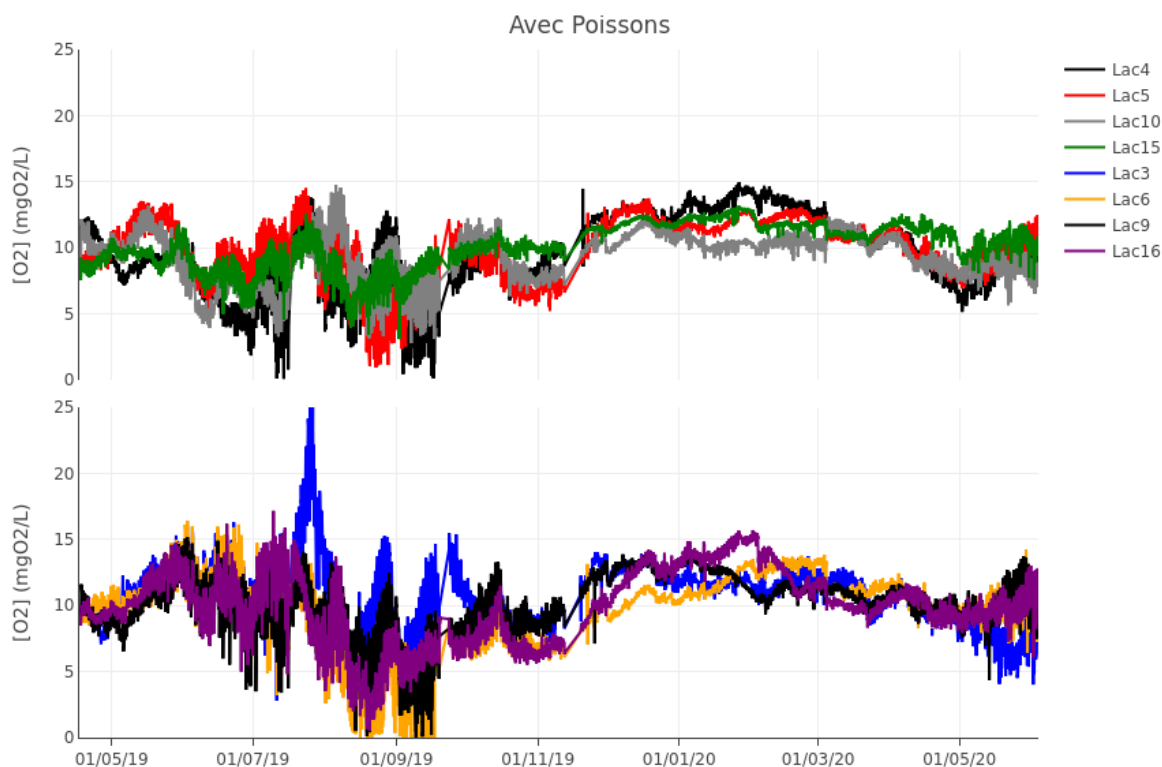


Figure 3.12 – Dynamique de la concentration en oxygène dissous mesurée à haute fréquence en surface des lacs depuis 2019, pour les répliquats des lacs contenant des perches, en haut sans (P- B+), et en bas avec enrichissement en nutriments N et P (P+ B+).

significative par rapport à la variabilité entre les traitements.

Pour les lacs sans perches (Figure 3.11), deux effets de l'enrichissement en nutriments peuvent être identifiés pendant les périodes d'été : une augmentation de l'amplitude de variation diurne, et une augmentation de la variabilité entre les répliquats. La concentration en oxygène en surface des lacs enrichis en nutriments devient ainsi très basse voire proche de l'anoxie en août et septembre 2019, alors qu'elle reste, en moyenne, autour de 3-5 mg L⁻¹ dans les lacs non enrichis. Ces effets sont également visibles pour les lacs avec perches (Figure 3.12). Les effets de la présence de perches sont moins clairs, une réduction de l'effet de l'enrichissement en nutriments pourrait être présente.

Les grandes tendances identifiées ici pour l'oxygène entre les 4 groupes de lacs devront être validées, par exemple en utilisant des outils de traitement du signal ou de machine learning. Des contacts ont pour cela été pris avec des collègues de MINES ParisTech.

Résultats préliminaires du métabolisme Des calculs de métabolisme à partir des données au pas de temps de 2 h ont été réalisés à l'occasion de deux stages (L3 puis M2). Le pas de temps de 2 h s'est cependant révélé trop long pour assurer la robustesse du calcul de métabolisme. Ces résultats doivent être validés en étudiant l'impact du pas de temps de mesure sur le calcul de métabolisme.

Je présente ici les résultats préliminaires du calcul du métabolisme avec le package R LakeMetabolizer à partir des données haute fréquence (10 min) de suivi en oxygène acquises depuis 2019. La colonne d'eau est supposée homogène et de hauteur constante égale à 3 m. Le coefficient de réaération est supposé constant et égal à $k_{600} = 2 \text{ m jour}^{-1}$. La vitesse du vent sera à court terme prise en compte dans le calcul, les données étant disponibles.

La Figure 3.13 présente les valeurs moyennes mensuelles du métabolisme journalier pour le lac 2. Le métabolisme présente une variabilité saisonnière, les intensités absolues de GPP et ER sont plus élevées en été (juin à août) avec des valeurs absolues maximales entre 15 et 20 $\text{mgO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$, et plus faibles en hiver avec des valeurs absolues inférieures à 5 $\text{mgO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$. En été, le lac 2 présente un fonctionnement net autotrophe avec une NEP positive (entre 5 et 10 $\text{mgO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$), qui change en fin d'été pour devenir hétérotrophe en septembre 2019, lorsque les concentrations minimales sont observées. Entre l'automne et le printemps, le fonctionnement net est hétérotrophe, mais avec des intensités faibles pour GPP, ER et NEP (entre 0 et -3 $\text{mgO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$)

Le calcul de métabolisme a été réalisé pour les 16 lacs. Les valeurs moyennes pour toute la période de suivi (avril 2019 - juin 2020) et pour les 4 réplicats de chaque groupe sont présentées en Figure 3.14. Au premier ordre, la variation saisonnière de l'intensité de la production primaire et de la respiration est semblable pour tous les lacs. En termes de bilan net, les résultats obtenus pour le lac 2 sont généralisables, même si les tendances sont plus variables quand on considère la totalité des lacs : fonctionnement autotrophe en été 2019, puis passage entre août et septembre 2019 à un fonctionnement hétérotrophe avec une intensité qui devient faible en hiver 2019. Les différences entre traitements n'apparaissent pas de manière significative. Une augmentation de l'intensité de GPP et ER dans les lacs sans perches (B-) par rapport à ceux avec perches (B+) semble présente entre juin et septembre 2019. Une légère augmentation de la NEP dans les lacs enrichis en nutriments pourrait également être identifiée sur la Figure 3.14.

Là encore, ces résultats devront être complétés par une analyse plus poussée avec des outils statistiques, en particulier en incluant la variabilité inter-lacs dans les moyennes mensuelles.

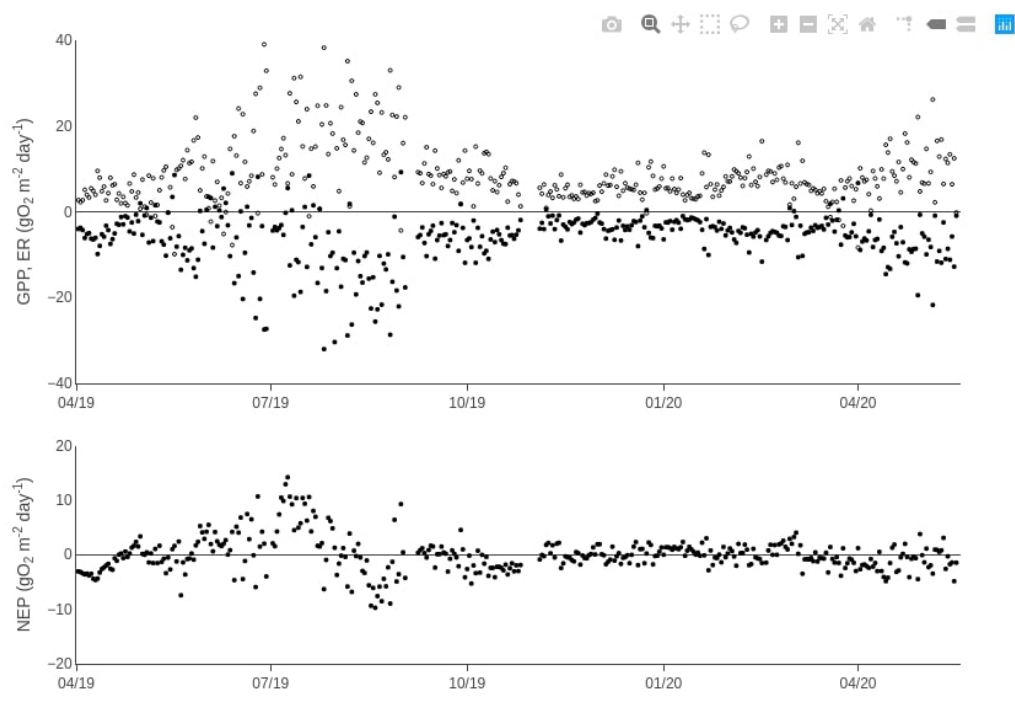


Figure 3.13 – Valeurs du métabolisme journalier pour le lac 2 : en haut, production primaire (GPP en blanc) et respiration (ER en noir), en bas production nette (NEP).

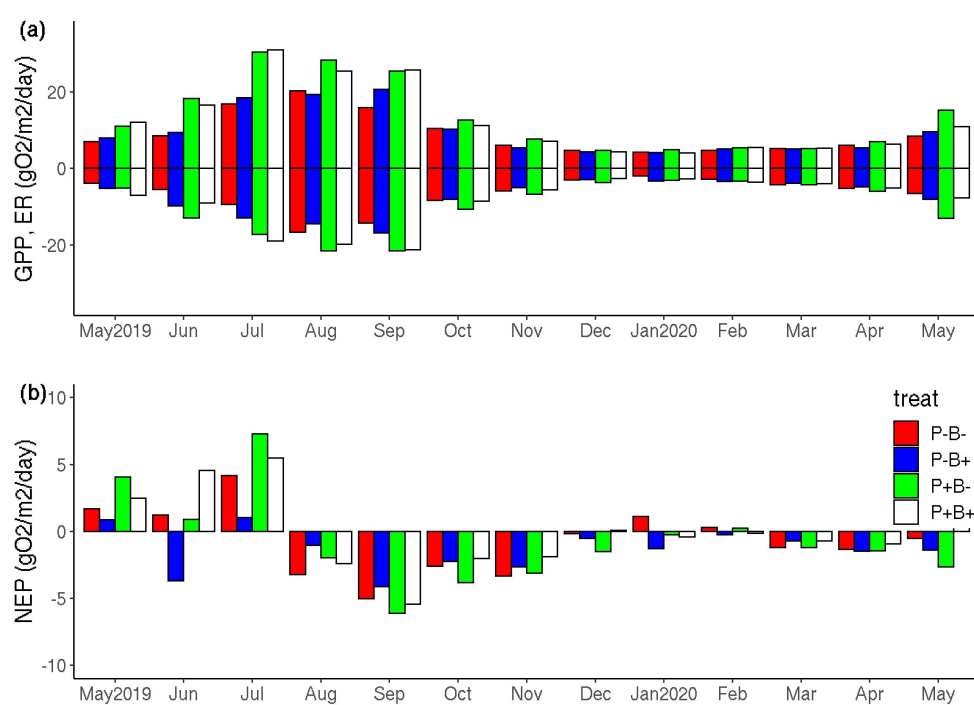


Figure 3.14 – Valeurs moyennes mensuelles du métabolisme journalier pour chacun des 4 traitements entre mai 2019 et mai 2020. Les moyennes des 4 réplicats par traitement sont représentées (P-B- en rouge, P-B+ en bleu, P+B- en vert, P+B+ en blanc), et calculées à partir des données haute fréquence d'oxygène dissous en surface. (a) GPP et ER, (b) NEP.

3.4 Évolution spatiale et temporelle du métabolisme de la Seine

Comme indiqué en introduction, le calcul de métabolisme développé jusqu'ici pour des lacs peut être appliqué à un suivi en rivière. Le métabolisme de la Seine avait ainsi été calculé à partir des données de suivi continu d'oxygène dissous à la station de Bougival, en aval de Paris, pour l'année 2011 (Escoffier et al., 2018). A l'échelle annuelle, la Seine présentait un fonctionnement net hétérotrophe avec une NEP de $-0.6 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$. A l'échelle journalière et saisonnière, des périodes de fonctionnement autotrophe étaient également identifiées, en lien avec des blooms phytoplanctoniques, entre la fin de l'hiver et l'été. Ces travaux avaient noté l'importance de la qualité des données d'oxygène pour permettre une estimation robuste du métabolisme, ainsi que les incertitudes liées au coefficient de réaération, et en particulier de l'impact de la navigation sur la réaération.

Dans le cadre des 30 ans du PIREN-Seine, j'ai pu contribuer à la mise en perspective du fonctionnement métabolique de la Seine, avec l'apport du suivi haute fréquence (Garnier et al., 2019). Les données de suivi d'oxygène dissous au pas de temps 1h pour 4 stations en Seine (Suresnes, Bougival, Andrésy et Méricourt, d'amont en aval) ont été fournies par le SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne). L'objectif (et le temps disponible) n'étant pas une étude approfondie du métabolisme ni l'interprétation de la totalité des données disponibles, il a été choisi de calculer le métabolisme pour les périodes 2002-2004 et 2015-2017.

Dynamique temporelle du métabolisme de la Seine La Figure 3.15 présente les données de concentration en oxygène dissous pour la station de Bougival, en aval de Paris, pour les deux périodes retenues. La dynamique de l'oxygène dissous présente un cycle saisonnier, avec des concentrations en oxygène faibles et une sous-saturation en été. Cette dynamique saisonnière est en grande partie contrôlée par la dépendance de la saturation en oxygène (mais aussi de l'activité métabolique) à la température. Les concentrations minimales atteintes en 2002-2004 sont autour de 2 mg L^{-1} , correspond à un état médiocre selon la DCE. Mais la situation s'est améliorée depuis, avec des concentrations minimales supérieures à 4 mg L^{-1} pour la période 2015-2017.

Le métabolisme journalier a été calculé à l'aide du package LakeMetabolizer, en faisant l'hypothèse d'un coefficient de réaération constant $k_{600} = 2 \text{ m jour}^{-1}$. Ni la vitesse du vent ni la navigation n'ont été prises en compte dans cette étude, en partie par manque de temps, mais également car quelques tests de sensibilité ont montré un très faible impact de la modulation du coefficient de réaération par le vent. Cependant, les travaux récents de Wang et al. (2018) sur la Seine, d'analyse de sensibilité aux paramètres pour le code C-RIVE, ont montré que le coefficient de réaération (ainsi que la composante liée à la navigation) est un des paramètres influents en période de hautes eaux. La profondeur de la couche mélangée (hauteur totale d'eau dans la Seine) a également été supposée constante en première approximation, égale à 5 m.

Les résultats du métabolisme journalier pour la station de Bougival sont illustrés en Figure

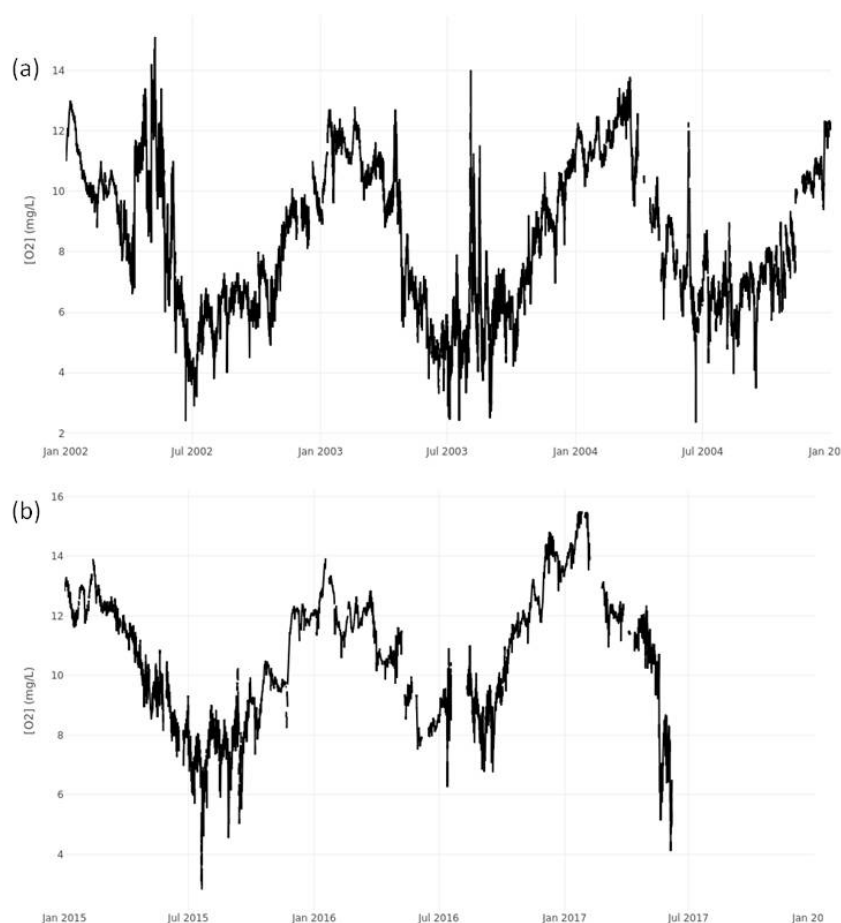


Figure 3.15 – Dynamique de la concentration en oxygène dissous dans la Seine à la station Bougival (a) en 2002-2004, (b) en 2015-2017 (données du SIAAP, d'après Garnier et al. (2019)).

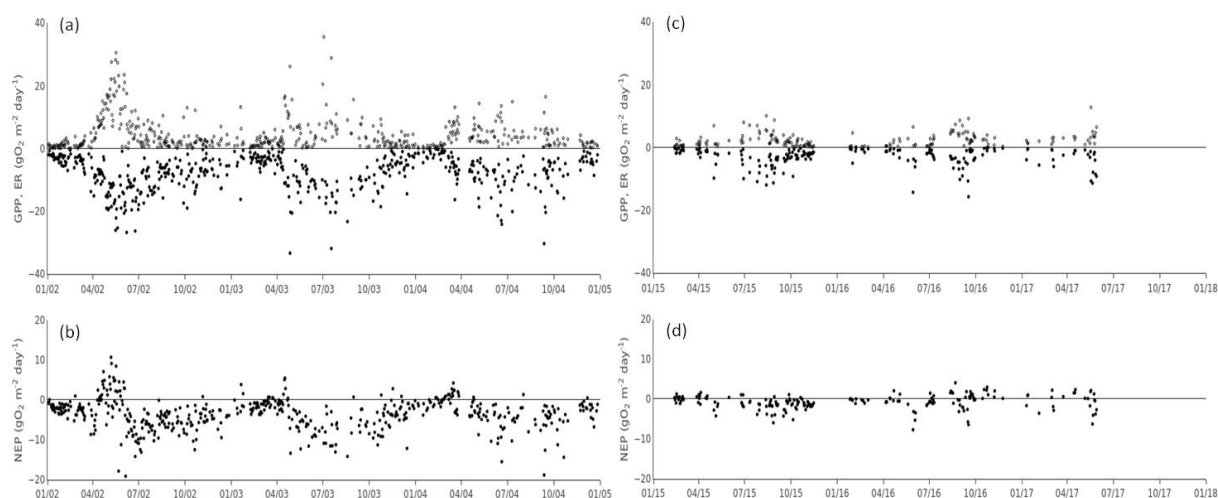


Figure 3.16 – Métabolisme journalier calculé pour la Seine à la station Bougival en 2002-2004 (a) et (b), et en 2015-2017 (c) et (d). D’après [Garnier et al. \(2019\)](#).

3.16. Des périodes sans valeur peuvent être observées (en particulier en 2017 en raison d’un problème de capteur sur la station de Bougival), et de nombreux jours sont également manquants, sans que cela ne soit visible sur la Figure 3.16. Malgré la qualité du suivi réalisé par le SIAAP et le bon taux de couverture des données, le calcul de métabolisme avec l’outil R LakeMetabolizer est en effet très sensible à la présence de trous dans les données d’oxygène. Comme observé précédemment avec les données de la gravière de la Cocharde, des valeurs aberrantes de métabolisme peuvent être obtenues avec cette méthode, en particulier si les données d’oxygène sont bruitées.

Les valeurs journalières de respiration et de production primaire sont comprises entre 1 et 30 $\text{gO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ (Figure 3.16), en accord avec les estimations obtenues pour 2011 par [Escoffier et al. \(2018\)](#). L’intensité du métabolisme est caractérisée par une forte variabilité temporelle aux échelles saisonnière et inter-annuelle. L’évolution saisonnière, identifiée pour toutes les stations, est un peu plus marquée sur la période 2002-2004. Les intensités de ER et GPP sont plus importantes en été, et plus faibles en hiver, en accord avec un contrôle de la respiration par la température, et une corrélation entre la production primaire et la respiration (comme montré par [Escoffier et al. \(2018\)](#)).

Pour les deux périodes et toutes les stations, la production nette NEP est en moyenne négative pour ce secteur urbanisé de la Seine, indiquant un fonctionnement hétérotrophe, en accord avec les estimations précédentes ([Escoffier et al., 2018](#); [Vilmin et al., 2016b](#)). La variabilité saisonnière de la NEP est moins marquée sur la période 2015-2017 que 2002-2004, à cause des réductions des blooms algaux mais aussi de la biomasse bactérienne permises par la réduction des rejets de matière organique par les stations d’épuration.

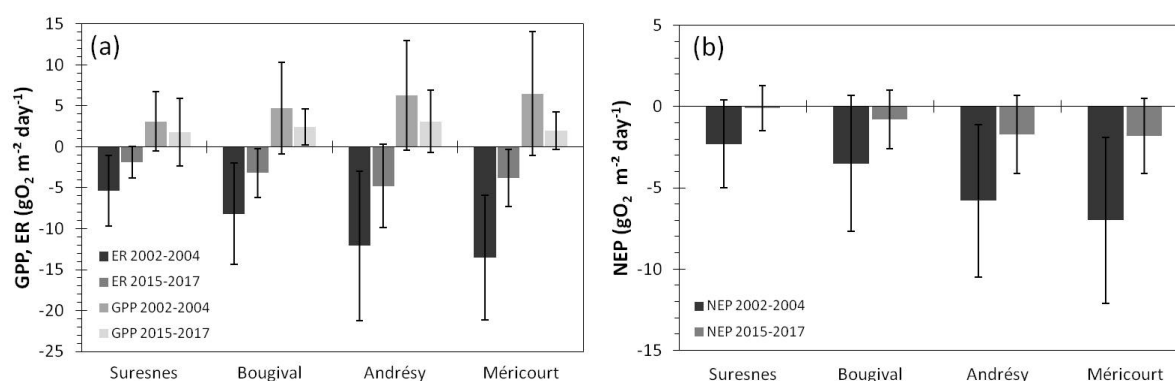


Figure 3.17 – Intensité moyenne du métabolisme journalier (a) en 2002-2004 et (b) en 2015-2017 pour 4 stations de long de la Seine (d'après [Garnier et al. \(2019\)](#)).

Impact des aménagements de la station d'épuration Seine-aval sur le métabolisme de la Seine L'objectif était d'identifier l'évolution du métabolisme de la Seine à l'échelle des dix dernières années, et de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. En raison des incertitudes et trous dans les valeurs de métabolisme relevées précédemment, les interprétations ont été réalisées sur les valeurs moyennes annuelles, présentées en Figure 3.17.

En 2002-2004, les valeurs absolues de ER et de GPP augmentent de manière continue d'amont en aval, avec un doublement moyen de l'intensité du métabolisme entre Suresnes et Méricourt, et une tendance similaire pour la NEP (Figure 3.17). Cette augmentation indique un apport important de carbone organique allochtone depuis la zone urbaine fortement peuplée, en particulier en aval de Bougival, mais aussi une production autochtone de carbone organique algal. En 2015-2017, l'intensité du métabolisme continue d'augmenter entre Suresnes et Andrésey (Figure 3.17), mais décroît désormais entre Andrésey et Méricourt, indiquant que les apports de carbone allochtone sont minéralisés en totalité en amont d'Andrésey, et que les apports autochtone de biomasse algale sont réduits.

En moyenne, l'intensité du métabolisme ER et GPP a été divisée entre 2 et 3 fois entre les deux périodes, ce qui souligne l'impact significatif et positif des évolutions des traitements de la station d'épuration Seine-Aval, ainsi que dans les autres stations plus petites. A l'échelle de 15 ans, la baisse de la pression exercée par l'agglomération parisienne sur la Seine en aval est par ailleurs du même ordre de grandeur que la baisse des rejets par les stations d'épuration du SIAAP (voir [Garnier et al. \(2019\)](#) pour plus de détails).

3.5 Perspectives

Nous sommes actuellement à une époque où les acquisitions de données haute fréquence deviennent de plus en plus facile d'accès, et en particulier le suivi de la concentration en oxygène dissous dans les écosystèmes aquatiques, lacs, petites ou grandes rivières. Le calcul du métabolisme apparaît comme une méthode particulièrement intéressante à développer, avec un calcul relativement simple et rapide, et peu de paramètres. Au delà des valeurs brutes de concentration en oxygène, le métabolisme constitue un indicateur intégré du fonctionnement de l'écosystème, qui est intéressant en soi mais qui s'inscrit le plus souvent dans une problématique spécifique à chaque site d'étude.

Le calcul de métabolisme par la méthode des courbes journalières en oxygène dissous présente cependant un certain nombre de limites. En particulier, le package R *LakeMetabolizer* que j'ai largement utilisé est fortement contraint par le pas de temps des données (inférieur à 1 h et constant). Le métabolisme calculé à partir des données au pas de temps de 2 h aux différentes profondeurs des lacs PLANAQUA doit ainsi être validé avant de pouvoir poursuivre dans leur interprétation.

L'absence de prise en compte de la stratification chimique est également une limite importante pour les lacs, qui présentent souvent une couche anoxique au fond, au moins en été. Là encore, l'identification des périodes de stratification dans les données des lacs PLANAQUA a été initiée, et il s'agira ensuite d'identifier le modèle conceptuel à intégrer au code de calcul, dans la suite du programme en C qui avait été codé pour les casiers Girardon du Rhône.

3.5.1 Métabolisme des petites rivières

Dans le cadre de l'Infrastructure de Recherche IR OZCAR ([Gaillardet et al., 2018](#)), j'ai proposé en 2020 avec Alexis Groleau (IPGP) un projet transverse d'étude du métabolisme des petites rivières. L'approche, pluri-disciplinaire, pourrait à moyen terme être déclinée sur plusieurs bassins versants de l'IR, et en particulier les 3 petits bassins versants où sont installés des River Lab ([Floury et al., 2017](#)) : l'Orgeval en région parisienne, Kervidy-Naizin en Bretagne, et le Strengbach en Alsace. Une telle approche systémique permettrait de proposer une vision intégrée du fonctionnement de la rivière et de sa zone hyporhéique (voire riparienne) à partir d'un suivi en un point à l'exutoire. Ce fonctionnement pourrait également refléter, ou être impacté, par des processus à l'échelle du bassin versant (par exemple taille, géologie, occupation des sols, topographie...). Une collaboration est ainsi en développement avec Ophélie Fovet et Rémi Dupas (INRAE Rennes), mais également avec Marie-Claire Pierret (LHyGeS, Université de Strasbourg) et Florentina Moatar (RiverLy, INRAE Lyon).

Un financement de l'IR-OZCAR a été obtenu pour un stage M2 en 2021, afin de travailler sur les données des petits bassins versants de l'Orgeval et de Kervidy-Naizin, tous deux en contexte agricole, mais de tailles et de géologies contrastées (45 km² et carbonates pour l'Orgeval, 5 km² et schistes pour Naizin).

Dans le cadre de l'appel à projet PIA 3 (Equipex +), j'ai participé au projet Terra Forma qui a été déposé à l'été 2020. Là encore, l'objectif est d'inclure le métabolisme des rivières comme variable de suivi du fonctionnement de la zone critique. Le projet est de rajouter des capteurs de suivi de l'oxygène en rivière sur les stations LOMOS de suivi continu de la pression et de la température en rivière et dans la zone hyporhéique, développées au Centre de Géosciences de MINES ParisTech (Cucchi et al., 2018; Rivière et al., 2020). En plus du calcul des flux d'eau et de chaleur entre la nappe et la rivière, la dynamique du métabolisme pourrait ainsi être calculée. Des développements instrumentaux de capteurs multi-paramètres à bas coût (objectif de l'ordre de 200 €par unité, contre environ 2000 €pour les capteurs commerciaux d'oxygène) ont par ailleurs été proposés dans le projet Terra Forma. Ces capteurs, une fois mis au point et validés, constitueraient une avancée majeure pour le suivi géochimique, la compréhension et la quantification du fonctionnement biogéochimique des rivières, mais aussi de leur zone hyporhéique.

Comme souligné à plusieurs reprises, la connaissance du coefficient de dégazage reste une limitation majeure dans les calculs de métabolisme, et il apparaît donc nécessaire de réaliser des mesures *in situ*. Ceci est particulièrement le cas pour les petites rivières, où le dégazage est variable mais toujours intense en raison de la faible profondeur et de la turbulence, et où les processus physiques de dégazage / réaération sont d'intensité forte relativement aux processus métaboliques. Une méthode de mesure du coefficient de dégazage basée sur l'injection et la mesure de l'hélium a été proposée par Vautier et al. (2020) sur une petite rivière en Bretagne. Une objectif à court terme est de déployer cette méthode, *a minima* une fois, et dans l'idéal dans différentes conditions de débits, pour le ru des Avenelles (Orgeval) ainsi qu'à Kervidy-Naizin, pour alimenter les modèles de métabolisme de ces deux rivières.

3.5.2 Utilisation du package streamMetabolizer

La méthode des courbes journalières proposée dans le package R LakeMetabolizer présente un certain nombre de limitations mentionnées précédemment.

Une autre approche est de considérer un modèle d'évolution de la concentration en oxygène avec une paramétrisation relativement simple de la production primaire (fonction de la température et de l'intensité du rayonnement PAR) et de la respiration (fonction de la température). Les trois paramètres du modèle sont ajustés de manière à reproduire au mieux les données en oxygène, en utilisant différentes approches de minimisation, et en particulier l'approche bayésienne. L'approche bayésienne du métabolisme est basée sur la réalisation d'un grand nombre de simulations, et une estimation de la loi de probabilité des paramètres. Elle a déjà été utilisée pour les lacs (Cremona et al., 2014) et les rivières (Appling et al., 2018a; O'Donnell and Hotchkiss, 2019; Schindler et al., 2017).

Des calculs préliminaires du métabolisme des lacs PLANAQUA selon différentes méthodes d'inversion des paramètres avaient été réalisés avec le package R LakeMetabolizer dans le cadre d'un stage de M2 (Brière, 2018), et étaient au premier ordre cohérents avec les calculs par l'approche des courbes journalières (« bookkeep »).

Le package R `streamMetabolizer`, proposé récemment par [Appling et al. \(2018a\)](#) et déjà largement utilisé dans la communauté, propose une telle approche bayésienne. L'objectif à court terme est de prendre en main ce package pour l'utiliser en parallèle voire en remplacement du package `LakeMetabolizer`, en particulier pour le métabolisme des petites rivières.

3.5.3 Utilisation du code C-RIVE

Le code C-RIVE, développé au Centre de Géosciences de MINES ParisTech sous forme de bibliothèque en langage C, est basé sur le modèle conceptuel RIVE (<https://www.fire.upmc.fr/river> et [Billen et al. \(1994\)](#); [Garnier and Billen \(1994\)](#)). Le modèle RIVE est également le cœur biogéochimique des modèles PROSE pour les rivières ([Flipo et al., 2007a](#); [Vilmin et al., 2016b,a](#)), et RIVERSTRAHLER pour le réseau hydrographique à l'échelle du bassin versant ([Billen et al., 1994](#); [Garnier et al., 1995](#); [Marescaux et al., 2020](#))

C-RIVE simule les cycles biogéochimiques du carbone, des nutriments (azote et phosphore) et de l'oxygène dissous dans la colonne d'eau et dans le sédiment, avec une approche de type communauté ou agent. Différents processus ont progressivement été intégrés au code, et sont représentés en Figure 3.18.

Le code C-RIVE représente explicitement le phytoplancton, les bactéries hétérotrophes et les bactéries nitrifiantes, grâce à des lois de croissance et de mortalité paramétrées et avec des limitations par la matière organique et les nutriments.

Comme pour les modèles de métabolisme décrits précédemment, la dynamique de l'oxygène dissous dans la colonne d'eau résulte de différents processus, illustrés en Figure 3.18 :

- physiques : réaération en surface et diffusion à l'interface avec le sédiment ;
- algues : photosynthèse, qui dépend de la biomasse phytoplanctonique et de l'irradiance, et respiration, qui dépend de la biomasse phytoplanctonique, de la température et des nutriments disponibles ;
- bactériens : respiration, qui dépend de la biomasse bactérienne, de la température et de la matière organique disponible.

L'objectif est d'utiliser le code C-RIVE pour modéliser la dynamique de l'oxygène dissous, et plus largement le fonctionnement des lacs tels ceux de la plateforme PLANAQUA ou la gravière de la Cocharde. Il s'agit d'une part d'avoir une représentation plus complète et réaliste des processus en jeu, pour une quantification plus fine du métabolisme, mais également de pouvoir tester différents scénarios d'évolution, en particulier sous forçage anthropique ou climatique. Cependant, la mise en œuvre et la paramétrisation du code C-RIVE pour un lac demande un travail largement plus conséquent que la (relativement) simple application de la méthode des courbes journalières en oxygène.

En 2020, des travaux préliminaires ont été réalisés pour un lac de la plateforme PLANAQUA dans le cadre du stage ingénieur de Tom Fox (Agro ParisTech). Ce stage a permis une prise en main du code et une identification des processus importants, mais sans pouvoir obtenir des résultats satisfaisants. Ces travaux devraient être poursuivis à court terme, en partie en 2021 avec un financement de la FIRE pour un stage de M2 sur le calcul du

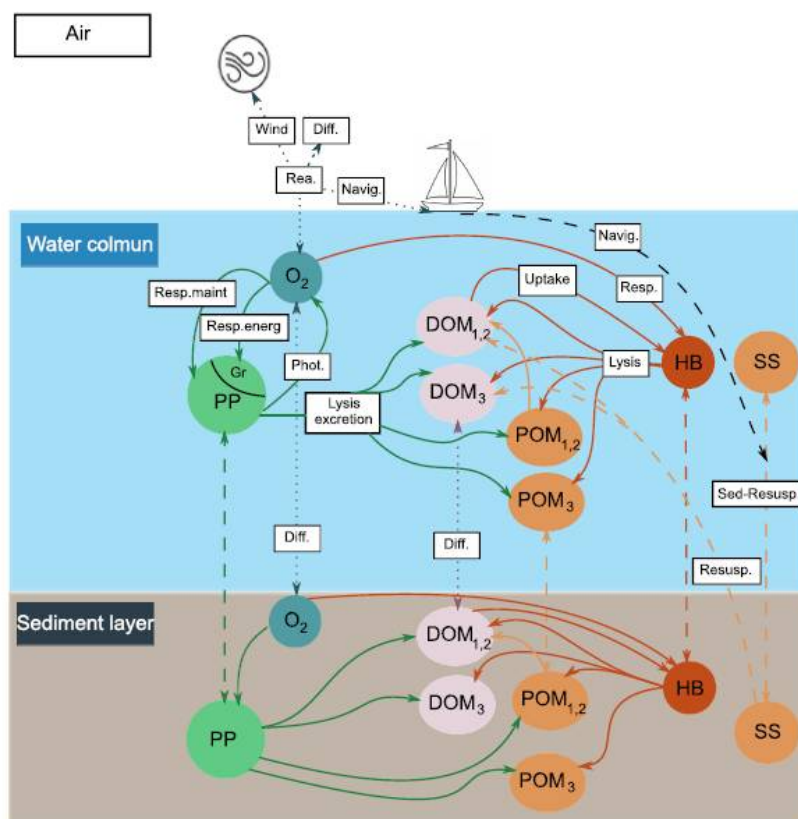


Figure 3.18 – Schéma conceptuel du code C-RIVE. Les lignes représentent les processus biogéochimiques, les pointillés les échanges diffusifs, et les tirets les phénomènes de sédimentation-remise en suspension. Les indices 1, 2 et 3 correspondent aux fractions fortement biodégradable, moyennement biodégradable et réfractaire de la matière organique. D'après Wang et al. (2018).

métabolisme des lacs PLANAQUA.

L'application du C-RIVE aux lacs PLANAQUA (ou à la gravière de la Cocharde) demande un certain nombre de développements pour introduire des nouveaux concepts et processus dans le code C-RIVE (stratification de la colonne d'eau, zooplancton, présence de macrophytes, rôle du sédiment dans le cycle du phosphore...). Ces développements pourraient faire l'objet d'un sujet de thèse, mais le financement n'a pour le moment pas été identifié.

Chapitre 4

Les isotopes stables du carbone : identifier et quantifier les sources et flux de carbone dans les hydrosystèmes

Mes travaux de recherche récents proposent d'utiliser les isotopes stables du carbone pour améliorer la compréhension et la quantification du cycle biogéochimique du carbone dans les bassins versants, et en particulier pour discriminer les processus biotiques (minéralisation, production primaire) de ceux abiotiques (précipitation et dissolution de carbonates, échanges gazeux).

Capitalisant sur l'expérience que j'avais acquise pendant ma thèse et mon post-doctorat, j'ai pu m'impliquer dans des campagnes de terrain ainsi que dans l'analyse du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous (DIC) par spectrométrie de masse (collaboration avec Pierre Agrinier à l'Institut de Physique du Globe de Paris). Mais mes travaux s'orientent plus spécifiquement sur le développement de modèles conceptuels et numériques pour reproduire la dynamique des isotopes stables du DIC, depuis l'échelle locale en zone non saturée ou en zone riparienne, jusqu'à l'échelle du bassin versant.

J'ai ainsi proposé deux actions de modélisation dans le cadre de la phase VIII du programme PIREN-Seine, qui concernent d'une part la géochimie des carbonates dans les aquifères, et d'autre part les interfaces réactives entre les eaux de surface et les eaux souterraines, au niveau de la zone riparienne.

Des modèles conceptuels simplifiés sont développés dans un premier temps, comme celui présenté ci-dessous pour la bassin versant des Avenelles (stage M2 de Tingting Geng en collaboration avec Jean-Marie Mouchel, METIS, Sorbonne Université). L'objectif plus large est d'intégrer la dynamique des isotopes stables du carbone dans les outils de modélisation biogéochimique développés à MINES ParisTech. Ce développement a été réalisé pour le code de transport réactif Hytec dans le cadre de la thèse de Manon Lincker, et validé grâce à un benchmark international.

4.1 Introduction : cycle biogéochimique du carbone et ^{13}C à l'échelle d'un bassin versant

Contribution des eaux de surface aux flux de carbone Les rivières jouent un rôle important dans le cycle global du carbone en liant les espaces continentaux et l'océan (Schulte et al., 2011). Si les rivières ont longtemps été considérées comme de simples vecteurs de transport de matière entre les surfaces continentales et les océans, elles sont maintenant reconnues comme des systèmes réactifs (active pipe, Cole et al. (2007)). Les petites rivières (et les lacs) avaient été identifiés par Cole et al. (2007) comme des systèmes où la compréhension devait encore être améliorée. Les apports de carbone (organique et inorganique) depuis les surfaces continentales sont en partie exportés vers les océans, mais une partie est également stockée dans les rivières par sédimentation (carbone organique particulaire, POC), ou perdue par dégazage vers l'atmosphère (CO_2 dissous).

A l'échelle globale, Meybeck (1993) avait établi un bilan du flux de carbone atmosphérique exporté par les rivières vers les océans à $0.54 \text{ Gt C an}^{-1}$, dont 45 % de DIC (37 % de DOC et 18% de POC). Gaillardet et al. (1999) avait précisé les flux de DIC liés à l'altération des silicates et des carbonates, avec un total de $0.29 \text{ Gt C an}^{-1}$. A ces processus abiotiques doivent être ajoutés les processus biologiques : minéralisation et production primaire en rivière, mais surtout minéralisation de la matière organique du sol comme source de DIC dans les eaux souterraines.

A l'échelle du bassin de la Seine, le bilan des flux de CO_2 réalisé par Marescaux et al. (2018) montre que le réseau hydrographique ne représente que 3.7 % des émissions de CO_2 (loin derrière les émissions industrielles, des transports et de l'agriculture), mais est caractérisé par une forte variabilité spatiale et temporelle, avec en particulier une forte incertitude sur les petites rivières (ordre de Strahler 1 à 3), et sur la contribution du dégazage des eaux souterraines. Mes travaux de recherche se concentrent sur la dynamique et les flux de DIC, ainsi que sur les petits bassins versants.

Processus contrôlant l'évolution du DIC et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans un petit bassin versant Les processus associés à l'ajout ou à la consommation de DIC dans les eaux, souterraines ou de surface, sont d'une part d'origine abiotique (dissolution - précipitation, dégazage) ou biotique (minéralisation, production primaire). Les compositions isotopiques des principaux réservoirs et processus en jeu dans la zone critique et dans les rivières sont illustrés en Figure 4.1. Une revue détaillée de la dynamique du CO_2 et du DIC dans les petits bassins versants peut être trouvée dans Marx et al. (2017).

En ce qui concerne les processus biotiques, la minéralisation de la matière organique du sol, mais aussi de la zone hyporhéique, voire en rivière, entraîne la production de DIC pour la respiration hétérotrophe en présence d'oxygène, et pour la dénitrification en conditions anoxiques. La composition isotopique du DIC produit est identique à celle de la matière organique utilisée, la minéralisation n'entraînant pas de fractionnement isotopique. On peut considérer au premier ordre deux pôles principaux de composition isotopique de matière organique, les plantes en C3 (type blé) avec un $\delta^{13}\text{C}$ entre -24 et -30 ‰ et les plantes en

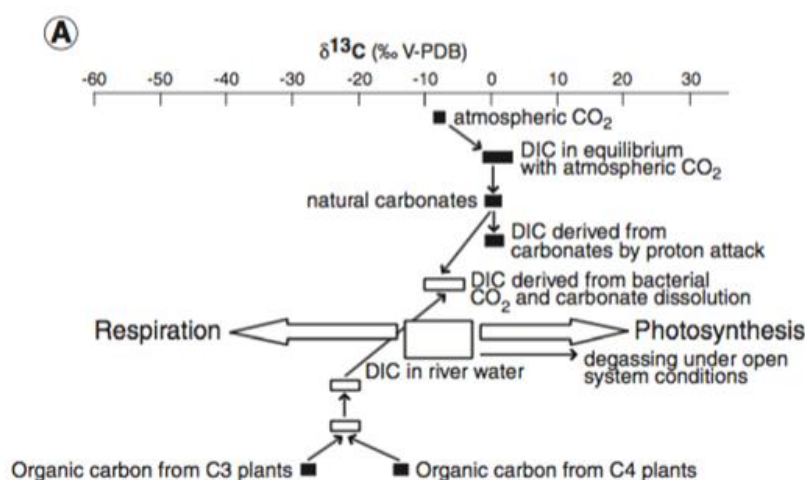


Figure 4.1 – Gamme de valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ pour les différents réservoirs de DIC et les processus associés. D’après Schulte et al. (2011).

C4 (type maïs) avec un $\delta^{13}\text{C}$ autour de -12‰ (Bowling et al., 2008; Schulte et al., 2011).

La photosynthèse consomme du CO_2 pour produire de la matière organique, avec un fractionnement isotopique important pour le carbone (discrimination entre 16 et 20 ‰, d’après Bowling et al. (2008)). La photosynthèse n’ayant pas lieu dans le sol et pouvant au premier ordre être négligée dans les petites rivières, elle n’est pas considérée par la suite ni dans les modèles.

En ce qui concerne les processus abiotiques, on distingue la précipitation des carbonates d’une part, et la dissolution des carbonates et des silicates d’autre part. La précipitation de calcite consomme et immobilise HCO_3^- . Le fractionnement isotopique entre HCO_3^- et la calcite est faible, de l’ordre de seulement 1 ‰.

Dans les bassins versants carbonatés (comme celui des Avenelles), la dissolution des carbonates par l’acide carbonique (issu de la minéralisation de matière organique du sol) consomme du CO_2 et libère HCO_3^- . La composition isotopique du DIC produit est la moyenne de la composition isotopique des carbonates ($\delta^{13}\text{C}$ typiquement autour de 0 ‰) et de celle de l’acide carbonique ($\delta^{13}\text{C}$ entre -24 et -30‰ pour un sol avec des plantes en C3). La dissolution des carbonates peut également être réalisée par l’acide sulfurique (issu de la dissolution de pyrite dans les roches). C’est alors une source nette de HCO_3^- , dont la composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ est identique à celle des carbonates (proche de 0 ‰). Dans les bassins versants majoritairement agricoles, il peut être nécessaire de prendre en compte d’autres sources d’acidité pour la dissolution des carbonates, comme par exemple l’acide nitrique issu des engrais (Brunet et al., 2011).

Dans les bassins versants silicatés, l’acide carbonique contribue également à la dissolution des minéraux silicatés, entraînant une consommation nette de CO_2 , mais pas de fractionnement isotopique.

Dans les eaux de surface, il faut également prendre en compte les échanges de CO_2 à l'interface eau-atmosphère. Dans les petits bassins versants, les cours d'eau sont généralement sursaturés en CO_2 . Le dégazage de CO_2 induit une augmentation du pH, et est associé à un fractionnement isotopique à l'équilibre (d'environ 1 ‰ à 25 °C, le $\text{CO}_2(\text{g})$ étant enrichi en isotopes lourds ^{13}C par rapport au $\text{CO}_2(\text{aq})$, Mook et al. (1974)). Le dégazage est également associé à un fractionnement cinétique, avec un dégazage plus rapide des isotopes légers et un enrichissement en ^{13}C du $\text{CO}_2(\text{aq})$ ($\delta^{13}\text{C}$ qui augmente dans la rivière) (Polsenaere and Abril, 2012).

Enfin, le fractionnement isotopique à l'équilibre entre les 3 espèces principales du DIC (CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3) doit également être pris en compte dans les modèles, avec un fractionnement de l'ordre de 10 ‰ entre H_2CO_3 (ou $\text{CO}_2(\text{aq})$) et les deux autres espèces, présentes en conditions neutres à basique (Bottinga, 1969; Mook et al., 1974).

Dynamique du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans les bassins versants : questions scientifiques Un certain nombre d'études de cas publiées dans la littérature permettent d'illustrer la variabilité spatiale et temporelle du DIC et du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans différents types de bassins versants, et les informations et contraintes qui peuvent être apportées. La concentration et la composition isotopique du DIC dans les rivières sont principalement contrôlées par le contexte géologique du bassin versant, carbonaté (Barth et al., 2003) ou karstique (Zavadlav et al., 2013), granitique (Amiotte-Suchet et al., 1999) ou mixte (Telmer and Veizer, 1999; Hélie et al., 2002). L'occupation du sol, agricole avec des apports importants en nutriments et en engrais (Brunet et al., 2011), forestière (Finlay, 2003), de zones humides (Campeau et al., 2018) ou encore urbaine module également les processus en jeu. La taille des bassins versants détermine les processus les plus importants (cf River Continuum Concept, Vannote et al. (1980)), avec des spécificités propres aux petits bassins / têtes de bassins (Campeau et al., 2018).

La dynamique du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ permet ainsi de mieux comprendre et quantifier les flux de carbone dans les bassins versants, en particulier de quantifier le flux de dégazage, et de distinguer les processus biotiques et abiotiques. Il existe quelques études de suivi à haute fréquence du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dans des rivières, longues de un à quelques jours (Jiang et al., 2013; Parker et al., 2007), qui permettent d'identifier précisément les processus en jeu dans les eaux de surface mais aussi les eaux souterraines, et de proposer un lien avec d'autres variables présentant une cyclicité diurne, telles que l'oxygène dissous, la chlorophylle a ou encore les nitrates.

Le dégazage de CO_2 à l'interface eaux souterraines / eaux de surface est probablement le flux le moins bien contraint du cycle du carbone des hydrosystèmes continentaux, et la mesure de la composition isotopique du DIC permet d'apporter des éléments de quantification (Deirmendjian and Abril, 2018; Doctor et al., 2008). Un modèle simple mais à base physique du dégazage des petites rivières en contexte de bassins versants silicatés a ainsi été proposé par Polsenaere and Abril (2012) et Venkiteswaran et al. (2014), et étendu aux bassins versants carbonatés par Marx et al. (2018), qui souligne l'importance d'analyser et de prendre en compte les eaux souterraines.

4.2. Traçage isotopique des processus biogéochimiques dans la zone riparienne du bassin versant des Avenelles

Le verrou scientifique principal consiste aujourd'hui à intégrer l'outil isotopique dans les modèles complets de fonctionnement des hydrosystèmes. J'ai pour cela travaillé sur deux points, d'une part le développement et la validation de l'approche isotopique sur le bassin versant des Avenelles, et d'autre part les développements numériques et leur validation pour la prise en compte du fractionnement des isotopes stables dans le code de transport réactif Hytec. L'objectif à moyen terme est de faire converger ces deux points, en utilisant le code Hytec pour le bassin versant des Avenelles, dans un premier temps à l'échelle locale (interface nappe-rivière), et à terme à l'échelle du bassin versant.

4.2 Traçage isotopique des processus biogéochimiques dans la zone riparienne du bassin versant des Avenelles

Les zones riparienne (au niveau des berges) et hyporhéique (sous le cours d'eau) sont des interfaces réactives entre les eaux de surface et les eaux souterraines, qui jouent un rôle majeur dans les transferts de carbone et d'azote, et fournissent de nombreux services aux écosystèmes aquatiques (atténuation des polluants ou des inondations, habitat et refuge pour un certain nombre d'espèces, etc). La zone riparienne joue ainsi un rôle important dans le contrôle de la qualité de l'eau en fonctionnant comme un puits naturel (Curie et al., 2009), en particulier en atténuant les nitrates par dénitrification.

Les isotopes stables du DIC ont été mesurés dans le bassin versant des Avenelles pour mieux quantifier les processus de dénitrification qui ont lieu en zone riparienne, et de manière plus générale pour mieux identifier et quantifier les flux de carbone. Les premières mesures et développements conceptuels et numériques qui sont présentés ci-dessous ont été réalisés en 2020 pendant le stage de M2 de Tingting Geng, que j'ai co-encadré avec Jean-Marie Mouchel (METIS, Sorbonne Université).

Données de suivi biogéochimique et isotopique La présentation du bassin versant des Avenelles a été réalisée au Chapitre 2. Le jeu de données de suivi géochimique utilisé ici a été acquis dans le cadre du programme PIREN-Seine par Jean-Marie Mouchel. Un total de 21 campagnes de mesure ont été réalisées entre 2016 et 2020, avec une fréquence saisonnière. Le suivi comprend, en plus des paramètres physico-chimiques (température, pH, conductivité électrique, oxygène dissous) la chimie des ions majeurs (Ca, Mg, Na, K, HCO₃, NO₃, SO₄, Cl) pour une trentaine de points de mesure, comprenant ceux identifiés au Chapitre 2 (Figure 2.7), ainsi que des sources échantillonnant la base de la nappe de Brie (Figure 2.5), une source (Mélarchez) et des drains agricoles échantillonnant la nappe superficielle transitoire dans les limons de plateau. Le suivi et les données sont présentés et discutés en détail dans les rapports de Mouchel et al. (2016) et Geng (2020).

Les valeurs de pH et d'alcalinité dans les différents compartiments (Figure 4.2) permettent d'identifier les principaux processus en jeu. Dans les drains, sources et piézomètres qui échantillonnent la zone saturée, le pH augmente avec l'alcalinité, indiquant la dissolution

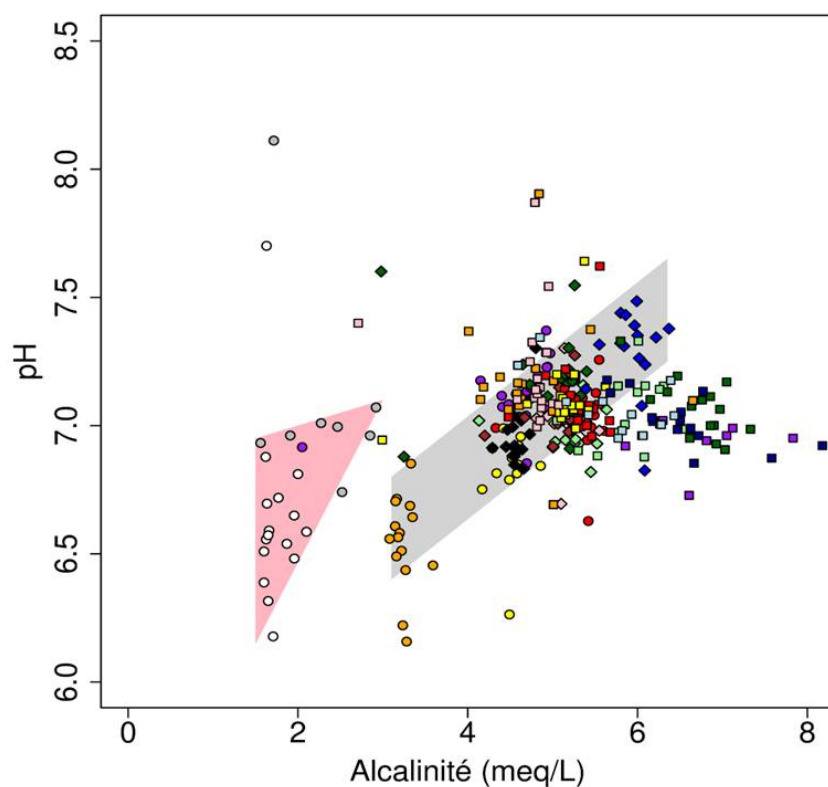


Figure 4.2 – Relation entre les valeurs de pH et d’alcalinité dans les différents compartiments du bassin versant des Avenelles : nappe superficielle des limons (ronds blancs et gris pour la source Mélarchez et les drains), nappe de Brie (ronds colorés et losanges pour les piézomètres et les sources), zone riparienne (carrés). La zone rose regroupe les valeurs pour la nappe superficielle des limons, la zone grise pour la nappe de Brie. D’après [Geng \(2020\)](#).

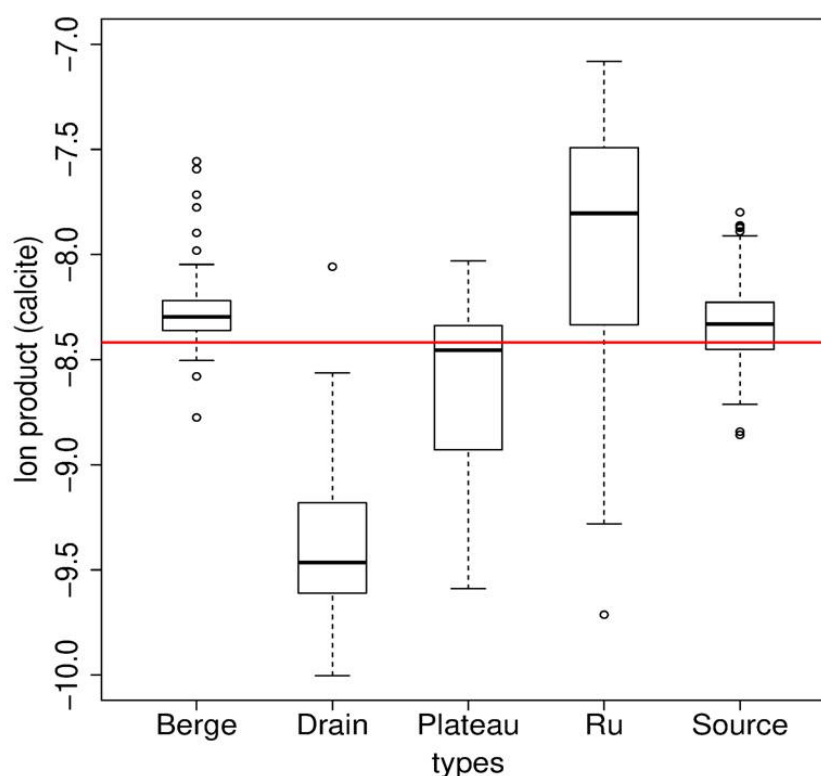


Figure 4.3 – Produit ionique de la calcite pour les différents types de points de mesure. En rouge, produit de solubilité de la calcite à 12 °C (Plummer and Busenberg, 1982). D’après Geng (2020).

de carbonates. Deux tendances peuvent être identifiées, avec une augmentation limitée du pH et de l’alcalinité dans la nappe superficielle des limons (zone rose sur la Figure 4.2) traduisant une limitation de la dissolution des carbonates dans ce qui peut être considéré comme la zone non saturée, puis des valeurs plus élevées indiquant une dissolution qui se poursuit pendant l’écoulement de l’eau dans la nappe des calcaires de Brie (zone grise sur la Figure 4.2), jusqu’à sa sortie au niveau des sources. Dans les piézomètres de berges qui échantillonnent la zone riparienne, l’alcalinité augmente encore un peu, mais le pH varie peu, ce qui est compatible avec la présence de dénitrification.

La comparaison du produit ionique avec le produit de solubilité de la calcite (Figure 4.3) confirme que les drains et les piézomètres de plateau sont sous-saturés vis-à-vis de la calcite. La dissolution des carbonates dans la zone non saturée puis la zone saturée aboutit à une quasi saturation au niveau des sources. Les berges sont également proches de la saturation vis à vis de la calcite. Une sur-saturation est mesurée dans les rivières, ce qui rend possible la précipitation de calcite. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour valider l’existence de ce processus sur le terrain. Dans le modèle simplifié qui a été développé, la précipitation de carbonates n’a pas été considérée.

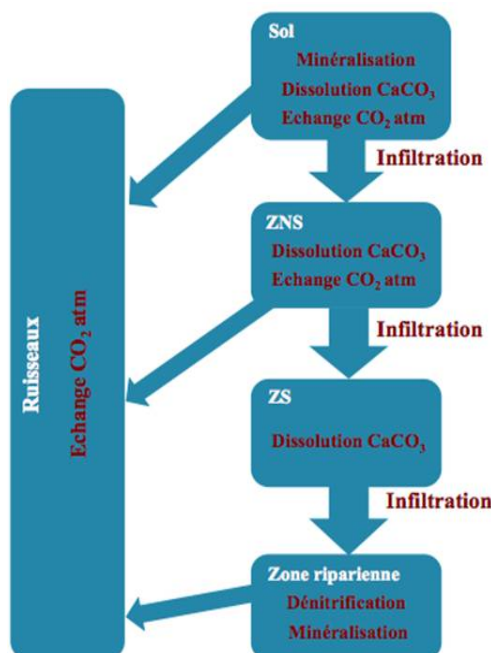


Figure 4.4 – Modèle conceptuel en boîtes des différents processus contrôlant la dynamique du DIC et $\delta^{13}C_{DIC}$ dans le petit bassin versant des Avenelles. D’après Geng (2020).

Modèle conceptuel de l’évolution du DIC et $\delta^{13}C_{DIC}$ Pour cette première étude, un modèle relativement simple a été développé, prenant en compte les principaux processus identifiés à partir des données. L’objectif spécifique était d’identifier dans quelle mesure les isotopes du carbone apportent des contraintes sur les flux de carbone et les processus ayant lieu dans un bassin versant, en particulier l’intensité de la dénitrification et de la respiration dans la zone riparienne, ainsi que l’intensité du dégazage à l’interface entre les eaux souterraines et la rivière. Dans le bassin des Avenelles, la dénitrification est suffisamment avancée pour que les teneurs en nitrates soient faibles, empêchant l’analyse de leur composition isotopique $\delta^{15}N_{NO_3}$, qui est souvent utilisée comme traceur de la dénitrification.

Un modèle conceptuel en boîtes a été développé. Les compartiments pris en compte sont la zone non saturée, la zone saturée, la zone riparienne et la rivière. Les flux d’eau et de matière entre les compartiments n’ont pas été considérés.

L’approche de résolution qui a été utilisée est celle des codes de spéciation géochimique, en considérant des composantes de base (Steeff et al., 2015). Pour chaque boîte, les équations de bilan de masse ont été écrites pour :

- Ca^{2+} ,
- $DIC = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$,
- l’alcalinité $Alk = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}]$,
- $13-DIC = [^{13}CO_2(aq)] + [H^{13}CO_3^-] + [^{13}CO_3^{2-}]$.

La connaissance de ces 4 valeurs permet ensuite de remonter à toutes les concentrations ($p\text{CO}_2$, $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, pH, $[\text{Ca}^{2+}]$) et compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2(\text{aq})$, $\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$ et $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_3^{2-}$), les constantes thermodynamique (constante de Henry pour le $\text{CO}_2(\text{g})$, constantes d'acidité des carbonates) et les fractionnements isotopiques à l'équilibre entre les espèces carbonatées étant connus. Le produit ionique de la calcite est également calculé ($\text{IP} = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{Ca}^{2+}]$), ainsi que l'indice de saturation ($\Omega = \log(\text{IP}/\text{Ks})$, où Ks est le produit de solubilité de la calcite à la température considérée). La résolution du système d'équations non linéaire a été réalisée avec un algorithme de type Runge-Kutta, modifié pour prendre en compte la contrainte de positivité des concentrations. Le code a été programmé en langage R par l'étudiante, Jean-Marie Mouchel et moi.

Ces équations de bilan de masse pour les différents compartiments ainsi que les équations pour calculer les différentes concentrations sont détaillées dans [Geng \(2020\)](#). Dans la zone saturée, présentée ici pour illustrer l'approche, les équations de bilan de masse pour les 4 composantes de base s'écrivent :

$$\begin{cases} \Delta \text{DIC} = I_{\text{diss}} \\ \Delta \text{Alk} = 2 \cdot I_{\text{diss}} \\ \delta^{13}\text{C}_{\text{ZS}} = \frac{\text{DIC}_{\text{ini}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{sol}} + I_{\text{diss}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}}{\text{DIC}_{\text{ini}} + I_{\text{diss}}} \\ \Delta \text{Ca}^{2+} = I_{\text{diss}} \end{cases} \quad (4.1)$$

où I_{diss} est l'avancement de la dissolution de carbonates, $\Delta \text{DIC} = \text{DIC}_{\text{final}} - \text{DIC}_{\text{ini}}$ l'incrément de concentration entre l'état initial et l'état final (idem pour l'alcalinité et la calcium), $\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}$ (resp. $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) la composition isotopique de l'eau du sol (resp. des carbonates). Il est important de noter que le modèle consiste à calculer un état final par rapport à un état initial, avec des incréments d'évolution des concentrations. Dans chaque boîte, il faut ainsi définir les concentrations et composition isotopiques initiales, ainsi que l'avancement des processus considérés. Dans un premier temps, il n'a pas été cherché à caler précisément les valeurs, mais plutôt à identifier les évolutions pour différents scénarios réalistes.

Résultats préliminaires du modèle Les résultats du modèle sont présentés en Figures 4.5, 4.6 et 4.7, avec la comparaison avec les données, peu nombreuses pour le moment, de composition isotopique $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.

Dans la zone non saturée (ZNS) puis la zone saturée (ZS), la dissolution de calcite par le CO_2 , en système ouvert (ZNS) puis fermé (ZS), entraîne une augmentation de l'alcalinité et du pH (Figure 4.5(a)). La transition entre système ouvert puis fermé a été choisie arbitrairement pour une alcalinité de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, initialement supposée égale à -25 ‰ pour du CO_2 issu de la minéralisation de matière organique de plantes en C3, augmente avec la dissolution de calcite avec un $\delta^{13}\text{C}$ de -2 ‰ (Figure 4.5(b)). L'augmentation du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ est plus importante en système fermé, où il n'y a pas d'effet tampon par le CO_2 . La valeur de $p\text{CO}_2$ du sol et l'avancement de la dissolution de calcite sont les deux paramètres de ce modèle. Les données d'alcalinité et de pH mesurées

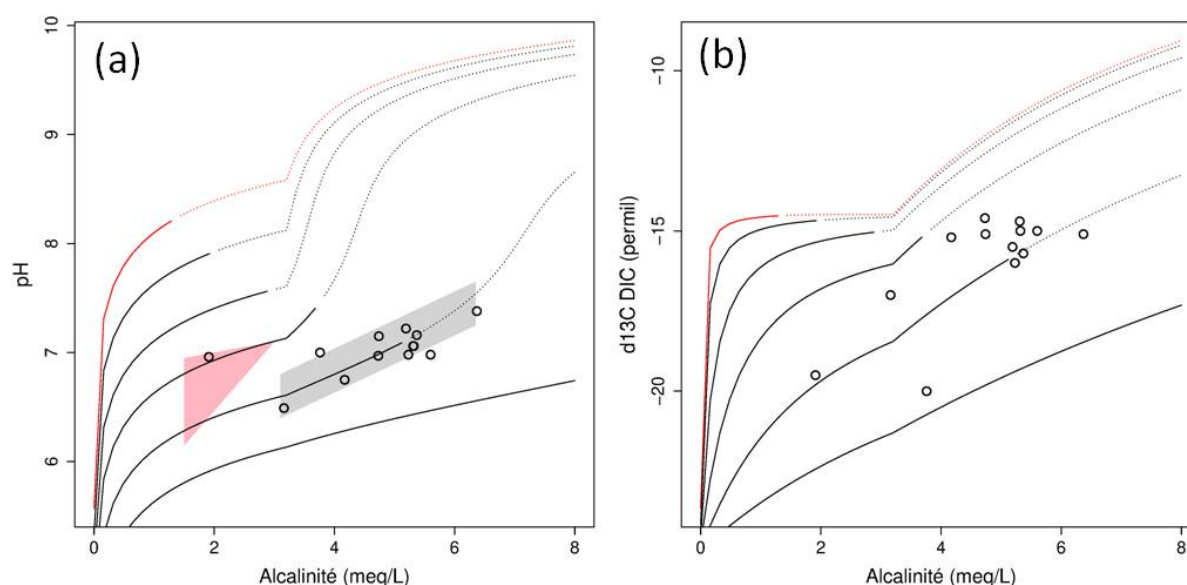


Figure 4.5 – Impact de la variation de pCO₂ du sol sur la composition des eaux ((a) pH et (b) $\delta^{13}C_{DIC}$ en fonction de l'alcalinité) calculée dans la zone non saturée (traits épais) puis saturée (traits fins). La courbe rouge correspond à la valeur de la pCO₂ atmosphérique, les autres à des multiples (x3 x10 x30 x100 x300). Les données de terrain sont également reportées (nappe superficielle des limons en rose, nappe de Brie en gris, ronds noirs pour les données de janvier 2020 pour les piézomètres de plateau et les sources). D'après [Geng \(2020\)](#).

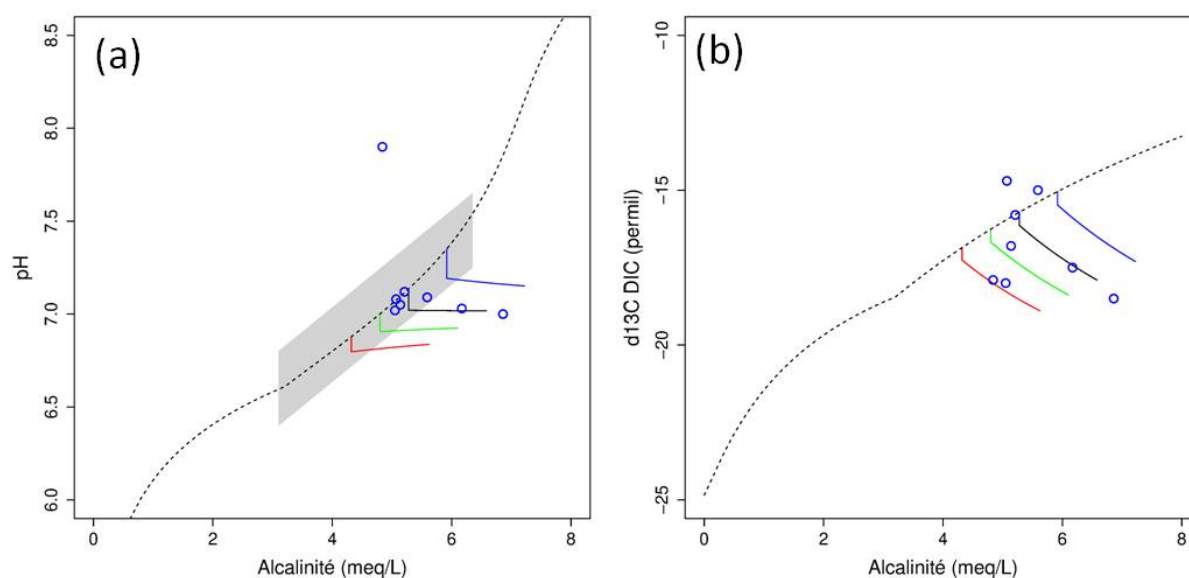


Figure 4.6 – Evolution de la composition des eaux ((a) pH et (b) $\delta^{13}C_{DIC}$ en fonction de l’alcalinité) calculée dans la zone riparienne. La courbe pointillée représente la trajectoire calculée pour ZNS puis ZS avec une pCO_2 du sol égale à 100 fois la pCO_2 atmosphérique, utilisée comme condition initiale pour le modèle de zone riparienne. Les courbes représentent les quatre scénarios choisis arbitrairement pour représenter différents points de mesure dans la nappe de Brie. Les ronds bleus représentent les données de janvier 2020 pour les piézomètres de berge. D’après Geng (2020).

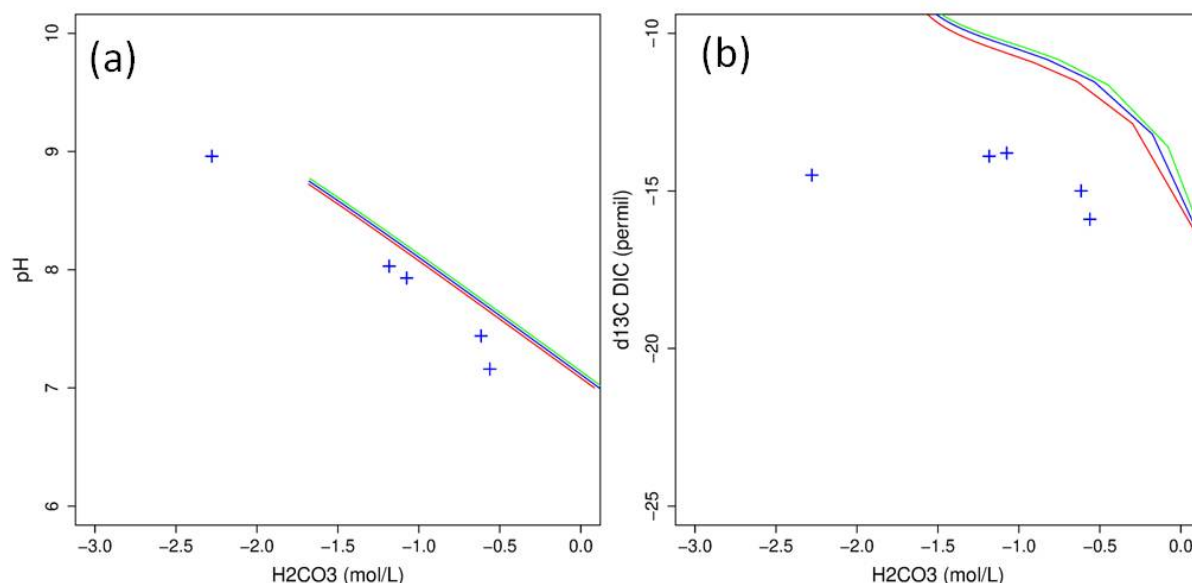


Figure 4.7 – Evolution de la composition des eaux ((a) pH et (b) $\delta^{13}C_{DIC}$ en fonction du log de la concentration en CO₂ dissous) calculée dans la rivière. Les courbes représentent les trois scénarios retenus pour initialiser le modèle en rivière, à partir d’eau de la zone saturée (rouge), de la zone riparienne (vert), ou d’un mélange des deux (bleu). Les croix bleues représentent les données de janvier 2020 pour le ruisseau. D’après [Geng \(2020\)](#).

dans la nappe de Brie (piézomètres et sources) et la nappe superficielle des limons (source Mélarchez à l’amont du bassin) permettent de déterminer une valeur de pCO₂ de 100 fois la pression atmosphérique (soit environ 40 000 ppm ou 4 %). La dissolution de calcite apparaît également plus avancée dans les sources que dans les piézomètres qui échantillonnent au sein de l’aquifère. Les mesures de composition isotopique sont également compatibles avec ces valeurs de pCO₂ et une dissolution de calcite en système partiellement ouvert.

Dans la zone riparienne, la minéralisation de la matière organique par respiration aérobie entraîne une diminution du pH mais ne modifie pas l’alcalinité (libération de CO₂), alors que la dénitrification entraîne une augmentation de l’alcalinité et un effet variable sur le pH qui tend vers 7 (libération simultanée de CO₂ et de HCO₃⁻) (Figure 4.6). Les deux processus font diminuer la composition isotopique en libérant du DIC avec une valeur très négative égale à celle de la matière organique ($\delta^{13}C_{DIC} = -25$ ‰). A partir du scénario d’évolution ZNS-ZS pour une pCO₂ de 100 fois pCO_{2atm} retenu précédemment, différentes conditions initiales ont été choisies, pour illustrer la variabilité des eaux de nappe qui alimentent les zones ripariennes. Les mesures d’alcalinité, de pH et de $\delta^{13}C$ dans les berges sont compatibles avec la présence de dénitrification, mais également de respiration aérobie. Les données de terrain devraient permettre de proposer des proportions entre ces deux processus, même si le modèle ne permettra pas une quantification fine.

Dans le ru, le dégazage de CO_2 , en sursaturation, entraîne une augmentation du pH. Trois scénarios ont été considérés pour l'origine de l'eau qui alimente le ru : la zone saturée, la zone riparienne ou un mélange des deux (Figure 4.7). Le dégazage étant plus rapide pour les isotopes légers, la composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 (et du DIC) dans le ru tend à s'enrichir en isotopes lourds (augmentation de la valeur du $\delta^{13}\text{C}$, comme illustré en Figure 4.7(b)). Les mesures de composition isotopique dans le ru sont au premier ordre compatible avec ce modèle de dégazage, même si les valeurs semblent plafonner autour de -14 ‰, ce qui pourrait indiquer l'atteinte de l'équilibre isotopique entre le CO_2 dissous et atmosphérique.

La calibration du modèle et la quantification des processus devront être poursuivies avec le jeu de données plus conséquent en cours d'acquisition en 2020-2021. À terme, l'objectif sera d'utiliser le code Hytec pour reprendre ce modèle avec un formalisme plus complet de prise en compte des équilibres géochimiques, et lever certaines hypothèses, en particulier sur les flux entre les compartiments, et la précipitation de calcite.

4.3 Modélisation transport réactif des isotopes du carbone dans le sol

Les outils de la géochimie isotopique, développés depuis de nombreuses années, permettent des interprétations et des quantifications en termes de sources et de processus, mais sont souvent simplifiés en particulier sans prendre en compte le transport (modèles en boîtes, équations de bilan...). L'équation de distillation de Rayleigh est ainsi couramment utilisée pour représenter l'évolution de la composition isotopique et de la concentration d'un réactif pour une réaction irréversible, mais n'est plus valide dès que des processus de mélange entrent en jeu (Druhan et al., 2017). Les développements analytiques récents, que ce soit pour les isotopes traditionnels (H, C, N, O, S) ou autres (par exemple Si, Ca, Fe, Cr), ouvrent la voie à une caractérisation plus détaillée des systèmes, en bénéficiant de la grande sensibilité qui est caractéristique des isotopes stables. Les modèles à base physique, et en particulier les modèles multicomposants de transport réactif, intègrent aujourd'hui des processus de complexité croissante. Ils apparaissent nécessaires pour pouvoir explorer et exploiter la grande sensibilité offerte par les isotopes stables, qui apportent quant à eux des contraintes supplémentaires aux modèles.

Prise en compte des isotopes stables et des fractionnements isotopiques dans le code de transport réactif Hytec L'intégration des isotopes stables et du fractionnement isotopique dans les codes de transport réactif a ainsi été réalisée depuis quelques années, offrant de nouvelles perspectives en particulier pour la dégradation des contaminants mais aussi pour les processus d'altération, ou les cycles biogéochimiques (voir par exemple Gibson et al. (2011); Druhan et al. (2019, 2020); Maher et al. (2006); Rodríguez-Escales et al. (2014); Thouement et al. (2019); Wanner et al. (2015, 2016)).

Depuis 2016, j'ai participé à réaliser ces développements pour le code Hytec, développé

au Centre de Géosciences de MINES ParisTech. L’approche qui est utilisée dans Hytec est celle utilisée par les autres codes de transport réactif (tels que CRUNCHFLOW ou TOUGHREACT), qui emploient tous le même formalisme basé sur des composantes de base (qui forment une famille libre et génératrice de toutes les espèces secondaires) et une base de données des constantes thermodynamiques (et cinétiques) qui permettent de relier les concentrations à celles des composantes de base (voir [Steeffel et al. \(2015\)](#) pour plus de détails). Cette approche consiste à dupliquer la base de données thermodynamiques pour les différents isotopes de chaque élément considéré, par exemple ^{13}C et ^{12}C pour le carbone.

Chaque isotopologue d’un composé donné est introduit comme une espèce unique, par exemple $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$ et $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$ sont introduits à la place de l’espèce de base HCO_3^- . Les constantes thermodynamiques doivent alors être renseignées pour ces nouvelles espèces porteuses d’isotopes.

En faisant l’hypothèse qu’un des isotopes est majoritaire (typiquement abondance $> 90\%$), il est possible de réaliser des approximations mathématiques et de déterminer simplement ces constantes thermodynamiques :

- la constante de l’espèce avec l’isotope majoritaire (généralement l’isotope léger) est égale à celle de l’espèce sans isotopes, renseignée dans la base de données classique ;
- la constante de l’espèce avec l’isotope minoritaire est égale au produit de la précédente et du coefficient de fractionnement isotopique à l’équilibre, dont les valeurs en fonction de la température sont disponibles dans la littérature pour un grand nombre d’espèces et de réactions (par exemple pour le carbone [Bottinga \(1969\)](#); [Mook et al. \(1974\)](#)).

Cette approximation est valable pour les isotopes traditionnels, dont le carbone avec une abondance d’environ 1% pour ^{13}C , mais pas pour un certain nombre d’autres éléments, dont le chlore avec une abondance de 24.2% pour le ^{37}Cl .

La situation est donc relativement simple, en particulier si on ne considère que 2 (ou 3) isotopes stables pour 1 élément, et des espèces avec 1 seule substitution de l’élément porteur d’isotopes (par exemple CO_2 , HCO_3^- , CaCO_3 pour le carbone).

Les développements conceptuels et mathématiques ont été élargis au cadre général par Manon Lincker (thèse co-encadrée avec Vincent Lagneau à MINES ParisTech), avec les cas de plusieurs isotopes d’éléments différents dans une même molécule, avec une (par exemple clumped isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans CO_2) ou plusieurs substitutions pour chaque élément (par exemple $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ dans les solvants chlorés type dichloroéthane $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$). Ces développements mathématiques font l’objet d’un manuscrit soumis en 2020 à *Chemical Geology*.

Les réactions cinétiques sont gérées de manière identique aux réactions sous contrôle thermodynamique, avec une duplication des réactions et un calcul similaire des constantes cinétiques, en utilisant les données de fractionnement cinétique, au moins pour le cas des cinétiques du premier ordre. Des formalismes de lois cinétiques plus complexes, Transient State Theory pour la précipitation des minéraux ([Steeffel et al., 2014](#)), ou Monod pour les réactions bactériennes ([Druhan et al., 2014](#)), ont fait l’objet de développements spécifiques pour intégrer les isotopes.

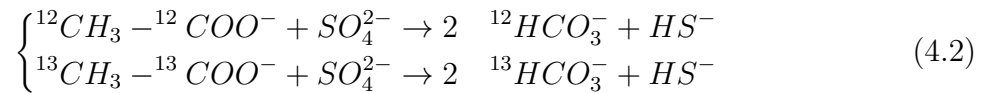
Vérification du code sur le $\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous (DIC) en fonction du pH Les nouvelles fonctionnalités intégrées au code Hytec ont, dès 2016, été vérifiées par comparaison avec les solutions analytiques, pour le cas très simple du partitionnement des isotopes stables du carbone $^{13}C/^{12}C$ dans les espèces carbonatées en fonction du pH. La vérification a également été réalisée sur ce cas simple par comparaison avec les autres codes de transport réactifs prenant en compte les isotopes (CrunchTope et TOUGHREACT), dans le cadre d'un benchmark réalisé en collaboration avec Jenny Druhan (U. Illinois) (Druhan et al., 2020).

La spéciation des carbonates évolue en fonction du pH, avec une prédominance de H_2CO_3 (ou $CO_2(aq)$) en milieu acide, HCO_3^- à pH entre 7 et 9 et CO_3^{2-} en milieu basique. Pour le $\delta^{13}C$, le fractionnement isotopique à l'équilibre est proche de 10 ‰ (à 25 °C) entre H_2CO_3 et HCO_3^- , mais de seulement 1 ‰ entre HCO_3^- et CO_3^{2-} . Pour une composition initiale donnée, la valeur du $\delta^{13}C$ de chacune des 3 espèces du DIC va ainsi évoluer en fonction du pH, l'espèce prédominante portant la signature initiale, et les autres une signature déduite des valeurs de fractionnement (cf Figure 1 dans l'article inséré en Annexe B.4).

Benchmark sur la modélisation des isotopes stables du carbone dans le sol

Pour aller plus loin dans la validation de la prise en compte du fractionnement des isotopes stables dans le code Hytec, le benchmark mentionné ci-dessus a inclus un cas pour le partitionnement des isotopes du carbone dans un sol. Les détails des simulations et les résultats sont présentés dans l'article Druhan et al. (2020), inséré en Annexe B.4.

Le cas considéré est une colonne 1D de sol en conditions saturées avec un écoulement stationnaire d'eau. Ce cas s'appuie sur le site de Rifle aux Etats-Unis, où des expériences de bioremédiation de l'uranium ont été réalisées (Druhan et al., 2012). L'enrichissement des eaux souterraines en matière organique, qui est pris en compte pour le benchmark via un apport en acétate CH_3-COO^- , stimule les bactéries déjà présentes, qui minéralisent cette matière organique par sulfato-réduction. Les réactions correspondantes, sous contrôle d'une cinétique du premier ordre, et intègrent les isotopes stables du carbone :



Les modèles permettent de calculer les évolutions attendues du $\delta^{13}C$ dans le substrat acétate et dans le HCO_3^- produit, qui sont des marqueurs potentiels de l'avancement des réactions. Un très bon accord a été obtenu entre les quatre codes impliqués (CrunchTope, TOUGHREACT, Geochemist's Workbench et Hytec) pour les simulations incluant le transport.

Il faut noter ici deux simplifications importantes réalisées pour ce benchmark : une double substitution en ^{13}C a été considérée dans l'acide acétique ($^{13}CH_3-^{13}COO^-$), les travaux de thèse de Manon Lincker permettant une prise en compte du cas plus réaliste de la simple substitution ; et un fractionnement isotopique exagérément grand de 10 ‰ pour le $\delta^{13}C$ lors de la minéralisation de l'acétate alors que les valeurs attendues sont plutôt de l'ordre du ‰.

4.4 Perspectives

Les isotopes stables du carbone inorganique constituent un outil pertinent et prometteur pour discriminer les processus biotique et abiotique à l'échelle d'un petit bassin versant, et améliorer la quantification des flux de carbone. Les incertitudes concernent particulièrement la dissolution des carbonates dans les aquifères, la dénitrification dans la zone riparienne et le flux de dégazage de CO_2 dans la rivière.

L'approche méthodologique, depuis les prélèvements de terrain, le développement du modèle conceptuel et numérique et l'intégration des mesures de concentration et de composition isotopique dans le modèle, a été mise en place sur le petit bassin des Avenelles, ou elle doit encore être développée plus avant, en particulier en y utilisant le code Hytec, et en continuant à développer le jeu de données de terrain. Les perspectives de recherche sont mentionnées ci après, et sont développées plus avant dans le Chapitre 5. Les limites de l'approche proposée sont clairement la disponibilité des données de composition chimique et isotopique pour caractériser les différents compartiments des hydrosystèmes, qui ont le plus souvent une hétérogénéité spatiale (et temporelle) importante.

Le code Hytec permet de modéliser l'écoulement et le transport en milieu poreux, mais pas un réseau hydrographique, ce qui est également une limitation. Un couplage avec un code de type C-RIVE, et l'intégration dans la plateforme CaWaQS, deux codes développés à MINES ParisTech, permettrait d'avancer vers une modélisation intégrée surface-souterrain prenant en compte la géochimie du carbone inorganique, comme cela a pu en partie être réalisé dans le code pyNuts-RiverStrahler par [Marescaux et al. \(2020\)](#).

4.4.1 Couplage O_2 / CO_2

Le métabolisme des écosystèmes aquatiques, présenté au Chapitre 3, constitue un lien direct entre la dynamique de l'oxygène et celle du carbone dans les rivières ([Hotchkiss et al., 2018](#)). Il s'agit donc d'avancer vers une convergence des outils de modélisation, entre modèles de métabolisme (simplifié dans les packages R ou plus complet avec C-RIVE) et modèles de transport réactif incluant le carbone inorganique et ses isotopes (Hytec). Les verrous sont non seulement numériques mais également conceptuels, avec des supports temporels différents entre la haute fréquence (15 min à 1 h) pour l'oxygène, le calcul de métabolisme journalier, et les dynamiques plus longues (hebdomadaires à saisonnières) pour le carbone, les isotopes et les autres données de géochimie. Le suivi continu du CO_2 dissous reste beaucoup moins accessible que celui de l'oxygène dissous, même s'il se développe ([Abril et al., 2006](#); [Crawford et al., 2017](#); [Friedrichs et al., 2010](#); [Johnson et al., 2010](#)).

Un suivi continu de la pCO_2 (capteur CONTROS HydroC- CO_2) a été réalisée pendant 1 mois en 2018 sur la gravière de la Cocharde, dans la plaine de la Bassée. Ce premier déploiement a révélé les difficultés techniques qui doivent encore être réglées, de calibration et de fiabilité des mesures en particulier. Les résultats, présentés en Figure 4.8, montrent bien l'anti-corrélation attendue entre CO_2 et O_2 , et permettent une quantification plus fine des flux de CO_2 . Ce suivi ouvre aussi de nombreuses questions sur la quantification

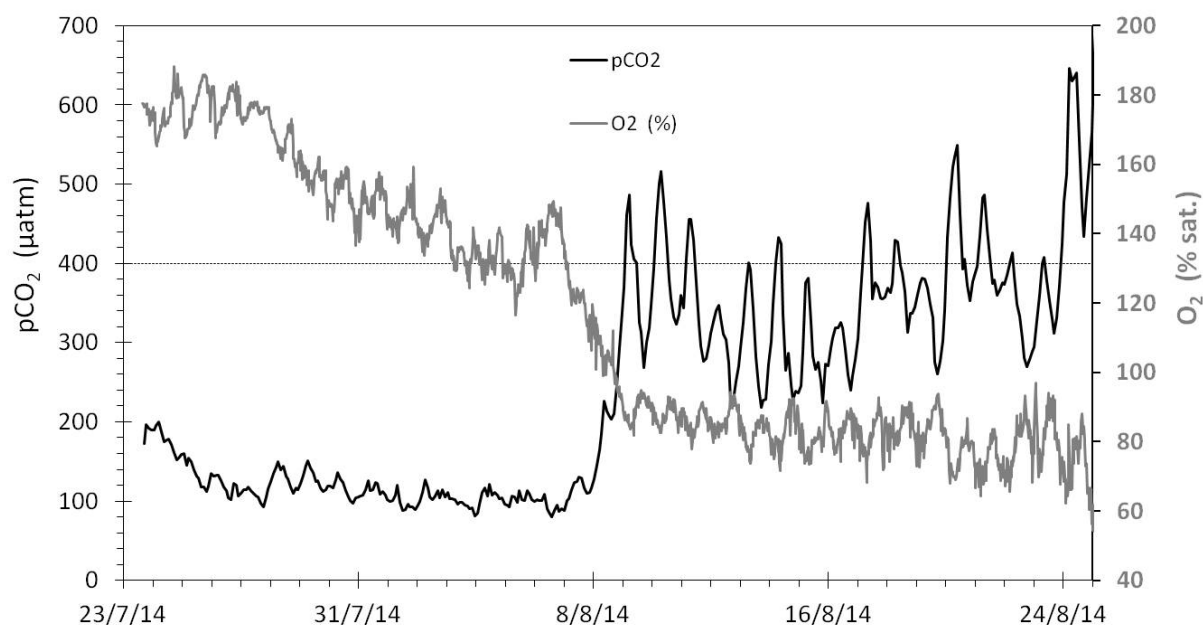


Figure 4.8 – Évolutions anti-corrélées des teneurs en O_2 et CO_2 dissous mesurées en sub-surface dans la gravière de la Cocharde.

des flux de CO_2 dans les hydrosystèmes. Les flux de dégazage montrent une forte dynamique temporelle à l'échelle diurne, et dans certains cas les mesures ponctuelles ne seront pas représentatives du bilan net. Ce jeu de données constitue une base particulièrement intéressante pour développer et valider un modèle de dynamique du carbone intégrant le métabolisme (calculé à partir de l'oxygène) et la géochimie des carbonates (spéciation et précipitation de calcite authigène (Groleau et al., 2000)).

Un suivi continu de l'alcalinité dans le ru des Avenelles existe également depuis 2019 au niveau du River Lab du bassin de l'Orgeval. Un suivi continu du $\delta^{13}C_{DIC}$ y a été réalisé pendant quelques jours avec un prototype de spectromètre laser (Pierre Sansjofre, comm. pers.). Ce jeu de données gagnera aussi à être intégré dans les modèles biogéochimiques développés sur le bassin des Avenelles.

Ces premiers jeux de données ont motivé ma proposition de systématiser le suivi continu de l'oxygène et de développer le suivi continu du CO_2 en rivière, dans le cadre du projet d'Equipex + Terra Forma, déposé en 2020.

4.4.2 Modélisation transport réactif des réactions du métabolisme hétérotrophe depuis l'échelle locale à celle du bassin versant

Le couplage des dynamiques de O_2 et de CO_2 présenté ci-dessus demande de réaliser des développements dans les modèles numériques. Ces développements sont l'objet d'actions prévues dans la phase VIII du PIREN-Seine, et se basent sur les codes développés à MINES ParisTech. Deux approches sont possibles. Le code C-RIVE permet une représentation détaillée du fonctionnement biogéochimique des lacs et des rivières (colonne d'eau, zone benthique, phytoplancton, bactéries, cycle des nutriments). Il faudrait en revanche intégrer la géochimie des carbonates et du CO_2 et les isotopes du carbone, mais sans pouvoir résoudre complètement les équilibres géochimiques et le pH.

Le code Hytec (ou plus exactement CHESS) prend en compte les équilibres géochimiques des carbonates et les gaz dissous, et permet de représenter des réactions cinétiques. Il faudrait intégrer les réactions du métabolisme, avec des paramétrisations et un nombre de réactions qui ne pourront atteindre la complexité de C-RIVE.

Je prévois de développer pour le moment cette dernière approche, en particulier pour bénéficier du couplage avec l'écoulement et le transport dans les milieux poreux, et aller au delà des modèles en eau libre.

4.4.3 Autres isotopes ($\delta^{34}S_{SO_4}$, $\delta^{37}Cl_{Cl-}$)

Au delà des isotopes stables du carbone, d'autres systèmes isotopiques peuvent apporter des informations complémentaires sur le fonctionnement biogéochimique de la zone critique.

Dans les rivières et les aquifères, les isotopes stables du soufre dans les sulfates, $\delta^{34}S_{SO_4}$, permettent ainsi de discriminer les sources : dissolution de gypse, oxydation de pyrite, ou déposition atmosphérique (Burke et al., 2018; Spence and Telmer, 2005).

Les isotopes stables du chlore, $\delta^{37}Cl_{Cl-}$, même s'ils ne sont pas traditionnellement utilisés dans les eaux de surface, devraient discriminer les sources agricoles (engrais) des apports atmosphériques.

Ces deux systèmes isotopes ont fait d'objet d'une campagne d'échantillonnage en juillet 2020 dans les différents compartiments du bassin des Avenelles. En collaboration avec Pierre Agrinier (IPGP) et Guillaume Parus (CRPG), qui réaliseront les analyses de composition isotopique, l'interprétation de ces jeux de données permettra de discuter de la pertinence de ces nouveaux traceurs.

Chapitre 5

Bilan et perspectives

Ce document a été l’occasion de donner un tour d’horizon des actions de recherche que j’ai pu mener depuis mon arrivée au Centre de Géosciences de MINES ParisTech en janvier 2016, en lien avec les compétences acquises pendant ma thèse et mes projets post-doctoraux.

A MINES Paris Tech, ma position au sein du centre de Géosciences s’est progressivement confirmée à l’interface entre l’équipe SHR (Systèmes Hydrologiques et Réservoirs) et l’équipe HR (Hydrodynamique et Réactions), en parallèle de l’établissement de mon projet de recherche autour de la modélisation de la réactivité biogéochimique de la zone critique. Aujourd’hui, je me positionne comme utilisatrice des codes numériques développés par mes collègues, interagissant étroitement avec eux, apportant ma connaissance et ma pratique du terrain et de la mesure, des processus et des incertitudes associées.

Je m’attache à utiliser des approches utilisant des modèles aussi parcimonieux que possibles, tels que les ordres de grandeurs, les solutions analytiques, les codes simplifiés. Cela constitue pour moi une étape fondamentale pour assurer une bonne compréhension des systèmes étudiés, et un préalable nécessaire avant d’initier des modèles plus complets et complexes qui prennent en compte plusieurs processus, de nombreux paramètres, qui sont plus lourds à faire tourner et pour lesquels le niveau de contrainte est souvent faible malgré des jeux de données de plus en plus complets.

Mon utilisation des codes s’appuie très fortement sur des collaborations avec mes collègues du Centre de Géosciences de MINES ParisTech, les développeurs et les utilisateurs experts, les chercheurs seniors et juniors. Les collaborations avec d’autres laboratoires de recherche en France (en particulier IPGP, Sorbonne Université et CEREPP-Ecotron) et à l’international (en particulier GEOTOP-UQAM au Canada, et Université d’Illinois aux États-Unis) jouent également un rôle important, que ce soit pour l’accès ou l’acquisition de données de terrain, mais également l’expertise en modélisation, en biogéochimie ou encore en géochimie isotopique. A l’échelle des dix prochaines années, le développement de nouveaux axes et projets de recherche impliquera le développement de nouvelles collaborations, là encore pour l’accès à des jeux de données et pour des compétences complémentaires, en particulier ORANO Mining pour l’uranium en contexte post-mine, et Geosciences Rennes

pour le métabolisme des rivières.

Mes projets de recherche ainsi que les collaborations que j'entretiens concernent à la fois la recherche universitaire dite « fondamentale » et la recherche partenariale plus appliquée, en cohérence avec le schéma de financement des centres de recherche de MINES Paristech.

Je m'implique dans les structures de recherche de type Infrastructure de Recherche (IR) / Equipex, en particulier PLANAQUA et OZCAR, et le projet Terra Forma déposé en 2020. Ces structures sont fondamentales car elles offrent d'une part accès à des données de terrain nombreuses et variées pour nourrir mes projets d'approches innovantes en modélisation, et d'autre part un réseau avec des étudiants, des chercheurs de disciplines variées, et une visibilité nationale et internationale (publications, congrès).

Récemment, j'ai eu l'opportunité de développer et de participer à une collaboration pluri-annuelle avec ORANO Mining autour de la modélisation transport réactif de la dynamique de l'uranium et du radium en contexte post-mine, collaboration qui impliquera des étudiants et des publications.

Ces deux approches ne sont pas complètement indépendantes mais se nourrissent mutuellement, me permettant d'approfondir et d'élargir mon expertise et mes domaines de compétence. Aussi souvent que possible, je cherche ainsi à mutualiser les développements conceptuels et numériques entre les différents projets de recherche auxquels je participe.

Mon implication en enseignement, même si elle a été plutôt marginale ces dernières années, est amenée à se développer à l'occasion de la refonte du cycle Ingénieur Civil de MINES ParisTech. Cette implication est importante pour moi car elle me permet de renforcer ma maîtrise des connaissances de base dans les différentes disciplines que j'utilise, mais également la pédagogie et la capacité à ancrer les projets de recherche dans les problématiques sociétales actuelles et futures. Je donne quelques cours / TD en format classique, et je participe à des enseignements sur projet, avec de petits groupes de quelques étudiants, format qui permet un lien fort avec mes activités de recherche.

Dans cette dernière partie, je détaille mes perspectives de recherche à moyen terme.

5.1 Renforcement du développement des outils de modélisation intégrée des grands flux et processus biogéochimiques à l'échelle des bassins versants

A court et moyen terme, des développements numériques sont prévus dans la phase VIII du PIREN-Seine (2020-2023). L'objectif est de coupler plusieurs codes de modélisation à base physique pour combiner les fonctionnalités propres à chacun, une thématique de développement tout à fait actuelle (Li, 2019). Trois codes développés à MINES ParisTech sont concernés par ces développements. Le code C-RIVE permet de modéliser le fonctionnement biogéochimique détaillé des communautés de phytoplancton et de bactéries, avec le cycle des nutriments (C, N, P, Si), mais ne considère aujourd'hui pas la géochimie du carbone inorganique (ni les isotopes). Le code Hytec et son cœur de spéciation géochimique

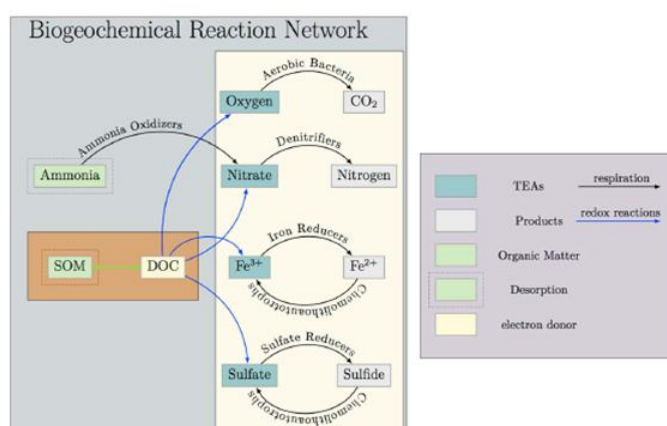


Figure 5.1 – Exemple d’un système de réactions biogéochimiques inclus dans les modélisations transport réactif avec le code PFLOTRAN. D’après Dwivedi et al. (2018b).

CHESS, calcule les équilibres thermodynamiques et les réactions cinétiques, en y associant le transport réactif en milieu poreux, saturé ou non saturé. Les réactions du métabolisme bactérien peuvent théoriquement être représentées par le code Hytec, mais les développements restent à faire. CaWaQS (Flipo et al., 2007b) est une plateforme de modélisation intégrée de l’écoulement et du transport (non réactif) qui représente le bilan hydrique, le ruissellement et les eaux de surface (non représentés dans le code Hytec).

Ces développements feront suite à ceux initiés réalisés en collaboration avec Jean-Marie Mouchel (Sorbonne Université) et Jérôme Gaillardet (IPGP), autour de l’oxygène dissous en rivière et de la dynamique du carbone et de ses isotopes dans le bassin versant de l’Orgeval. Des modèles simples ont été utilisés dans un premier temps, et l’objectif est maintenant de déterminer l’applicabilité et l’apport des modèles plus complexes.

Deux axes de recherche ont été identifiés : (1) à l’échelle locale, la modélisation de la réactivité biogéochimique des interfaces et en particulier de la zone hyporhéique ; (2) à l’échelle du bassin versant, la modélisation de la réactivité des carbonates.

Plusieurs études récentes portent sur la modélisation du fonctionnement de la zone hyporhéique avec des codes de transport réactif, MIN3P ou PFLOTRAN (Dwivedi et al., 2018a,b; Newcomer et al., 2018). Le fonctionnement biogéochimique est intégré dans ces modèles sans aller aussi loin que le formalisme utilisé dans C-RIVE, avec une représentation simplifiée des communautés de bactéries et de biofilm présentes dans le milieu poreux. Comme illustré en Figure 5.1, ces modèles représentent les différentes réactions de minéralisation de la matière organique en fonction de la disponibilité en oxygène et du redox (respiration aérobie, dénitrification, réduction du fer, du manganèse, des sulfates, méthanogenèse) (Bethke et al., 2011). La dynamique de l’oxygène dissous est reproduite (Figure 5.2), et certains codes reproduisent les processus de bioclogging et leur impact sur la perméabilité (Figure 5.2).

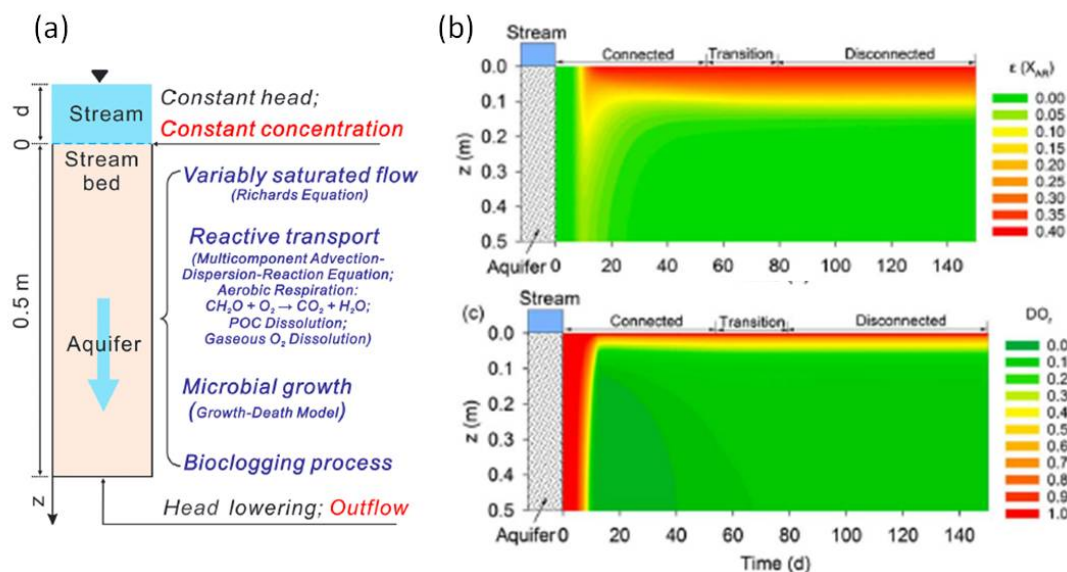


Figure 5.2 – (a) Modèle conceptuel 1D d’une rivière alimentant la nappe, avec les processus modélisés et les conditions limites d’écoulement (en rouge italique) et de transport (en noir italique). (b) Évolution temporelle des profils verticaux de biomasse (en haut) et de concentration en oxygène dissous relative à la concentration initiale (en bas), avec un colmatage progressif de la perméabilité par bioclogging. D’après [Xian et al. \(2019\)](#).

L’objectif est d’inclure ces réactions métaboliques dans le code Hytec, ainsi que les isotopes stables du carbone (DIC et matière organique), voire à terme les isotopes du soufre. Après une première étape de validation du code Hytec sur des exemples 1D ou 2D tirés de la littérature (par exemple [Dwivedi et al. \(2018b\)](#)), le code sera utilisé pour représenter les données issues du bassin versant des Avenelles, dans la suite du modèle en boîtes présenté au Chapitre 4. Le site Avav, avec un transect entre la rivière et la zone riparienne, situé à l’exutoire du bassin et près du River Lab, a été choisi pour cette première application. L’approche devra intégrer autant que possible à la fois les données ponctuelles (chimie, isotopes) et celles à haute fréquence (hauteur d’eau, oxygène dissous, ions majeurs) disponibles au River Lab.

Les modèles de réactivité biogéochimique à l’échelle des bassins versants sont aujourd’hui peu nombreux mais au cœur de la recherche ([Li, 2019](#)). Le bassin versant des Avenelles servira aussi de base au développement d’un outil de modélisation de la géochimie des carbonates à l’échelle d’un petit bassin versant, avant à terme de pouvoir considérer le changement d’échelle (application à la plaine alluviale de la Bassée voire du bassin de la Seine). Alors que l’approche locale s’intéresse fortement aux dynamiques transitoires, l’approche à l’échelle du bassin versant sera stationnaire.

Une modélisation de la réactivité biogéochimique du système hydrographique, incluant le carbone inorganique dissous, a été réalisée dans [Marescaux et al. \(2020\)](#) à l’échelle du bas-

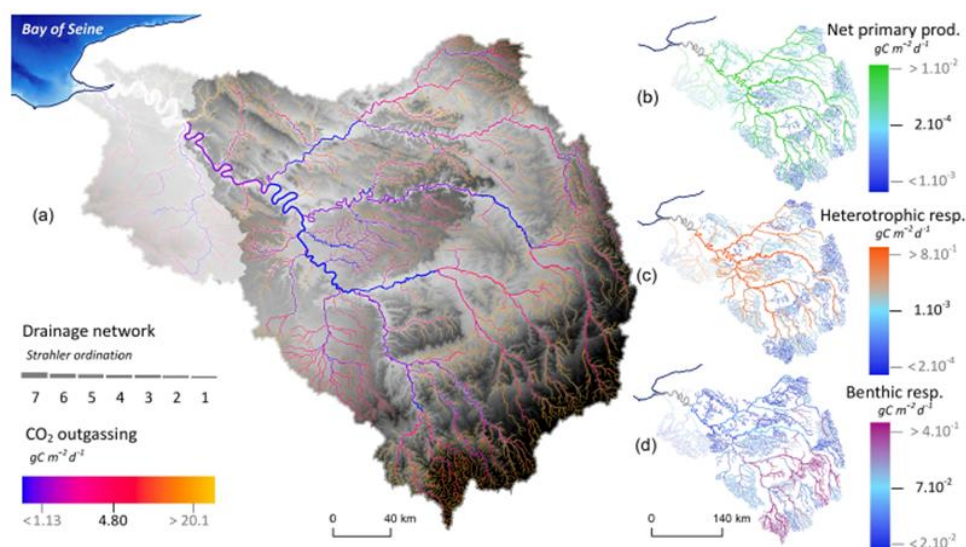


Figure 5.3 – Flux moyens de carbone inorganique simulés par le code pyNuts-RiverStrahler dans le réseau hydrographique de la Seine sur la période 2010-2013. (a) Dégazage de CO₂, (b) production primaire nette (NPP), (c) respiration hétérotrophe du plancton et (d) respiration hétérotrophe en zone benthique. D'après Marescaux et al. (2020).

sin de la Seine avec le code pyNuts-RiverStrahler (développé à Sorbonne Université). Ces travaux ont montré l'importance du dégazage de CO₂ dans les têtes de bassin dans le bilan global de carbone à l'échelle du bassin de la Seine (cf Figure 5.3).. Mon approche se distingue de celle utilisée par pyNuts-RiverStrahler (par ordre de Strahler et parcimonieuse), en cherchant à utiliser un modèle hydrogéologique explicite des écoulements souterrains et de surface. Un tel modèle hydrogéologique du bassin de la Seine avec le code CaWaQS est développé à MINES ParisTech. Il s'agira d'intégrer le cycle du carbone inorganique dissous (voire du CO₂(g)), la minéralisation de la matière organique du sol et la dissolution des carbonates dans la zone non saturée et les aquifères, au code d'écoulement en milieu poreux. Le couplage avec les écoulements de surface et la prise en compte du dégazage seront ensuite considérés.

5.2 Intégration des activités anthropiques comme source de matière en zone critique

Depuis 2020, j'ai l'opportunité de participer à une collaboration pluriannuelle avec ORANO Mining autour du suivi environnemental en contexte post-mine. Ce projet, très opérationnel, implique une collaboration forte et un partage de compétences avec ORANO Mining, mais également avec les collègues du Centre de Géosciences. Il permettra également l'en-

cadrement d'étudiants de Master, voire le financement d'une bourse de thèse.

L'utilisation de la modélisation transport réactif et du code HYTEC sont au cœur des travaux proposés. Les objectifs principaux sont de valider la compréhension des processus contrôlant la dynamique de l'uranium et du radium en contexte post-mine, et de quantifier les flux de ces éléments à l'exutoire des sites, en lien avec les obligations réglementaires d'ORANO Mining. La zone critique est au cœur de la problématique, qui intègre les différents compartiments (eaux de surface, eaux souterraines, voire atmosphère), leur réactivité, et les flux d'eau et de matière entre ces compartiments.

Mon implication et mes intérêts spécifiques dans cette collaboration concernent d'une part la modélisation biogéochimique d'anciens sites de mines d'uranium en France, et d'autre part la bioremédiation pour les sites d'exploitation d'uranium par In Situ Recovery (ISR). Dans les deux contextes considérés, les activités anthropiques d'extraction d'uranium constituent une source de matière dans la zone critique : les résidus miniers et les stériles riches en U et Ra, ou les solutions riches en acide sulfurique et en U en contexte ISR. Il s'agit de pouvoir modéliser et prédire le devenir de ces termes source, les mécanismes d'immobilisation et d'atténuation, en prenant également en compte l'hétérogénéité (géologique, hydrogéologique, géochimique) des milieux considérés.

Ce projet est pour moi une opportunité de développer une expertise autour de la géochimie de l'uranium et du radium, et de consolider mon expertise autour de la modélisation transport réactif en zone non saturée, incluant les réactions microbiennes. Les travaux préliminaires que j'ai pu initier avec Camille Chautard et Michaël Descostes (ORANO Mining) concernent la construction d'un modèle biogéochimique à l'échelle du site pour l'ancienne mine à ciel ouvert de la Ribière, dans la Creuse, un site de petite taille et bien caractérisé. L'ancienne mine à ciel ouvert a été comblée par des résidus de traitement miniers issus de lixiviation en stalles. Une verse à stériles est également présente. Les écoulements dans ces deux zones convergent vers un ruisseau, après une zone humide permettant une atténuation naturelle. Il s'agit d'une part de construire le modèle conceptuel et numérique des écoulements à l'échelle du site, en zones saturée et non saturée, et en surface ; et d'autre part de construire le modèle géochimique des résidus miniers et des stériles, les deux termes sources présents sur la site. Il s'agit ici d'identifier les phases porteuses de U et Ra, ainsi que les processus de sorption sur les argiles et les oxy-hydroxydes de fer, comme cela a été fait pour le site de l'ancienne mine de Bellezane (Figure 5.4). Il s'agira ensuite de combiner ces deux volets pour construire un modèle transport réactif, 2D voire même 3D, du site, incluant la zone non saturée et l'hétérogénéité des termes sources en sub-surface, pour pouvoir prédire l'évolution du terme source, là encore de manière semblable à ce qui a été fait pour le site de Bellezane en 1D avec le code PhreeqC (Figure 5.5).

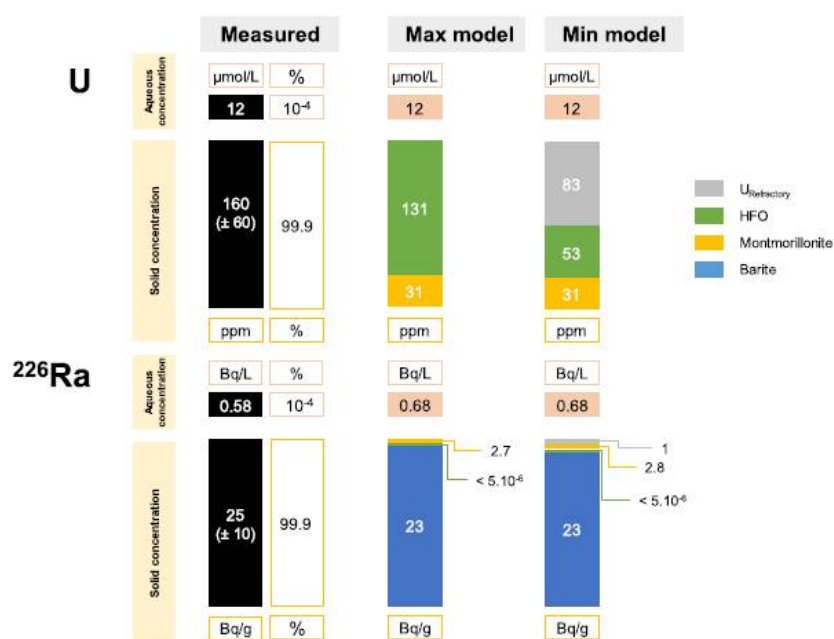


Figure 5.4 – Distribution de U et ^{226}Ra mesurés dans les résidus miniers de Bellezane et calculés par modélisation géochimique. Le modèle Min considère la présence de radioéléments dans des phases héritées et réfractaires, alors que le modèle Max considère que la totalité des radioéléments est réactive. D’après [Ballini et al. \(2020\)](#).

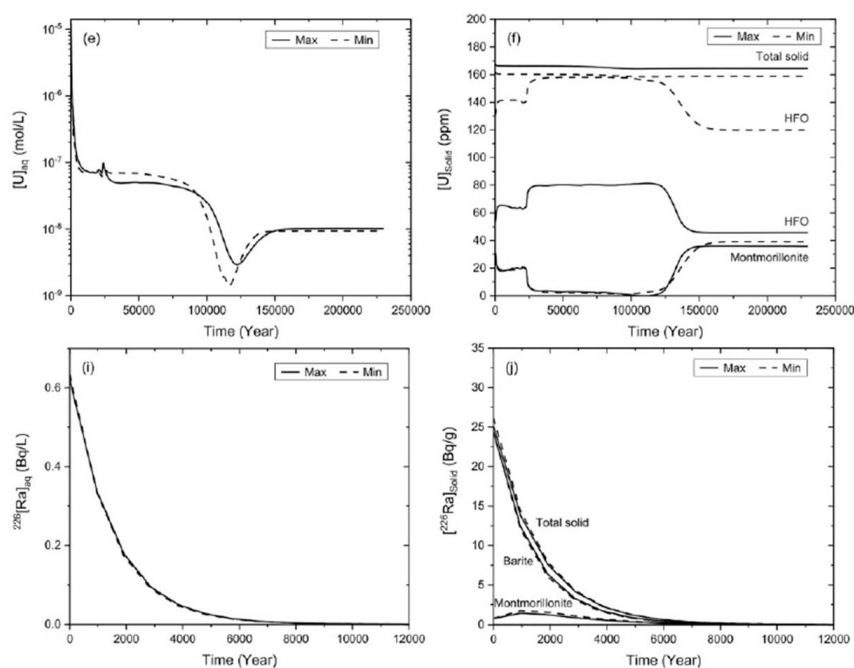


Figure 5.5 – Modélisation transport réactif de l'évolution long terme de U pour le site de Bellezane, dans la phase (e) aqueuse et (f) solide, et de ^{226}Ra dans la phase (i) aqueuse et (j) solide, en tenant compte de la décroissance radioactive. D'après [Ballini et al. \(2020\)](#).

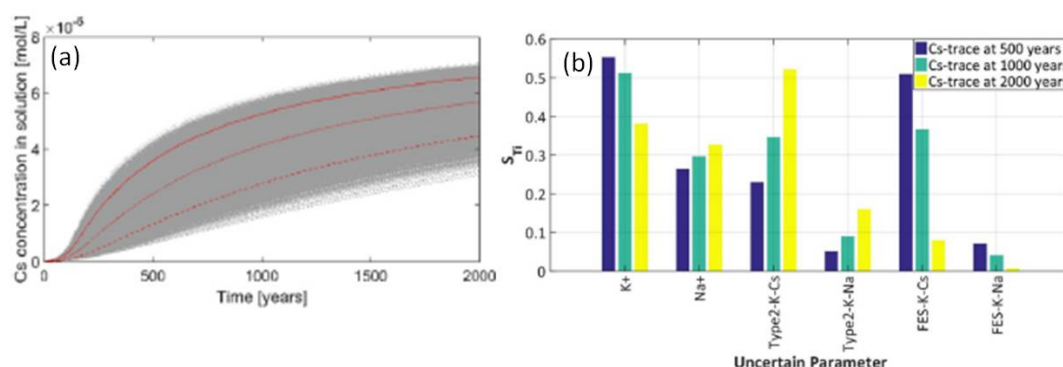


Figure 5.6 – (a) Courbes de percée du Cs modélisées dans les argiles à 0.15 m d'un colis de déchets nucléaires avec une concentration de 10^{-5} mol/L, avec les courbes de 5^e, 50^e et 95^e percentiles en rouge. (b) Indices de sensibilité totale selon Sobol pour les différents paramètres ayant une influence, après 500, 1000 et 2000 ans, pour une avec une concentration en césium de 10^{-5} mol/L. D'après [Ayoub et al. \(2020\)](#)

5.3 Amélioration de la caractérisation des incertitudes dans la modélisation biogéochimique

La prise en compte des incertitudes dans la modélisation numérique est une problématique qui m'intéresse depuis plusieurs années. Dans le cadre de mon projet post-doctoral pour l'Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (Otice), j'avais ainsi développé un modèle de prise en compte des incertitudes pour la dynamique de l'argon-37 dans la zone saturée. L'approche utilisée est une approche globale ([Sobol', 2001](#)), qui requiert la réalisation d'un grand nombre de simulations (> 100 ou $1\,000$) pour explorer l'espace des paramètres. Le logiciel (libre) PSUADE ([Sloan et al., 2016](#); [Tong, 2005](#)) permet la quantification des indices de sensibilité selon Sobol à partir des résultats de simulation. Cette approche a été reprise dans la thèse d'Alexandra Mattei pour la modélisation avec le code METIS des isotopes stables de l'eau dans la zone non saturée et le calcul de recharge.

Je propose de reprendre cette approche pour les modèles des anciennes mines d'uranium. La prise en compte des incertitudes sur les paramètres hydrogéologiques, mais aussi et surtout géochimiques (constantes de sorption, cf Figure 5.6 pour le césium dans le stockage de déchets nucléaires) intéresse particulièrement ORANO Mining et est un sujet de recherche actif ces dernières années ([Ayoub et al., 2020](#)).

Je souhaite également appliquer cette approche pour la modélisation du fonctionnement biogéochimique des rivières et des lacs. L'approche globale de Sobol a ainsi déjà été appliquée à la Seine avec le code C-RIVE ([Wang et al., 2018](#)), permettant d'identifier les paramètres du modèles qui contrôlent la dynamique de l'oxygène dissous, selon les conditions hydrologiques (cf Figure 5.7). L'assimilation des données d'oxygène dissous a également

été mise en place avec le code C-RIVE pour la Seine (Wang et al., 2019), avec une mise à jour des paramètres biogéochimiques du modèle au fur et à mesure des simulations. De tels développements intéressent particulièrement les gestionnaires de la qualité de l'eau, dont le SIAAP.

Pour le calcul du métabolisme des lacs et des rivières, les packages R disponibles (Appling et al., 2018a; Schindler et al., 2017) proposent une approche bayésienne. Les incertitudes sur les paramètres des lois de respiration et de photosynthèse sont prises en compte, et une incertitude est associée aux valeurs de métabolisme. Mon objectif est à court terme de prendre en main ces packages en les utilisant sur les données de petites rivières et des lacs PLANAQUA (stages de M2 financés pour 2021).

Ces projets autour des incertitudes sont une opportunité de développer des collaborations avec les collègues géostatisticiens et mathématiciens de MINES ParisTech.

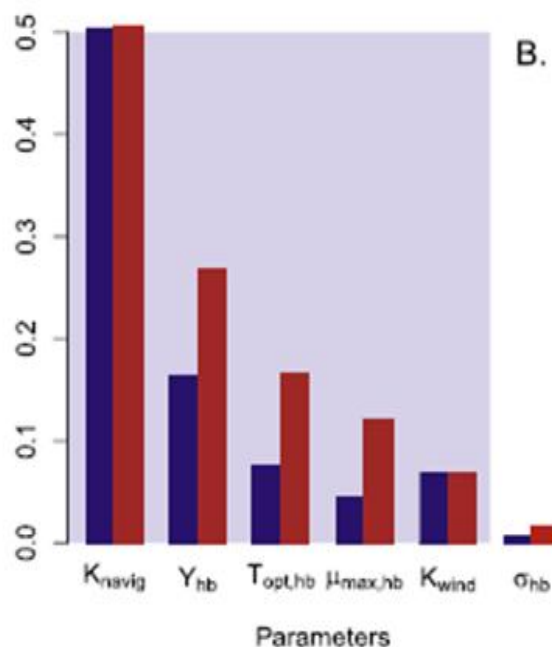


Figure 5.7 – Indices de sensibilité totale selon Sobol pour les différents paramètres du code C-RIVE ayant une influence sur l'évolution de la concentration en oxygène dissous dans la Seine en conditions de hautes eaux. D'après Wang et al. (2018).

5.4 Conclusion générale

Le développement d'approches intégrées telles que présentées dans ce manuscrit est nécessaire pour la caractérisation du fonctionnement biogéochimique de la zone critique, en prenant en compte les processus nombreux et complexes qui sont à l'œuvre dans les différents compartiments, ainsi que la forte variabilité dans l'espace et le temps. Une bonne

connaissance et pratique du terrain doit être maintenue, en lien avec les développements actuels autour des nouveaux traceurs (dont les isotopes) et les mesures haute fréquence. Les jeux de données importants qui sont générés doivent être organisés, stockés, analysés, et à terme interprétés et intégrés dans des modèles, explicatifs et/ou prédictifs. Une certaine maîtrise des outils de modélisation numérique doit donc également être maintenue. Les modèles sont nécessaires pour répondre aux questions scientifiques et sociétales, quantifier l'évolution de la quantité (recharge) et la qualité (CO_2 , O_2 , NO_3 , métaux,...) des eaux de surface et souterraines, dans un contexte de forçage anthropique (pollutions agricoles, activités industrielles..) et climatique (réchauffement, sécheresses, crues...).

L'apport des outils isotopiques est clairement démontré et gagnera à être élargi à d'autres isotopes et d'autres sites d'étude, en gardant autant que possible un lien avec la modélisation. Les isotopes stables de l'eau permettent de tracer les écoulements et de quantifier la recharge de l'échelle du site à celle du bassin versant. Les isotopes du carbone apportent des contraintes supplémentaires pour discriminer les flux et processus biotique et abiotique. De plus en plus d'outils de modélisation numérique à base physique permettent aujourd'hui d'intégrer les isotopes stables ainsi que les réactions et fractionnements isotopiques impliqués.

Le développement des approches de modélisation que j'ai pu initier est basé sur des applications sur des objets de tailles et dans des contextes variés, bassin versant expérimental de l'Orgeval, lacs expérimentaux, plaine de la Bassée, ancienne mine, ce qui permet de développer des collaborations et de bénéficier de complémentarités et d'enrichissements entre les projets. A long terme, les modèles intégrés pourront être utilisés pour appréhender les problématiques sociétales et économiques associées à la zone critique.

Bibliographie

- Abril, G., Richard, S., and Guérin, F. (2006). In situ measurements of dissolved gases (co₂ and ch₄) in a wide range of concentrations in a tropical reservoir using an equilibrator. *Science of The Total Environment*, 354(2) :246–251.
- Ala-aho, P., Soulsby, C., Pokrovsky, O. S., Kirpotin, S. N., Karlsson, J., Serikova, S., Vorobyev, S. N., Manasypov, R. M., Loiko, S., and Tetzlaff, D. (2018). Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape. *Journal of Hydrology*, 556(Supplement C) :279–293.
- Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J. L., Gauthier-Lafaye, F., Probst, A., Andreux, F., and Viville, D. (1999). $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment : The strengbach case study (vosges mountains, france). *Chemical Geology*, 159(1-4) :129–145.
- Appling, A. P., Hall, R. O., J., Yackulic, C. B., and Arroita, M. (2018a). Overcoming equifinality : Leveraging long time series for stream metabolism estimation. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences*, 123(2) :624–645.
- Appling, A. P., Read, J. S., Winslow, L. A., Arroita, M., Bernhardt, E. S., Griffiths, N. A., Hall, R. O., J., Harvey, J. W., Heffernan, J. B., Stanley, E. H., Stets, E. G., and Yackulic, C. B. (2018b). Data descriptor : The metabolic regimes of 356 rivers in the united states. *Scientific Data*, 5.
- Ayoub, A., Pfingsten, W., Podofilini, L., and Sansavini, G. (2020). Uncertainty and sensitivity analysis of the chemistry of cesium sorption in deep geological repositories. *Applied Geochemistry*, 117 :104607.
- Ballini, M., Chautard, C., Nos, J., Phommavanh, V., Beaucaire, C., Besancon, C., Boizard, A., Cathelineau, M., Peiffert, C., Vercouter, T., Vors, E., and Descostes, M. (2020). A multi-scalar study of the long-term reactivity of uranium mill tailings from bellezane site (france). *Journal of Environmental Radioactivity*, 218 :106223.
- Bao, C., Li, L., Shi, Y., and Duffy, C. (2017). Understanding watershed hydrogeochemistry : 1. development of rt-flux-pihm. *Water Resources Research*, 53(3) :2328–2345.

- Barbecot, F., Guillon, S., Pili, E., Larocque, M., Gibert-Brunet, E., Hélie, J.-F., Noret, A., Plain, C., Schneider, V., Mattei, A., and Meyzonnat, G. (2018). Using water stable isotopes in the unsaturated zone to quantify recharge in two contrasted infiltration regimes. *Vadose Zone Journal*, 17(1).
- Barnes, C. J. and Allison, G. B. (1983). The distribution of deuterium and ^{18}O in dry soils : 1. theory. *Journal of Hydrology*, 60(1-4) :141-156.
- Barth, J. A. C., Cronin, A. A., Dunlop, J., and Kalin, R. M. (2003). Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin : Evidence from major elements and stable carbon isotopes in the lagan river (n. ireland). *Chemical Geology*, 200(3-4) :203-216.
- Bastviken, D., Sundgren, I., Natchimuthu, S., Reyier, H., and G  lfalk, M. (2015). Technical note : Cost-efficient approaches to measure carbon dioxide (CO_2) fluxes and concentrations in terrestrial and aquatic environments using mini loggers. *Biogeosciences*, 12(12) :3849-3859.
- Belles, A., Alary, C., Riv  re, A., Guillon, S., Patault, E., Flipo, N., and Franke, C. (2019). Transfer pathways and fluxes of water-soluble pesticides in various compartments of the agricultural catchment of the canche river (northern france). *Water*, 11(7) :1428.
- Benettin, P., Soulsby, C., Birkel, C., Tetzlaff, D., Botter, G., and Rinaldo, A. (2017). Using sas functions and high-resolution isotope data to unravel travel time distributions in headwater catchments. *Water Resources Research*, 53(3) :1864-1878.
- Bethke, C. M., Sanford, R. A., Kirk, M. F., Jin, Q., and Flynn, T. M. (2011). The thermodynamic ladder in geomicrobiology. *American Journal of Science*, 311(3) :183-210.
- Billen, G., Garnier, J., and Hanset, P. (1994). Modeling phytoplankton development in whole drainage networks- the riverstrahler model applied to the seine river system. *Hydrobiologia*, 289(1-3) :119-137.
- Bogena, H., Montzka, C., Huisman, J., Graf, A., Schmidt, M., Stockinger, M., von Hebel, C., Hendricks-Franssen, H., van der Kruk, J., Tappe, W., L  cke, A., Baatz, R., Bol, R., Groh, J., P  tz, T., Jakobi, J., Kunkel, R., Sorg, J., and Vereecken, H. (2018). The tereno-rur hydrological observatory : A multiscale multi-compartment research platform for the advancement of hydrological science. *Vadose Zone Journal*, 17(1) :180055.
- Bottinga, Y. (1969). Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1) :49-64.
- Bowling, D. R., Pataki, D. E., and Randerson, J. T. (2008). Carbon isotopes in terrestrial ecosystem pools and CO_2 fluxes. *New Phytologist*, 178(1) :24-40.

- Brantley, S. L., McDowell, W. H., Dietrich, W. E., White, T. S., Kumar, P., Anderson, S. P., Chorover, J., Lohse, K. A., Bales, R. C., Richter, D. D., Grant, G., and Gaillardet, J. (2017). Designing a network of critical zone observatories to explore the living skin of the terrestrial earth. *Earth Surf. Dynam.*, 5(4) :841–860.
- Braud, I., Bariac, T., Gaudet, J. P., and Vauclin, M. (2005a). Sispat-isotope, a coupled heat, water and stable isotope (hdo and h218o) transport model for bare soil. part i. model description and first verifications. *Journal of Hydrology*, 309(1–4) :277–300.
- Braud, I., Bariac, T., Vauclin, M., Boujamlaoui, Z., Gaudet, J. P., Biron, P., and Richard, P. (2005b). Sispat-isotope, a coupled heat, water and stable isotope (hdo and h218o) transport model for bare soil. part ii. evaluation and sensitivity tests using two laboratory data sets. *Journal of Hydrology*, 309(1–4) :301–320.
- Brière, M. (2018). *Effet d’une régulation bottom-up par le phosphore et top-down par les prédateurs sur le métabolisme de plans d’eau artificiels*. Master.
- Brunet, F., Potot, C., Probst, A., and Probst, J. L. (2011). Stable carbon isotope evidence for nitrogenous fertilizer impact on carbonate weathering in a small agricultural watershed. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(19) :2682–2690.
- Burke, A., Present, T. M., Paris, G., Rae, E. C. M., Sandilands, B. H., Gaillardet, J., Peucker-Ehrenbrink, B., Fischer, W. W., McClelland, J. W., Spencer, R. G. M., Voss, B. M., and Adkins, J. F. (2018). Sulfur isotopes in rivers : Insights into global weathering budgets, pyrite oxidation, and the modern sulfur cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 496 :168–177.
- Campeau, A., Bishop, K., Nilsson, M. B., Klemetsson, L., Laudon, H., Leith, F. I., Öquist, M., and Wallin, M. B. (2018). Stable carbon isotopes reveal soil-stream dic linkages in contrasting headwater catchments. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences*, 123(1) :149–167.
- Chapman, T. (1999). A comparison of algorithms for stream flow recession and baseflow separation. *Hydrological Processes*, 13(5) :701–714.
- Chorover, J., Derry, L. A., and McDowell, W. H. (2017). Concentration-discharge relations in the critical zone : Implications for resolving critical zone structure, function, and evolution. *Water Resources Research*, 53(11) :8654–8659.
- Clark, I. D. and Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- Cole, J. J. and Caraco, N. F. (1998). Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of sf6. *Limnology and Oceanography*, 43(4) :647–656.

- Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., Duarte, C. M., Kortelainen, P., Downing, J. A., Middelburg, J. J., and Melack, J. (2007). Plumbing the global carbon cycle : Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10(1) :171–184.
- Cox, B. A. (2003). A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. *Science of the Total Environment*, 314 :303–334.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465) :1702–1703.
- Crawford, J. T., Stanley, E. H., Dornblaser, M. M., and Striegl, R. G. (2017). Co2 time series patterns in contrasting headwater streams of north america. *Aquatic Sciences*, 79(3) :473–486.
- Cremona, F., Laas, A., Noges, P., and Noges, T. (2014). High-frequency data within a modeling framework : On the benefit of assessing uncertainties of lake metabolism. *Ecological Modelling*, 294 :27–35.
- Cucchi, K., Rivière, A., Baudin, A., Berrhouma, A., Durand, V., Rejiba, F., Rubin, Y., and Flipo, N. (2018). Lomos-mini : A coupled system quantifying transient water and heat exchanges in streambeds. *Journal of Hydrology*, 561 :1037–1047.
- Curie, F., Ducharne, A., Sebilo, M., and Bendjoudi, H. (2009). Denitrification in a hyporheic riparian zone controlled by river regulation in the seine river basin (france). *Hydrological Processes*, 23(5) :655–664.
- Deirmendjian, L. and Abril, G. (2018). Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface : isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed. *Journal of Hydrology*, 558 :129–143.
- Doctor, D. H., Kendall, C., Sebestyen, S. D., Shanley, J. B., Ohte, N., and Boyer, E. W. (2008). Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (dic) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream. *Hydrological Processes*, 22(14) :2410–2423.
- Druhan, J. L., Fernandez, N., Wang, J., Dietrich, W. E., and Rempe, D. (2017). Seasonal shifts in the solute ion ratios of vadose zone rock moisture from the eel river critical zone observatory. *Acta Geochimica*, 36(3) :385–388.
- Druhan, J. L., Guillon, S., Lincker, M., and Arora, B. (2020). Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils and saturated systems : a reactive transport modeling benchmark study. *Computational Geosciences*.
- Druhan, J. L., Steefel, C. I., Conrad, M. E., and DePaolo, D. J. (2014). A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport : I. a comprehensive model of sulfur cycling and d34s fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124 :366–393.

- Druhan, J. L., Steefel, C. I., Molins, S., Williams, K. H., Conrad, M. E., and Depaolo, D. J. (2012). Timing the onset of sulfate reduction over multiple subsurface acetate amendments by measurement and modeling of sulfur isotope fractionation. *Environmental Science and Technology*, 46(16) :8895–8902.
- Druhan, J. L., Winnick, M. J., and Thullner, M. (2019). Stable isotope fractionation by transport and transformation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1) :239–264.
- Dwivedi, D., Arora, B., Steefel, C. I., Dafflon, B., and Versteeg, R. (2018a). Hot spots and hot moments of nitrogen in a riparian corridor. *Water Resources Research*, 54(1) :205–222.
- Dwivedi, D., Steefel, C. I., Arora, B., Newcomer, M., Moulton, J. D., Dafflon, B., Faybishenko, B., Fox, P., Nico, P., Spycher, N., Carroll, R., and Williams, K. H. (2018b). Geochemical exports to river from the intrameander hyporheic zone under transient hydrologic conditions : East river mountainous watershed, colorado. *Water Resources Research*, 54(10) :8456–8477.
- Eckhardt, K. (2005). How to construct recursive digital filters for baseflow separation. *Hydrological Processes*, 19(2) :507–515.
- Escoffier, N., Bensoussan, N., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., David, A., Métivier, F., and Groleau, A. (2018). Estimating ecosystem metabolism from continuous multi-sensor measurements in the seine river. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24) :23451–23467.
- Finlay, J. C. (2003). Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed. *Biogeochemistry*, 62(3) :231–252.
- Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Thery, S., and Ledoux, E. (2007a). Modeling nitrate fluxes at the catchment scale using the integrated tool cawaqs. *Science of the Total Environment*, 375(1-3) :69–79.
- Flipo, N., Jeannee, N., Poulin, M., Even, S., and Ledoux, E. (2007b). Assessment of nitrate pollution in the grand morin aquifers (france) : Combined use of geostatistics and physically based modeling. *Environmental Pollution*, 146(1) :241–256.
- Floury, P., Gaillardet, J., Gayer, E., Bouchez, J., Tallec, G., Ansart, P., Koch, F., Gorge, C., Blanchouin, A., and Roubaty, J. L. (2017). The potamochemical symphony : new progress in the high-frequency acquisition of stream chemical data. *Hydrology and Earth System Sciences*, 21(12) :6153–6165.
- Fovet, O., Humbert, G., Dupas, R., Gascuel-Oudou, C., Gruau, G., Jaffrezic, A., Thelusma, G., Faucheux, M., Gilliet, N., Hamon, Y., and Grimaldi, C. (2018). Seasonal variability of stream water quality response to storm events captured using high-frequency and multi-parameter data. *Journal of Hydrology*, 559 :282–293.

- Friedrichs, G., Bock, J., Temps, F., Fietzek, P., Kortzinger, A., and Wallace, D. W. R. (2010). Toward continuous monitoring of seawater (co2)-c-13/(co2)-c-12 isotope ratio and pco(2) : Performance of cavity ringdown spectroscopy and gas matrix effects. *Limnology and Oceanography-Methods*, 8 :539–551.
- Gaillardet, J., Braud, I., Hankard, F., Anquetin, S., Bour, O., Dorfliger, N., de Dreuz, J., Galle, S., Galy, C., Gogo, S., Gourcy, L., Habets, F., Laggoun, F., Longuevergne, L., Le Borgne, T., Naaim-Bouvet, F., Nord, G., Simonneaux, V., Six, D., Tallec, T., Valentin, C., Abril, G., Allemand, P., Arènes, A., Arfib, B., Arnaud, L., Arnaud, N., Arnaud, P., Audry, S., Comte, V. B., Batiot, C., Battais, A., Bellot, H., Bernard, E., Bertrand, C., Bessière, H., Binet, S., Bodin, J., Bodin, X., Boithias, L., Bouchez, J., Boudevillain, B., Moussa, I. B., Branger, F., Braun, J. J., Brunet, P., Caceres, B., Calmels, D., Cappelaere, B., Celle-Jeanton, H., Chabaux, F., Chalikakis, K., Champollion, C., Copard, Y., Cotel, C., Davy, P., Deline, P., Delrieu, G., Demarty, J., Dessert, C., Dumont, M., Emblanch, C., Ezzahar, J., Estèves, M., Favier, V., Faucheux, M., Filizola, N., Flammarion, P., Floury, P., Fovet, O., Fournier, M., Francez, A. J., Gandois, L., Gascuel, C., Gayer, E., Genthon, C., Gérard, M. F., Gilbert, D., Gouttevin, I., Grippa, M., Gruau, G., Jardani, A., Jeanneau, L., Join, J. L., Jourde, H., Karbou, F., Labat, D., Lagadeuc, Y., Lajeunesse, E., Lastennet, R., Lavado, W., Lawin, E., Lebel, T., Le Bouteiller, C., Legout, C., Lejeune, Y., Le Meur, E., Le Moigne, N., Lions, J., Lucas, A., et al. (2018). Ozcar : The french network of critical zone observatories. *Vadose Zone Journal*, 17(1) :180067.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., and Allègre, C. J. (1999). Global silicate weathering and co2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1) :3–30.
- Garnier, J. and Billen, G. (1994). Ecological interactions in a shallow sand-pit lake (lake créteil, parisian basin, france) : a modelling approach. *Hydrobiologia*, 275-276(1) :97–114.
- Garnier, J., Billen, G., and Coste, M. (1995). Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the network of the seine river - observations and modeling. *Limnology and Oceanography*, 40(4) :750–765.
- Garnier, J., Marescaux, A., Guillon, S., Vilmin, L., Rocher, V., Billen, G., Thieu, V., Silvestre, M., Passy, P., Raimonet, M., Groleau, A., Théry, S., Tallec, G., and Flipo, N. (2019). *Ecological Functioning of the Seine River : From Long-Term Modelling Approaches to High-Frequency Data Analysis*, pages 1–28. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Geng, T. (2020). *Dynamique du carbone inorganique dissous et du d13CDIC sur le bassin versant de l'Orgeval*. Master.
- Gibson, B. D., Amos, R. T., and Blowes, D. W. (2011). S-34/s-32 fractionation during sulfate reduction in groundwater treatment systems : Reactive transport modeling. *Environmental Science and Technology*, 45(7) :2863–2870.

- Goblet, P. (1989). Programme metis : Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé - notice de conception au 9/02/89. Report, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Gonfiantini, R. (1986). *Environmental isotopes in lake studies*, volume 2, book section 3, pages 113–168. Elsevier, Amsterdam.
- Gralher, B., Herbstritt, B., Weiler, M., Wassenaar, L. I., and Stumpp, C. (2018). Correcting for biogenic gas matrix effects on laser-based pore water-vapor stable isotope measurements. *Vadose Zone Journal*, 17(1) :10.
- Groleau, A., Sarazin, G., Vinçon-Leite, B., Tassin, B., and Quiblier-Llobéras, C. (2000). Tracing calcite precipitation with specific conductance in a hard water alpine lake (lake bourget). *Water Research*, 34(17) :4151–4160.
- Guildford, S. J. and Hecky, R. E. (2000). Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans : Is there a common relationship? *Limnology and Oceanography*, 45(6) :1213–1223.
- Guillon, S., Thorel, M., Flipo, N., Oursel, B., Claret, C., Fayolle, S., Bertrand, C., Rappelle, B., Piegay, H., Olivier, J.-M., Vienney, A., Marmonier, P., and Franquet, E. (2019). Functional classification of artificial alluvial ponds driven by connectivity with the river : Consequences for restoration. *Ecological Engineering*, 127 :394–403.
- Hall, R. O., J., Tank, J. L., Baker, M. A., Rosi-Marshall, E. J., and Hotchkiss, E. R. (2016). Metabolism, gas exchange, and carbon spiraling in rivers. *Ecosystems*, 19(1) :73–86.
- Hall, R. O. and Hotchkiss, E. R. (2017). *Stream Metabolism*, volume 2, book section 34, pages 219–233. Elsevier.
- Hargreaves, G. H. and Samani, Z. A. (1982). Estimating potential evapotranspiration. *Journal of the Irrigation & Drainage Division - ASCE*, 108(IR3) :225–230.
- Haverd, V. and Cuntz, M. (2010). Soil–litter–iso : A one-dimensional model for coupled transport of heat, water and stable isotopes in soil with a litter layer and root extraction. *Journal of Hydrology*, 388 :438–453.
- He, Z., Unger-Shayesteh, K., Vorogushyn, S., Weise, S. M., Kalashnikova, O., Gafurov, A., Duethmann, D., Barandun, M., and Merz, B. (2019). Constraining hydrological model parameters using water isotopic compositions in a glacierized basin, central asia. *Journal of Hydrology*, 571 :332–348.
- Heinrich, I., Balanzategui, D., Bens, O., Blasch, G., Blume, T., Böttcher, F., Borg, E., Brademann, B., Brauer, A., Conrad, C., Dietze, E., Dräger, N., Fiener, P., Gerke, H. H., Güntner, A., Heine, I., Helle, G., Herbrich, M., Harfenmeister, K., Heußner, K.-U., Hohmann, C., Itzerott, S., Jurasinski, G., Kaiser, K., Kappler, C., Koebsch, F., Liebner, S., Lischeid, G., Merz, B., Missling, K. D., Morgner, M., Pinkerneil, S., Plessen, B., Raab, T., Ruhtz, T., Sachs, T., Sommer, M., Spengler, D., Stender, V., Stüve, P., and Wilken,

- F. (2018). Interdisciplinary geo-ecological research across time scales in the northeast german lowland observatory (tereno-ne). *Vadose Zone Journal*, 17(1) :180116.
- Herbstritt, B., Gralher, B., and Weiler, M. (2012). Continuous in situ measurements of stable isotopes in liquid water. *Water Resources Research*, 48(3) :W03601.
- Hélie, J.-F., Hillaire-Marcel, C., and Rondeau, B. (2002). Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the st. lawrence river—isotopic and chemical constraint. *Chemical Geology*, 186(1) :117–138.
- Hotchkiss, E. R., Sadro, S., and Hanson, P. C. (2018). Toward a more integrative perspective on carbon metabolism across lentic and lotic inland waters. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3) :57–63.
- Jiang, Y., Hu, Y., and Schirmer, M. (2013). Biogeochemical controls on daily cycling of hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in a karst spring-fed pool. *Journal of Hydrology*, 478 :157–168.
- Johnson, M. S., Billett, M. F., Dinsmore, K. J., Wallin, M., Dyson, K. E., and Jassal, R. S. (2010). Direct and continuous measurement of dissolved carbon dioxide in freshwater aquatic systems—method and applications. *Ecohydrology*, 3(1) :68–78.
- Kirchner, J. W. (2016a). Aggregation in environmental systems-part 1 : Seasonal tracer cycles quantify young water fractions, but not mean transit times, in spatially heterogeneous catchments. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(1) :279–297.
- Kirchner, J. W. (2016b). Aggregation in environmental systems-part 2 : Catchment mean transit times and young water fractions under hydrologic nonstationarity. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20(1) :299–328.
- Klaus, J. and McDonnell, J. J. (2013). Hydrograph separation using stable isotopes : Review and evaluation. *Journal of Hydrology*, 505 :47–64.
- Knighton, J., Saia, S. M., Morris, C. K., Archiblad, J. A., and Walter, M. T. (2017). Ecohydrologic considerations for modeling of stable water isotopes in a small intermittent watershed. *Hydrological Processes*, 31(13) :2438–2452.
- Koeniger, P., Gaj, M., Beyer, M., and Himmelsbach, T. (2016). Review on soil water isotope-based groundwater recharge estimations. *Hydrological Processes*, 30(16) :2817–2834.
- Kuppel, S., Tetzlaff, D., Maneta, M. P., and Soulsby, C. (2018). Ech2o-iso 1.0 : water isotopes and age tracking in a process-based, distributed ecohydrological model. *Geosci. Model Dev.*, 11(7) :3045–3069.
- Kurylyk, B. L. and MacQuarrie, K. T. B. (2013). The uncertainty associated with estimating future groundwater recharge : A summary of recent research and an example from a small unconfined aquifer in a northern humid-continental climate. *Journal of Hydrology*, 492 :244–253.

- Landwehr, J. and Coplen, T. (2004). Line-conditioned excess : A new method for characterizing stable hydrogen and oxygen isotope ratios in hydrologic systems. Report, International Atomic Energy Agency (IAEA).
- Li, J., You, K. H., Zhan, H. B., and Huang, G. H. (2012). Analytical solution to subsurface air pressure in a three-layer unsaturated zone with atmospheric pressure changes. *Transport in Porous Media*, 93(3) :461–474.
- Li, L. (2019). Watershed reactive transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 85(1) :381–418.
- Li, L., Bao, C., Sullivan, P. L., Brantley, S., Shi, Y., and Duffy, C. (2017). Understanding watershed hydrogeochemistry : 2. synchronized hydrological and geochemical processes drive stream chemostatic behavior. *Water Resources Research*, 53(3) :2346–2367.
- Maher, K., DePaolo, D. J., and Christensen, J. N. (2006). U-sr isotopic speedometer : Fluid flow and chemical weathering rates in aquifers. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(17) :4417–4435.
- Maloszewski, P. and Zuber, A. (1993). Principles and practice of calibration and validation of mathematical models for the interpretation of environmental tracer data in aquifers. *Advances in Water Resources*, 16(3) :173–190.
- Marescaux, A., Thieu, V., Borges, A. V., and Garnier, J. (2018). Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted seine river in france. *Scientific Reports*, 8.
- Marescaux, A., Thieu, V., Gypens, N., Silvestre, M., and Garnier, J. (2020). Modeling inorganic carbon dynamics in the seine river continuum in france. *Hydrology and Earth System Sciences*, 24(5) :2379–2398.
- Marx, A., Conrad, M., Aizinger, V., Prechtel, A., Van Geldern, R., and Barth, J. A. C. (2018). Groundwater data improve modelling of headwater stream co2 outgassing with a stable dic isotope approach. *Biogeosciences*, 15(10) :3093–3106.
- Marx, A., Dusek, J., Jankovec, J., Sanda, M., Vogel, T., Geldern, R., Hartmann, J., and Barth, J. A. C. (2017). A review of co2 and associated carbon dynamics in headwater streams : A global perspective. *Reviews of Geophysics*, 55(2) :560–585.
- Mattei, A., Barbecot, F., Guillon, S., Goblet, P., Hélie, J.-F., and Meyzonnat, G. (2019). Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(20) :1613–1622.
- Mattei, A., Goblet, P., Barbecot, F., and Guillon, S. (2020a). Pore water isotope fingerprints to understand the spatiotemporal groundwater recharge variability in ungauged watersheds. *Vadose Zone Journal*.

- Mattei, A., Goblet, P., Barbecot, F., Guillon, S., Coquet, Y., and Wang, S. (2020b). Can soil hydraulic parameters be estimated from the stable isotope composition of pore water from a single soil profile? *Water*, 12(2) :393.
- McGuire, K. J. and McDonnell, J. J. (2006). A review and evaluation of catchment transit time modeling. *Journal of Hydrology*, 330(3-4) :543–563.
- Mächler, L., Brennwald, M. S., and Kipfer, R. (2012). Membrane inlet mass spectrometer for the quasi-continuous on-site analysis of dissolved gases in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 46(15) :8288–8296.
- Meybeck, M. (1993). Riverine transport of atmospheric carbon : Sources, global typology and budget. *Water, Air, & Soil Pollution*, 70(1-4) :443–463.
- Mook, W. G., Bommerso.Jc, and Staverma.Wh (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon-dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22(2) :169–176.
- Mouchel, J.-M., Rocha, S., Rivière, A., and Tallec, G. (2016). Caractérisation de la géochimie des interfaces nappe-rivière du bassin des avenelles. Report.
- Mouhri, A., Flipo, N., Rejiba, F., Bodet, L., Jost, A., Durand, V., and Goblet, P. (2013). Caractérisation et quantification spatio-temporelle des échanges hydriques dans la vallée incisée des avenelles. Report.
- Needoba, J. A., Peterson, T. D., and Johnson, K. S. (2012). *Method for the Quantification of Aquatic Primary Production and Net Ecosystem Metabolism Using In Situ Dissolved Oxygen Sensors*, book section 4, pages 73–101. Springer, New York.
- Newcomer, M. E., Hubbard, S. S., Fleckenstein, J. H., Maier, U., Schmidt, C., Thullner, M., Ulrich, C., Flipo, N., and Rubin, Y. (2018). Influence of hydrological perturbations and riverbed sediment characteristics on hyporheic zone respiration of co₂ and n₂. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences*, 123(3) :902–922.
- O'Donnell, B. and Hotchkiss, E. R. (2019). Coupling concentration- and process-discharge relationships integrates water chemistry and metabolism in streams. *Water Resources Research*, 55(12) :10179–10190.
- Odum, H. T. (1956). Primary production in flowing waters. *Limnology and Oceanography*, 1(2) :102–117.
- Oerter, E. J. and Bowen, G. (2017). In situ monitoring of h and o stable isotopes in soil water reveals ecohydrologic dynamics in managed soil systems. *Ecohydrology*.
- Orlowski, N., Breuer, L., and McDonnell, J. J. (2016a). Critical issues with cryogenic extraction of soil water for stable isotope analysis. *Ecohydrology*, 9(1) :3–10.
- Orlowski, N., Pratt, D. L., and McDonnell, J. J. (2016b). Intercomparison of soil pore water extraction methods for stable isotope analysis. *Hydrological Processes*, 30(19) :3434–3449.

- Parker, S. R., Gammons, C. H., Poulson, S. R., and DeGrandpre, M. D. (2007). Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper clark fork river, montana, usa. *Applied Geochemistry*, 22(7) :1329–1343.
- Penman, H. L. (1948). Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proc. R. Soc. London*, 193 :120–145.
- Plummer, L. and Busenberg, E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in co₂-h₂o solutions between 0 and 90 c, and an evaluation of the aqueous model for the system caco₃-co₂-h₂o. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 46 :1011–1040.
- Polsenaere, P. and Abril, G. (2012). Modelling co₂ degassing from small acidic rivers using water pco₂, dic and d13c-dic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91(0) :220–239.
- Raymond, P. A., Zappa, C. J., Butman, D., Bott, T. L., Potter, J., Mulholland, P., Laursen, A. E., McDowell, W. H., and Newbold, D. (2012). Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography : Fluids and Environments*, 2(1) :41–53.
- Renard, F. and Tognelli, A. (2016). A new quasi-3d unsaturated–saturated hydrogeologic model of the plateau de saclay (france). *Journal of Hydrology*, 535 :495–508.
- Riley, A. J. and Dodds, W. K. (2012). Whole-stream metabolism : strategies for measuring and modeling diel trends of dissolved oxygen. *Freshwater Science*, 32(1) :56–69.
- Rivière, A., Flipo, N., Goblet, P., and Berrhouma, A. (2020). Thermal reactivity at the stream–aquifer interface. *Hydrogeology Journal*, 28(5) :1735–1753.
- Rivière, A., Mouhri, A., Baudin, A., Berrhouma, A., Bodet, L., Cucchi, K., Cuisinier, E., Durand, V., Hovhannissian, G., Rejiba, F., Rubin, Y., and Flipo, N. (2014). Développement d’un système de caractérisation in situ des propriétés hydrodynamiques et thermiques de la zone hyporhéique. Report.
- Rodríguez-Escales, P., van Breukelen, B. M., Vidal-Gavilan, G., Soler, A., and Folch, A. (2014). Integrated modeling of biogeochemical reactions and associated isotope fractionations at batch scale : A tool to monitor enhanced biodenitrification applications. *Chemical Geology*, 365 :20–29.
- Schanen, O. (1998). *Analyse et modélisation de l’impact hydrodynamique et biogéochimique des lacs de gravière sur la nappe alluviale du Val de Seine*. Phd thesis.
- Schindler, D. E., Jankowski, K., A’mar, Z. T., and Holtgrieve, G. W. (2017). Two-stage metabolism inferred from diel oxygen dynamics in aquatic ecosystems. *Ecosphere*, 8(6) :e01867.
- Schluter, M. and Gentz, T. (2008). Application of membrane inlet mass spectrometry for online and in situ analysis of methane in aquatic environments. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19(10) :1395–1402.

- Schulte, P., van Geldern, R., Freitag, H., Karim, A., Negrel, P., Petelet-Giraud, E., Probst, A., Probst, J.-L., Telmer, K., Veizer, J., and Barth, J. A. C. (2011). Applications of stable water and carbon isotopes in watershed research : Weathering, carbon cycling, and water balances. *Earth-Science Reviews*, 109(1-2) :20–31.
- Sentelhas, P. C., Gillespie, T. J., and Santos, E. A. (2010). Evaluation of fao penman–monteith and alternative methods for estimating reference evapotranspiration with missing data in southern ontario, canada. *Agricultural Water Management*, 97(5) :635–644.
- Sloan, J., Sun, Y., and Carrigan, C. R. (2016). Uncertainty quantification for discrimination of nuclear events as violations of the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *Journal of Environmental Radioactivity*, 155-156.
- Sobol', I. M. (2001). Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their monte carlo estimates. *Mathematics and Computers in Simulation*, 55(1-3) :271–280.
- Soderberg, K., Good, S. P., Wang, L., and Caylor, K. (2012). Stable isotopes of water vapor in the vadose zone : A review of measurement and modeling techniques. *Vadose Zone Journal*, 11(3).
- Soulsby, C., Birkel, C., Geris, J., Dick, J., Tunaley, C., and Tetzlaff, D. (2015). Stream water age distributions controlled by storage dynamics and nonlinear hydrologic connectivity : Modeling with high-resolution isotope data. *Water Resources Research*, 51(9) :7759–7776.
- Spence, J. and Telmer, K. (2005). The role of sulfur in chemical weathering and atmospheric co₂ fluxes : Evidence from major ions, delta c-13(dic), and delta s-34(so₄) in rivers of the canadian cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(23) :5441–5458.
- Sprenger, M., Herbstritt, B., and Weiler, M. (2015). Established methods and new opportunities for pore water stable isotope analysis. *Hydrological Processes*, 29(25) :5174–5192.
- Sprenger, M., Leistert, H., Gimbel, K., and Weiler, M. (2016). Illuminating hydrological processes at the soil-vegetation-atmosphere interface with water stable isotopes. *Reviews of Geophysics*, 54(3) :674–704.
- Sprenger, M., Tetzlaff, D., Buttle, J., Laudon, H., Leistert, H., Mitchell, C., Snelgrove, J., Weiler, M., and Soulsby, C. (2017). Measuring and modelling stable isotopes of mobile and bulk soil water. *Vadose Zone Journal*.
- Stadnyk, T. A., Delavau, C., Kouwen, N., and Edwards, T. W. D. (2013). Towards hydrological model calibration and validation : simulation of stable water isotopes using the isowatflood model. *Hydrological Processes*, 27(25) :3791–3810.
- Staehr, P. A., Bade, D., Van de Bogert, M. C., Koch, G. R., Williamson, C., Hanson, P., Cole, J. J., and Kratz, T. (2010). Lake metabolism and the diel oxygen technique : State of the science. *Limnology and Oceanography-Methods*, 8 :628–644.

- Staehr, P. A., Testa, J. M., Kemp, W. M., Cole, J. J., Sand-Jensen, K., and Smith, S. V. (2012). The metabolism of aquatic ecosystems : history, applications, and future challenges. *Aquatic Sciences*, 74(1) :15–29.
- Steefel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P. C., Mayer, K. U., Meeussen, J. C. L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Simunek, J., Spycher, N., Yabusaki, S. B., and Yeh, G. T. (2015). Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Computer Geosciences*, pages 1–34.
- Steefel, C. I., Druhan, J. L., and Maher, K. (2014). *Modeling coupled chemical and isotopic equilibration rates*, volume 10 of *Procedia Earth and Planetary Science*, pages 208–217.
- Stumpp, C. and Hendry, M. J. (2012). Spatial and temporal dynamics of water flow and solute transport in a heterogeneous glacial till : The application of high-resolution profiles of delta o-18 and delta h-2 in pore waters. *Journal of Hydrology*, 438 :203–214.
- Stumpp, C. and Maloszewski, P. (2010). Quantification of preferential flow and flow heterogeneities in an unsaturated soil planted with different crops using the environmental isotope $\delta^{18}\text{O}$. *Journal of Hydrology*, 394(3-4) :407–415.
- Stumpp, C., Maloszewski, P., Stichler, W., and Fank, J. (2009). Environmental isotope ($\delta^{18}\text{O}$) and hydrological data to assess water flow in unsaturated soils planted with different crops : Case study lysimeter station "wagna" (austria). *Journal of Hydrology*, 369(1-2) :198–208.
- Sullivan, P. L., Ma, L., West, N., Jin, L., Karwan, D. L., Noireaux, J., Steinhoefel, G., Gaines, K. P., Eissenstat, D. M., Gaillardet, J., Derry, L. A., Meek, K., Hynek, S., and Brantley, S. L. (2016). Cz-tope at susquehanna shale hills czo : Synthesizing multiple isotope proxies to elucidate critical zone processes across timescales in a temperate forested landscape. *Chemical Geology*, 445 :103–119.
- Telmer, K. and Veizer, J. (1999). Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, canada : carbon isotope perspectives. *Chemical Geology*, 159(1-4) :61–86.
- Thibodeaux, L., Poulin, M., and Even, S. (1994). A model for enhanced aeration of streams by motor vessels with application to the seine river. *Journal of Hazardous Materials*, 37(3) :459–473.
- Thornthwaite, C. W. (1948). An approach toward a rational classification of climate. *Geographical Review*, 38(1) :55–94.
- Thouement, H. A. A., Kuder, T., Heimovaara, T. J., and van Breukelen, B. M. (2019). Do csia data from aquifers inform on natural degradation of chlorinated ethenes in aquitards? *Journal of Contaminant Hydrology*, 226 :103520.
- Tong, C. (2005). Psuade user's manual. Report LLNL-SM-407882, Lawrence Livermore National Laboratory.

- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with hytec. *Computers and Geosciences*, 29(3) :265–275.
- Vannote, R. L., Minshall, G. W., Cummins, K. W., Sedell, J. R., and Cushing, C. E. (1980). The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 37(1) :130–137.
- Vautier, C., Abhervé, R., Labasque, T., Laverman, A. M., Guillou, A., Chatton, E., Dupont, P., Aquilina, L., and de Dreuzy, J.-R. (2020). Mapping gas exchanges in headwater streams with membrane inlet mass spectrometry. *Journal of Hydrology*, 581 :124398.
- Venkiteswaran, J. J., Schiff, S. L., and Wallin, M. B. (2014). Large carbon dioxide fluxes from headwater boreal and sub-boreal streams. *PLOS ONE*, 9(7) :e101756.
- Vilmin, L., Flipo, N., Escoffier, N., and Groleau, A. (2016a). Estimation of the water quality of a large urbanized river as defined by the european wfd : what is the optimal sampling frequency ? *Environmental Science and Pollution Research*, pages 1–17.
- Vilmin, L., Flipo, N., Escoffier, N., Rocher, V., and Groleau, A. (2016b). Carbon fate in a large temperate human-impacted river system : Focus on benthic dynamics. *Global Biogeochemical Cycles*, 30 :1–19.
- Vionnet, V., Brun, E., Morin, S., Boone, A., Faroux, S., Le Moigne, P., Martin, E., and Willemet, J. M. (2012). The detailed snowpack scheme crocus and its implementation in surfex v7.2. *Geoscientific Model Development*, 5(3) :773–791.
- Wang, S., Flipo, N., and Romary, T. (2018). Time-dependent global sensitivity analysis of the c-rive biogeochemical model in contrasted hydrological and trophic contexts. *Water Research*, 144 :341–355.
- Wang, S., Flipo, N., and Romary, T. (2019). Oxygen data assimilation for estimating micro-organism communities’ parameters in river systems. *Water Research*, 165 :115021.
- Wanner, C., Druhan, J. L., Amos, R. T., Alt-Epping, P., and Steefel, C. I. (2015). Benchmarking the simulation of cr isotope fractionation. *Computational Geosciences*, 19(3) :497–521.
- Wanner, P., Parker, B. L., Chapman, S. W., Aravena, R., and Hunkeler, D. (2016). Quantification of degradation of chlorinated hydrocarbons in saturated low permeability sediments using compound-specific isotope analysis. *Environmental Science and Technology*, 50(11) :5622–5630.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97(C5) :7373–7382.
- Wassenaar, L. I., Hendry, M. J., Chostner, V. L., and Lis, G. P. (2008). High resolution pore water d2h and d18o measurements by h2o(liquid)/h2o(vapor) equilibration laser spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 42(24) :9262–9267.

- Werner, M., Langebroek, P. M., Carlsen, T., Herold, M., and Lohmann, G. (2011). Stable water isotopes in the echam5 general circulation model : Toward high-resolution isotope modeling on a global scale. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 116(15).
- Winslow, L. A., Zwart, J. A., Batt, R. D., Dugan, H., Woolway, R. I., Corman, J., Hanson, P. C., and Read, J. S. (2016). Lakemetabolizer : An r package for estimating lake metabolism from free-water oxygen using diverse statistical models. *Inland Waters*, 6(4) :622–636.
- Xian, Y., Jin, M., Zhan, H., and Liu, Y. (2019). Reactive transport of nutrients and bioclogging during dynamic disconnection process of stream and groundwater. *Water Resources Research*, 55(5) :3882–3903.
- Zavadlav, S., Kanduč, T., McIntosh, J., and Lojen, S. (2013). Isotopic and chemical constraints on the biogeochemistry of dissolved inorganic carbon and chemical weathering in the karst watershed of krka river (slovenia). *Aquatic Geochemistry*, 19(3) :209–230.

Annexe A

Curriculum vitae

Sophie GUILLON

Née le 22 mai 1988
Centre de Géosciences
MINES ParisTech, PSL Research University
35 rue St. Honoré, 77300 Fontainebleau
Tél. : +33 1 64 69 47 48 / +33 6 76 52 73 49
Courriel : sophie.guillon@mines-paristech.fr

Enseignant Chercheur à MINES ParisTech Transferts et Réactivité Biogéochimique en Zone Critique Géochimie isotopique, Modélisation Docteur de l'IPGP, École Normale Supérieure

A.1 Domaines de compétence

Instrumentation et Suivi *in situ*

- Instrumentation, échantillonnage (eau et air) et monitoring en site naturel (Alpes, Québec, bassin versant de l'Orgeval, gravières de la Bassée).
- Suivi *in situ* de la composition chimique et isotopique des gaz du sol, du sous-sol et dissous dans l'eau (en particulier CO₂).
- Échantillonnage et analyse de la composition isotopique de l'eau du sol, souterraine, de surface et des précipitations.
- Acquisitions de séries temporelles à haute résolution et sur le long terme (sol, air, eau), en particulier paramètres physico-chimiques de l'eau, dont oxygène dissous.

Analyse

- Spectroscopies d'absorption laser et de masse pour la mesure de la composition isotopique du carbone (CO_2), de l'oxygène et de l'hydrogène (H_2O).
- Spectroscopie optique et de masse pour la mesure des concentrations des constituants majeurs, mineurs et traces de l'air, dont les gaz rares.
- Mesure du radon dans l'air et dans l'eau par spectroscopie alpha.

Modélisation

- Écoulement et transport réactif en conditions diphasiques dans les milieux poreux et fracturés.
- Métabolisme des lacs et rivières à partir de données haute fréquence d'oxygène dissous.
- Couplage des fractionnements isotopiques avec les modèles hydrogéologiques.
- Quantification des incertitudes et analyse de sensibilité aux paramètres.

A.2 Formation initiale

2010-2013 : **Thèse de Doctorat**

spécialité Géochimie à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)
et au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA),
directeurs E. Pili et P. Agrinier
mention très honorable

2008-2010 : **Master** STEP Sciences de la Terre, de l'Environnement et des Planètes,
option Géophysique
IPGP
mention très bien

2008 : **Licence** Sciences de la Terre et de l'Univers, option Géosciences
Université d'Orsay
mention très bien

2007 : **École Normale Supérieure (ENS) de Paris**
département de Géologie

2005-2007 : **Classe préparatoire aux grandes écoles BCPST (Biologie Chimie Physique Sciences de la Terre)**
Lycée Henri IV (Paris)

2005 : **Baccalauréat Scientifique, spécialité Mathématiques**
mention très bien avec félicitations du jury.

A.3 Fonctions et expériences professionnelles

depuis janvier 2016 : MINES ParisTech	Enseignant-chercheur Développement d'activités de recherche académique (zone critique, modélisation biogéochimique) et de recherche contractuelle (mine et post-mine, modélisation), Responsabilité des analyses isotopiques (isotopes stables de l'eau, radon), Enseignement : élèves ingénieurs, formation continue, formation par la recherche.
sept. 2014 – jan. 2016 : Geotop / Université du Québec à Montréal	Post-doctorante Instrumentation d'un site expérimental (Montréal, Canada) pour la mesure des gaz dans le sol gelé et la neige pendant l'hiver, Réalisation d'expériences de traçage à l'eau lourde pour quantifier l'infiltration d'eau pendant l'hiver et à la fonte des neiges.
sept 2014 – mai 2015 : Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires	Mission de recherche (2 mois cumulés à l'Université de Berne, Suisse, 3 mois cumulés au Lawrence Livermore National Laboratory Etats-Unis), Modélisation numérique de la distribution et du transfert des gaz rares radioactifs (^{37}Ar , ^{133}Xe) dans la zone non saturée, Interprétation de données de terrain par la modélisation numérique.
2015 :	Qualification à la fonction de Maître de Conférences (section 36)
sept 2009 – août 2014 : CEA/DAM & IPGP	Stage recherche Master 2 puis Thèse de Doctorat Instrumentation d'un site expérimental (Laboratoire Naturel de Roselend, Alpes Françaises) pour la mesure des gaz en sub-surface et la réalisation de traçages, Interprétation des données à l'aide de modèles numériques pour quantifier les processus et vitesses de migration des gaz vers l'atmosphère.
févr – août 2009 : Geodynamics Research Center (Japon)	Stage recherche Master 1 Expériences à haute pression sur des échantillons de roche et caractérisation par microscopies optiques, Initiation à la recherche, immersion dans une équipe internationale.

A.4 Projets de recherche

2020-2024 :	Collaboration avec ORANO Mining / R & D
Co-coordination	Envir@Mines (50 000 €/ an) Action de modélisation hydrogéochimique des anciens sites de mines d'uranium.
2021-2028 (à confirmer) :	PIA3 / Equipex Terra Forma (projet déposé)
Responsabilité d'un sous work package	Suivi haute fréquence et long terme des gaz dissous pour la détermination du métabolisme des écosystèmes aquatiques.
2021 :	Mini projet FIRE / bourse de Master 2 (3 600 €)
Co-coordination	Intégration de Données de Suivi Haute Fréquence d'Oxygène Dissous pour la Détermination du Métabolisme de Plans d'Eau Artificiels.
2020 - 2022 :	Projet CPIER PHRESQUES
Participation	Installation d'une station de suivi haute fréquence de la qualité de l'eau de la Seine à l'interface fleuve / estuaire.
2020 - 2021 :	Projet transverse de l'Infrastructure de Recherche
Coordination	OZCAR - bourse de Master 2 (4 000 €) Comprendre et quantifier le métabolisme des petites rivières : intégration des données haute fréquence d'oxygène dissous.
2020 :	Etude pour ORANO (15 000 €)
Réalisation	Évaluation de l'efficacité d'une lame d'eau pour atténuer l'émission de radon de résidus.
2020 :	Etude pour l'AESN, via Sorbonne Université (8 000 €)
Participation	Impact de la crue de la Seine de janvier 2018 sur la qualité de l'eau.
2020 :	Mini projet FIRE / bourse de Master 2 (3 600 €)
Co-coordination	Traçage isotopique des processus biogéochimiques dans la zone hyporhéique dans le bassin versant de l'Orgeval.
2020 – 2023 :	PIREN Seine phase VIII (environ 50 000 € sur 4 ans)

Coordination de 4 actions	Fonctionnement biogéochimique des gravières de la plaine de la Bassée et leurs interactions avec la nappe , Modélisation de la réactivité géochimique et biogéochimique des interface nappe-rivière, Application au cas de l'Orgeval, Modélisation de la dynamique du carbone inorganique dans les aquifères.
2019 - 2022 : Participation	Pôle Géochimie Transport (phase V) Benchmark sur la modélisation des isotopes stables.
2017 - : Participation	Equipex PLANAQUA Intégration de Données de Suivi Haute Fréquence d'Oxygène Dissous pour la Détermination du Métabolisme de Plans d'Eau Artificiels et de l'Effet d'une Régulation Bottum-up par les nutriments (N, P).
2016 – 2019 : Participation à une action	PIREN Seine phase VII DEGASE :Flux DE GAZ à effet de SERre à l'interface eaux-atmosphère.
2016 – 2017 : Réalisation	Etude pour le CEA-DAM (99 000 €) Détermination de paramètres hydrogéologiques à partir de données de télédétection.
2016 - 2017 : Réalisation	Action CARNOT Mines (23 000 €) Utilisation du radon dans l'eau pour la quantification des échanges entre les eaux souterraines et les eaux de surface.
2014 – 2019 : Participation	Projet IRRES (Infrastructure de Recherche sur la Recharge des Eaux Souterraines)(UQAM, Canada) Installation de stations de suivi de teneur en eau et température du sol, encadrement d'une doctorante.
2014 – 2015 : Réalisation	Projet de recherche OTICE (Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires Modélisation numérique de la distribution et du transfert des gaz rares radioactifs (^{37}Ar , ^{133}Xe) dans la zone non saturée.

A.5 Prix & Bourses

- 2015 : Bourse d'excellence pour étudiants étrangers (Ministère de l'Education, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, Québec), volet post-doctoral (35 000

- CAD),
- 2014 : Bourse Young Scientist Research Award (Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires) (1 an de salaire post-doctoral),
 - 2014 : Bourse du concours d'appui financier pour l'accueil d'un stagiaire postdoctoral de la Faculté des Sciences de l'UQAM (10 000 CAD).

A.6 Enseignement

Cycle ingénieur civil de l'Ecole des Mines de Paris

- 1A Stage terrain d'observation géologique : participation à l'encadrement d'un groupe de 30 étudiants (2016 - 2017, 1 semaine/an),
- 1A mini projet Terre et Société : encadrement de 4 étudiants (2019, 2020)
- 1A MIG Métiers de l'Ingénieur Généraliste : participation à l'organisation et encadrement d'un module de projet (3 semaines, 12 étudiants) (2016 ExtremSeine : la crue de la Seine de janvier 2016, 2020 l'Eau après la Mine : les normes de qualité de l'eau en contexte post-mine d'uranium).

PSL Research University

- Master PSL Sciences de la terre et des planètes, environnement : intervention en M1 en géochimie et géochimie isotopique des eaux souterraines (4h 2019, 6h 2020),
- Master PSL-ITI, module Environnement : participation à l'organisation et intervention (4h/an, 2016 et 2017).

Monitorat à l'Université Paris 7 Diderot

- Travaux dirigés et examens oraux en électromagnétisme, physique, géophysique de sub-surface, hydrogéologie (2011-2014, 192 h).

Encadrement de thèses

Alexandra Mattei

2016 - 2019

[2020 : en post-doctorat à l'université de Corte]

Manon Lincker

2017 - 2020

co-encadrement

directeurs : Patrick Goblet, Florent Barbecot (UQAM, Canada)

Traçage isotopique de la variabilité de la recharge des eaux souterraines

co-encadrement

directeur : Vincent Lagneau

Modélisation géochimique des fractionnements isotopiques : implémentation dans le code de transport réactif HYTEC et applications environnementales

Encadrement d'élèves

Master 2

Tingting Geng (2020)	Sorbonne Université Traçage isotopique des processus biogéochimiques dans la zone hyporhéique dans le bassin versant de l'Orgeval.
Sabrina Bruneau (2018)	Université du Québec à Montréal (UQAM), séjour de 1 mois à MINES ParisTech Modélisation des processus d'infiltration dans la zone non saturée.
Maxime Brière (2018)	Sorbonne Université Effet d'une régulation bottom-up par le phosphore et top-down par les prédateurs sur le métabolisme de plans d'eau artificiels.
Jean-Michel Neau (2016)	Université de Toulouse Paul Sabatier Emanation du Radon en zone froide, influence de la température et de la teneur en eau.

Master 1

Tom Fox (2020)	2A Agro ParisTech Modélisation du métabolisme de plans d'eau expérimentaux.
UQAM (Canada)	Sara Griset (2015) Variabilité de l'activité en radon dans un profil de sol gelé et sous couvert neigeux.
Anaïs Deleau (2012)	IPGP La sécurité au Laboratoire Naturel de Roselend : Evaluation, Formalisation, Communication.
Pauline Bourguet (2011)	1A Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy Simulation numérique des écoulements de fluides en milieu poreux fracturés.

Licence L3

Valentin Cocco (2017)	Ecole Normale Supérieure Métabolisme de lacs artificiels : analyse statistique de l'influence du traitement.
Djery Samoura (2015)	Université de Lorraine Caractérisation des propriétés physiques de sols sableux.

Lise Nousse (2015)	Activité de synthèse à l'UQAM Détermination des courbes de rétention d'un sable et mesure de la composition isotopique de l'eau porale dans la zone non saturée.
DUT	
Benjamin Richard (2011)	IUT Paris Jussieu Caractérisation des performances d'un analyseur isotopique du CO ₂ par spectroscopie d'absorption laser.

A.7 Expertise & Services à la communauté scientifique et publique

Diffusion grand public

- Co-organisatrice d'une animation grand public sur une gravière de la Réserve Naturelle de la Bassée « Au fil de l'eau, un étang qui respire » (mars 2018),
- Responsable des animations « Hydrogéologues d'un jour » au Festival Eurêka (Montréal, Canada, 2015),
- Co-organisatrice d'un workshop international « Gas generation, reaction and migration in rocks, in soils and to the atmosphere » à Arêches (France) en 2014, regroupant 13 scientifiques (Etats-Unis, Suisse, Canada, France) issus de disciplines variées et spécialistes des gaz dans l'environnement,
- Participation à l'organisation du Géofestival du Beaufortain (France) en 2011, 2013 et 2016, avec des conférences grand public et des visites commentées de galeries souterraines.

Reviewer

- Journal of Hydrology
- Nature Scientific Reports
- Journal of Environmental Radioactivity
- Vadose Zone Journal
- Environmental Science and Technology
- Applied Geochemistry
- Geochimica and Cosmochimica Acta
- Limnology and Oceanography

Jury de Recrutement

- Membre du comité de sélection pour le recrutement d'un maître de conférences à l'Université Paris Saclay (2020),
- Membre du jury pour le recrutement d'un technicien au Centre de Géosciences de MINES ParisTech (2017).

Réseaux internationaux

- Participation au réseau international de suivi des isotopes de l'eau dans les précipitations (GNIP Global Network of Isotope in Precipitation, AIEA) (2016 -),
- Participation aux campagnes internationales d'intercomparaison pour la mesure des isotopes stables de l'eau (WICO, AIEA) (2016, 2020).

A.8 Publications

NB : En souligné sont indiqués les étudiants encadrés.

A.8.1 Revues internationales à comité de lecture (type A) (H-index Scopus = 5)

- 2020, Thiry M., Innocent C., Girard J.-P., Richard Milnes A., Franke C., **Guillon S.**, Sand calcites as a key to Pleistocene periglacial landscapes, *Quaternary Research*.
- 2020, Druhan, J.L., **Guillon, S.**, Lincker, M., Arora, B., Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils and saturated systems : a reactive transport modeling benchmark study. *Computational Geosciences*, <https://doi.org/10.1007/s10596-020-09937-6>.
- 2020, Mattei A., Goblet P., Barbecot F., **Guillon S.**, Pore water isotope fingerprints to understand the spatiotemporal groundwater recharge variability in ungauged watersheds. *Vadose Zone Journal*.
- 2020, Mattei, A., Goblet, P., Barbecot, F., **Guillon, S.**, Coquet, Y., Wang, S., Can Soil Hydraulic Parameters be Estimated from the Stable Isotope Composition of Pore Water from a Single Soil Profile? *Water*, 12(2), 393.
- 2019, Belles, A., Alary, C., Rivière, A., **Guillon, S.**, Patault, E., Flipo, N., Franke, C., Transfer Pathways and Fluxes of Water-Soluble Pesticides in Various Compartments of the Agricultural Catchment of the Canche River (Northern France). *Water*, 11 :1428.
- 2019, Mattei, A., Barbecot, F., **Guillon, S.**, Goblet, P., Hélie, J.-F., Meyzonnat, G., Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 33 :1613-1622.
- 2019, **Guillon, S.**, Thorel, M., Flipo, N., Oursel, B., Claret, C., Fayolle, S., Bertrand, C., Rappelle, B., Piegay, H., Olivier, J.-M., Vienney, A., Marmonier, P., Franquet, E., Functional classification of artificial alluvial ponds driven by connectivity with the river : Consequences for restoration. *Ecological Engineering*, 127 :394-403.
- 2018, Barbecot, F., **Guillon, S.**, Pili, E., Larocque, M., Gibert-Brunet, E., Hélie, J.-F., Noret, A., Plain, C., Schneider, V., Mattei, A., Meyzonnat, G., Using Water Stable Isotopes in the Unsaturated Zone to Quantify Recharge in Two Contrasted Infiltration Regimes. *Vadose Zone Journal*. 17, <https://doi.org/10.2136/vzj2017.09.0170>.
- 2017, Arnoux, M., E. Gibert-Brunet, F. Barbecot, **Guillon, S.**, J. Gibson, A.

- Noret. Interactions between groundwater and seasonally ice-covered lakes : using water stable isotopes and radon-222 multi-layer mass balance models. *Hydrological Processes*, 31, 2566-2581.
- 2016, **Guillon S.**, Gréau C., Pili E., Continuous Monitoring of the Vadose Zone Gas Phase by Mass Spectrometry, *Vadose Zone Journal*, 15(8).
 - 2016, **Guillon S.**, Sun Y., Purtschert R., Raghoo L., Pili E., Carrigan C. R., Alteration of natural ^{37}Ar activity concentration in the subsurface by gas transport and water infiltration. *Journal of Environmental Radioactivity*, 155–156 : 89-96.
 - 2015, **Guillon S.**, Agrinier P., Pili E., CO_2 concentration and $\delta^{13}\text{C}$ dynamics in an underground tunnel monitored using a commercial Isotope Ratio Infrared Spectrometer, *Applied Physics B Lasers and Optics*, 119(1) : 165–175.
 - 2014, Mourzenko, V.V., Varloteaux, C., **Guillon S.**, J.-F. Thovert, Pili, E., Adler, P.M., Barometric pumping of a fractured porous medium, *Geophysical Research Letters*, 41.
 - 2013, **Guillon S.**, Vu T.M., Pili E., Adler P.M., Field and numerical determinations of pneumatic flow parameters of unsaturated fractured rocks on various scales. *Water Resources Research*, 49, 2801–2811.
 - 2012, **Guillon S.**, Pili, E., Agrinier P., Using a laser-based CO_2 carbon isotope analyser to investigate gas transfer in geological media. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 107, 449-457.
 - 2011, Wassermann J., Sabroux J-C., Pontreau S., Bondiguel S., **Guillon S.**, Richon P., Pili E., Characterization and monitoring of the excavation damaged zone in fractured gneisses of the Roselend tunnel, French Alps. *Tectonophysics*, 503(1-2) : 155-164.
 - 2011, Gasc J., Schubnel A., Brunet F., **Guillon S.**, Mueller H.-J., Lathe C., Simultaneous acoustic emissions monitoring and synchrotron X-ray diffraction at high pressure and temperature : Calibration and application to serpentinite dehydration. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 189(3-4) : 121-133.

Articles soumis et en révision

- 2020, Lincker M., Druhan J. L., Lagneau V., **Guillon S.**, Thermodynamic and kinetic constants calculations for isotopic fractionation modeling with or without major isotope hypothesis, submitted to *Chemical Geology*.

A.8.2 Chapitres de livre

- 2019, Garnier J., Marescaux A., **Guillon S.**, Vilmin L., Rocher V., Billen G., Thieu V., Silvestre M., Passy P., Raimonet M., Groleau A., Théry S., Tallec G., Flipo N., Ecological Functioning of the Seine River : From Long-Term Modelling Approaches to High-Frequency Data Analysis. In : *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698_2019_379.
- 2020, Mouchel, J-M., Ayrault S., Budzinski H., Cattani A., Evrard O., Fisson C., Flipo N., Gasperi J., **Guillon S.**, Labadie P., Legall M., Wang S. Chapter 9.3 The

diverse patterns the June 2016 flood impact on water quality in the Seine basin. Publication en cours à Cambridge University Press.

- 2018 Flipo, N., Mouchel, J.-M., Fisson, C., Wang, S., Le Gall, M., Ayrault, S., Labadie, P., Gasperi, J., **Guillon S.**, Budzinski, H., Evrard, O., Romary, T., Chautru, E., Abhervé, D., Chevillotte, G., Narcy, J.-B., Cattani, A., Meybeck, M., *La qualité de l'eau suite à la crue de juin 2016 dans le bassin de la Seine*, Fascicule 17 du PIREN Seinen ARCEAU IdF ; 72 p.

A.8.3 Congrès Internationaux avec comité de lecture

Communications orales en 1^{er} auteur ou orateur

- 2019 : Congrès de la Société Française des Isotopes Stables (Orsay, France)
Lincker M., **Guillon S.**, Lagneau V., Implementation of stable isotope fractionation in the reactive transport code HYTEC and first applications.
- 2015 : CTBTO Science and Technology 2015 (Vienne, Autriche)
Guillon S., Pili E., Adler P., Barbecot F., Purtschert R., Ragho L., Sun, Y., Carrigan C., Variability in sub-surface gas transport in the light of field experiments and numerical modelling.
- 2015 : AGU-CGU Joint Meeting (Montréal, Canada)
Guillon S., Barbecot F., Larocque M. Pinti D.L., Pili E., Impacts of snow cover and frozen soil on groundwater recharge.
Guillon S., Barbecot F., Larocque M. Pinti D.L., Pili E., Quantification of gas fluxes through frozen sand and snow cover using a multi-tracer approach.
- 2014 : FLAIR Field Laser Applications in Industry and Research 2014 (Florence, Italie)
Guillon S., Pili E., Agrinier P., Using a laser-based isotope-ratio analyzer in an underground laboratory.
- 2012 : 22nd Goldschmidt conference (Montréal, Canada)
Guillon S., Pili E., Sabroux J-C., Agrinier A., 2012, Understanding gas dynamics in unsaturated fractured granite using SF₆, CO₂, Rn and other noble gases.
- 2010 : 23ème Réunion des Sciences de la Terre (Bordeaux, France)
Guillon S., Pili E., Wassermann J., Sabroux J-C., Agrinier P., Dynamique naturelle et mécanismes de transfert des gaz en milieux poreux fracturés non saturés : exemples au Laboratoire Naturel de Roselend.

Posters, 1^{er} auteur uniquement

- 2019 : Congrès de la Société Française des Isotopes Stables (Orsay, France)
Guillon S., Rivière A., Flipo N., Coupling water stable isotopes with hydrogeological models to improve constraints on surface-groundwater interactions at the watershed scale.
- 2017 : EGU Leonardo Conference on Water stable isotopes in the hydrological cycle (Forêt Noire, Allemagne)

- Guillon, S.**, Riviere A., Flipo N., Coupling water stable isotopes with hydrogeological models to improve constraints on surface-groundwater interactions at the watershed scale.
- 2017 Colloque ZA-CZO-LTER (Nantes, France)
Guillon, S., Flipo N., Jézéquel D., Marmonier P., Franquet E., Thorel M., Vienney A., Oursel B., Olivier J.-M., Bourrand J.-J., Groleau A., Metabolism in hydrological extends of alluvial plains : from Girardon dike fields of the Rhone river to La Bassée gravel pits of the Seine basin.
 - 2016 : IAH Meeting 2016 (Montpellier, France)
Guillon, S., Barbecot F., Larocque M. Pinti D.L, Seasonality of recharge fluxes in southern Quebec from subsurface monitoring : processes controlling recharge in seasonally frozen permeable soils.
 Co-Chairman d'une Session "Innovative tools to improve understanding of groundwater recharge processes".
 - 2015 : IAH-CNC 2015 (Waterloo, ON, Canada)
Guillon, S., Barbecot F., Larocque M. Pinti D.L., Impact of Snow Cover and Frozen Soil on Water and Gas Fluxes through Unsaturated Sands.
 - 2013 : CTBTO Science and Technology 2013 (Vienne, Autriche)
Guillon, S., Sun, Y., Carrigan C., Pili E., Numerical simulation and uncertainty quantification of gas transport in unsaturated fractured rocks as viewed from the Roselend Natural Laboratory.
 - 2012 : TOUGH Symposium 2012 (Berkeley, États-Unis)
Guillon, S., Pili E., Sabroux J-C., Vu T.M., Adler P.M., Understanding gas migration in unsaturated fractured porous media using field experiments and numerical simulations.
 - 2011 : AGU 2011 Fall Meeting (San Francisco, États-Unis)
Guillon, S., Pili E., Sabroux J-C., Sestier-Carlin R., Adler P.M., Field-scale gas tracer experiment in unsaturated fractured porous media : from deep injection to surface monitoring.
 - 2010 : Ecole d'été "Flow and transport in porous and fractured media" (Cargèse, Corse)
Guillon, S., Natural dynamic and gas transport mechanisms in unsaturated fractured porous media : examples at Roselend Natural Laboratory.

A.8.4 Séminaires invités

- 2016 : Université de Berne (Suisse), in Argon-37 Meeting
 Model predictions of natural Ar-37 activity variation in the subsurface .
- 2015 : Bureau de Protection des Radiations, Santé Canada (Ottawa, Canada) in
 Symposium on Natural and Anthropogenic Soil Gases in the Ground and as a Source of Airborne Radioactivity
 Modelling and Understanding of Gas Transport in Geology and Soils.
- 2014 : Geotop (Montréal, Canada)
 Détection et migration des gaz dans les milieux géologiques

- 2014 : Université Laval (Québec, Canada)
Migration des gaz dans les milieux fracturés : expériences et simulations au Laboratoire Naturel de Roselend, Savoie, France
- 2014 : Université de Berne (Suisse)
How do gases migrate in rocks and why it matters.
- 2014 : Isterre (Grenoble, France)
How do gases migrate in rocks and why it matters.
- 2012 : Université de Cergy-Pontoise
Migration des gaz en milieux poreux fracturés : Expériences de traçage au Laboratoire Naturel de Roselend.
- 2010 : École Normale Supérieure de Paris
Dynamique naturelle et mécanismes de transfert des gaz en milieux poreux fracturés non saturés : expériences et simulations au Laboratoire Naturel de Roselend.

A.8.5 Rapports techniques

- 2019, **Guillon S.**, Jézéquel D., Groleau A. Dynamiques spatiales et temporelles des flux de carbone et du métabolisme des gravières de la Bassée, dans Sources et dynamique de la matière organique dans le bassin de la Seine, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Vol 5. 23 p.
- 2019, Flipo N., Parlanti E., Baratelli F., Jost A., **Guillon S.**, Mouchel J.-M., Varraut G., Rivière A., Sourzac M., Saad, M. Réactivité de la plaine alluviale de la Bassée, dans Influence des interactions rivière-nappe sur la ressource en eau, Rapports de synthèse de la phase VII du PIREN-Seine, Vol 4. 27 p.
- 2018, Jézéquel D., **Guillon S.**, Groleau A., Viollier E. Dynamique temporelle des flux de carbone dans une gravière de la Bassée. PIREN-Seine - Phase VII, 19 p.
- 2017, Flipo N., Wang S., **Guillon S.**, Romary T., Chautru E., Caractérisation de l'évolution de la qualité des eaux de surface du bassin de la Seine lors de la crue de juin 2016. Agence de l'Eau Seine Normandie, 77 p.
- 2017, **Guillon S.**, Jézéquel D., Groleau A., Projet DEGASE : Variabilité temporelle et spatiale des flux de CO₂ et CH₄ et du métabolisme dans deux gravières de la Bassée. PIREN-Seine Phase VII. 20 p.
- 2014, Pili E., **Guillon S.**, Migration des gaz à l'interface entre la géosphère et l'atmosphère : Expérience de traçage au krypton au Laboratoire Naturel de Roselend. Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires - Ile de France, 32 p.
- 2013, **Guillon S.**, Pili E., Champs de pression et de température après un essai nucléaire. Synthèse bibliographique. Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires - Ile de France.
- 2013, **Guillon S.**, Pili E., Utilisation des codes NUFT et PSUADE pour la simulation numérique des expériences réalisées à Roselend et la quantification des incertitudes (Collaboration avec le LLNL), Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires - Ile de France, 33 p.
- 2012, Pili E., **Guillon S.**, Étude des transferts gazeux au Laboratoire Naturel de

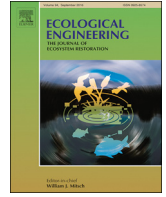
Roselend. Bilan 2012 et perspectives. Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires - Ile de France, 64 p.

- 2011, Pili E., **Guillon S.**, Étude des transferts gazeux au Laboratoire Naturel de Roselend - première année. Bilan et perspectives. Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires - Ile de France, 11 p.
- 2010, Pili E., **Guillon S.**, Projet de recherche ROSELEND-Gas : Rapport d'avancement. Commissariat à l'Énergie Atomique, 35 p.

Annexe B

Publications choisies

- B.1 Guillon, S., Thorel, M., Flipo, N., Oursel, B., Claret, C., Fayolle, S., Bertrand, C., Rapple, B., Piegay, H., Olivier, J.-M., Vienney, A., Marmonier, P., Franquet, E. (2019) « Functional classification of artificial alluvial ponds driven by connectivity with the river : Consequences for restoration. », *Ecological Engineering*, 127 :394-403



Functional classification of artificial alluvial ponds driven by connectivity with the river: Consequences for restoration

Sophie Guillon^{a,*}, Maxine Thorel^b, Nicolas Flipo^a, Benjamin Oursel^b, Cécile Claret^b,
Stéphanie Fayolle^b, Céline Bertrand^b, Bianca Rappale^c, Hervé Piegay^c, Jean-Michel Olivier^d,
Antonin Vienney^d, Pierre Marmonier^d, Evelyne Franquet^b

^a MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de Géosciences, 77300 Fontainebleau, France

^b Aix Marseille Univ, Univ Avignon, CNRS, IRD, IMBE, Marseille, France

^c ENS Lyon, UMR 5600 EVS, 69342 Lyon Cedex 07, France

^d Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR5023 LEHNA, F-69622 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Artificial wetlands
Rhône River
Phytoplankton
Metabolism
Dissolved oxygen
Water bodies
Connectivity

ABSTRACT

Chemical and biological functioning of artificial wetlands and lakes in alluvial plains is investigated based on the example of small artificial ponds located within dike fields along the Rhône River (France). The objective is to identify the diversity of metabolism in these artificial aquatic ecosystems and to propose a functional classification linked to the connectivity with the river. A comprehensive characterization of chemical and biological parameters in six shallow ponds was conducted, along with 4-month continuous monitoring of temperature and dissolved oxygen concentration, both in the sub-surface and at depth. Metabolism intensity is quantified using the diel oxygen method. Multivariate analysis of chemical and biological characteristics is performed to identify the functional heterogeneity between the ponds, which is shown to be consistent with the intensity of primary production (GPP) and ecosystem respiration (ER). Some ponds are permanently connected to the river, like backwater, and are very turbid, because of suspended matter and the presence of phytoplankton. The oxygenation is limited to the surface layer with anoxia rapidly building up at the bottom due to an intense ER. Ponds that are rarely connected become eutrophic with large concentration of phytoplankton and large GPP and ER values. Anoxia and even denitrification occur close to the bottom sediment. Finally, in the ponds with intermediate degree of connection with the river, macrophytes grow in clear water with limited amount of phytoplankton, resulting in a gradient of GPP and ER values, controlled by nutrient availability. Rehabilitation of various connection patterns with the river is thus crucial to maintain a functional diversity in large river alluvial plains.

1. Introduction

Wetlands services were widely discussed in the [Millennium Ecosystem Assessment \(2005\)](#) that highlights their role in provision of habitats for plants and animals ([Gibbs, 2000](#); [Hansson et al., 2005](#)), improvement of water quality ([Cheng and Basu, 2017](#)) and sequestration of carbon ([Lane et al., 2017](#)), even if calculation of carbon budget in wetlands remains difficult. While the River Continuum Concept shows that large rivers are mainly dominated by respiration and hence a source of CO₂ ([Vannote et al., 1980](#)), alluvial wetlands can be net sinks or sources of CO₂ ([Jeppesen et al., 2016](#); [Lane et al., 2017](#); [Mitsch et al., 2013](#); [Moore et al., 1998](#); [Preiner et al., 2008](#); [Welti et al., 2012](#); [Whiting and Chanton, 2001](#)). From a seasonal point of view, lateral

exchanges between the river and its floodplain during floods allow rapid inputs and recycling of nutrients and organic matter, thereby resulting in high productivity in the alluvial plains as well as in the river, provided they are connected (Flood Pulse Concept, [Junk et al., 1989](#), [Junk, 2005](#)).

Despite these important roles, wetlands are decreasing worldwide ([Davidson, 2014](#)), especially in alluvial plains, and need consistent restoration plans ([Erwin et al., 2017](#); [Paillex et al., 2009](#); [Tockner and Stanford, 2002](#)) taking into account diversity of habitats for biodiversity and diversity of connections for fluxes of matter and nutrients ([Castella et al., 2015](#), [Koontz et al., 2016](#), [Pont et al., 2017](#)). These plans must result in a restoration of functional diversity at the alluvial plain scale ([Español et al., 2015](#)). Artificial wetlands constructed along

* Corresponding author.

E-mail address: sophie.guillon@mines-paristech.fr (S. Guillon).

<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.12.018>

Received 1 August 2018; Received in revised form 6 December 2018; Accepted 12 December 2018

0925-8574/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

several large European rivers during the 19th century are unique water bodies that must be taken into account in restoration plans (Franquet et al., 1995; Thorel et al., 2018). Dike fields (also called groyne fields) are fairly common infrastructures created along large rivers for flood and inundation management and to promote channel erosion for navigation. If they have been mainly terrestrialised over the last centuries, some of them remain as ponds. Because navigation now mainly occurs in large artificial waterways, those dikes built at the end of the 19th century have lost their functional utility. In Europe, there is thus a large program aiming to remove these dikes to restore lateral erosion during floods, sediments and nutrients inputs to the alluvial plain (Pont et al., 2017; Thorel et al., 2018) and to promote lateral floodplain's habitat dynamics. Such restoration programs with dikes removal and restored connectivity were already been conducted, for example in the Mississippi alluvial plain (Koontz et al., 2016) and proved to increase the productivity of forested riparian wetlands. Then there is an urgent need to understand and quantify the impacts of the dikes on productivity, sediment and organic matter budgets, not only in forested wetlands but also in aquatic environments.

In addition to increasing productivity, restoration plans also aim at increasing habitat diversity. However the contribution of the artificial ponds to functional diversity of alluvial plains is still not so well known. They are characterized by shallow depth, large depth to surface area ratio, relative young age, and appear to be prone to eutrophication, with large intensity of both ecosystem respiration (ER) and gross primary production (GPP).

Calculation of metabolism in such artificial shallow water bodies in alluvial plains is necessary to better understand their functioning (López-Archilla et al., 2004). Various methods have been used to quantify metabolism in aquatic ecosystems (Reeder and Binion, 2001; Staehr et al., 2010), with various spatial and temporal resolutions. Methods based on the diurnal variations of dissolved O_2 were first introduced by (Odum, 1956) and gave access to *in situ* metabolism. The diel oxygen method is now widely used to calculate temporal dynamics of metabolism in rivers or lakes (Escoffier et al., 2018; Needoba et al., 2012).

The first aim of this work is to describe the functional diversity of artificial alluvial ponds based on biological and chemical characteristics, and establish a functional classification. As connectivity matters for biodiversity in natural alluvial wetlands (Amoros and Bornette, 2002), and because hydrology is considered as one of the most important factor driving wetland functions (Mitsch and Gossilink (2000); Cronk and Mitsch, 1994), we expect a large functional diversity of these artificial ponds linked to hydraulic connectivity (water exchanges with the main channel).

The second aim is to calculate metabolism with the diel oxygen method based on high resolution oxygen measurement in both shallow and deep layers. We expected weak stratification because of shallow depths (Ford et al., 2002), with significant productivity and oxygen reaching the bottom sediment.

Finally, we compared chemical and biological classification of these artificial wetlands with metabolism measurements. We hypothesized convergence between these two functional approaches (López-Archilla et al., 2004) to propose strategies for restoration plans (Thorel et al., 2018).

2. Experimental site

At the end of the 19th century, river regulation was conducted on the Rhône River (France), with building of longitudinal and herring-bone submersible dikes, delimiting dike fields locally called “casiers Girardon” (Fig. 1). This was initially intended to promote a fixed deep single-bed channel for navigation and to store overbank fine sediments to induce dike fields terrestrialisation. In the middle of the 20th century, the main river channel was diverted to a series of parallel canals to power hydroelectric stations (Fig. 1). The former sections, called the

“Old Rhône”, are bypassed and most of the times only convey a residual minimum. Several dike fields are present all along this bypassed section, called the “Old Rhône”. In these bypassed reaches, most of the dike fields were progressively terrestrialised and even forested due to water level drop and sediment filling, and are now disconnected from the main river channel. Few of them remain as ponds connected to the river with various degrees of water exchanges.

Six such water bodies were chosen and instrumented on the Old Rhône at Péage-de-Roussillon (45° 20' N, 4° 45' E), located 50 km South of Lyon (France). They are referred to as C1 to C4 on the right bank of the river, C5 and C6 on the left bank (Fig. 1). The ponds have an average depth ranging from 0.7 to 2.3 m, for surface areas ranging from 1369 to 2890 m² (Table 1), resulting in a large depth to surface area ratio compared to natural lakes and ponds. Aerial images and ortho-photo analysis, coupled with study of historical maps allows calculation of these areas together with the percentage of open water and terrestrial habitats (Table 1).

During low flow, a minimum discharge of 50–125 m³ s⁻¹ is maintained in the by-passed section at Péage-de-Roussillon, depending on the season (CNR, pers. comm.). When the maximum capacity of power plant is reached during high flow (e.g., 1600 m³ s⁻¹), the rest of the flow is diverted towards the by-passed section, leading to the submersion of the dikes depending on flood intensity and dike elevation, resulting in a wide range of ecosystem functioning (Nicolas and Pont, 1997).

3. Materials and methods

3.1. Hydraulic connectivity indexes

Two approaches were used to determine the degree of hydraulic connectivity between each pond and the river.

Firstly, the long profiles of the dike elevation, obtained from LIDAR data derived DEM (From IGN) (Supplement Fig. S1), were compared to the water level in the Old Rhône for a reference minimum flow of 100 m³ s⁻¹. An index of connectivity was calculated based on the statistics of discharge in the Old Rhône (Džubáková et al., 2015). For C5 and C6, part or the dike was below the water level at a flow of 100 m³ s⁻¹, and thus these ponds were always connected to the river by surficial water, leading to the maximum value of the index, namely 1.

Secondly, differences between the temperature measured continuously in the ponds (see below 3.3) and the temperature measured in the river were calculated to estimate hydraulic connectivity. The difference was reduced to zero when river water entered the pond above or through the dike. For each dike field, the sum of temperature differences was calculated and normalized by the length of the time series to give a second hydraulic connectivity index.

3.2. Biological and chemical characterization

A comprehensive characterization of biological and chemical functioning of the water bodies was conducted based on two surveys in June and September 2014. For each pond, three points were sampled as replicates. For each point, transparency was measured through Secchi depth, expressed in percentage of the total depth (Z_{secchi}/Z).

Water was sampled with a horizontal 2L Niskin bottle at 1.5 times the Secchi depth, or a maximum of 1 m above the bottom of the pond. Half of the sample was filtered on glass fiber filters (Whatman GFF, 0.7 µm), that were calcinated during 4 h at 450 °C. Filtered water was stored in a HPDE bottle maintained at -18 °C until measurement of dissolved ions (including PO_4^{3-} , NO_3^- and NH_4^+) by ionic chromatography (METROHM, 930 Compact IC Flex and 863 Compact Autosampler).

On the unfiltered part of the water sample, concentration of chlorophyll a (Chl a) was measured by spectrometry. The remaining sample was fixed with formaldehyde and sub-sampled (25 mL) for

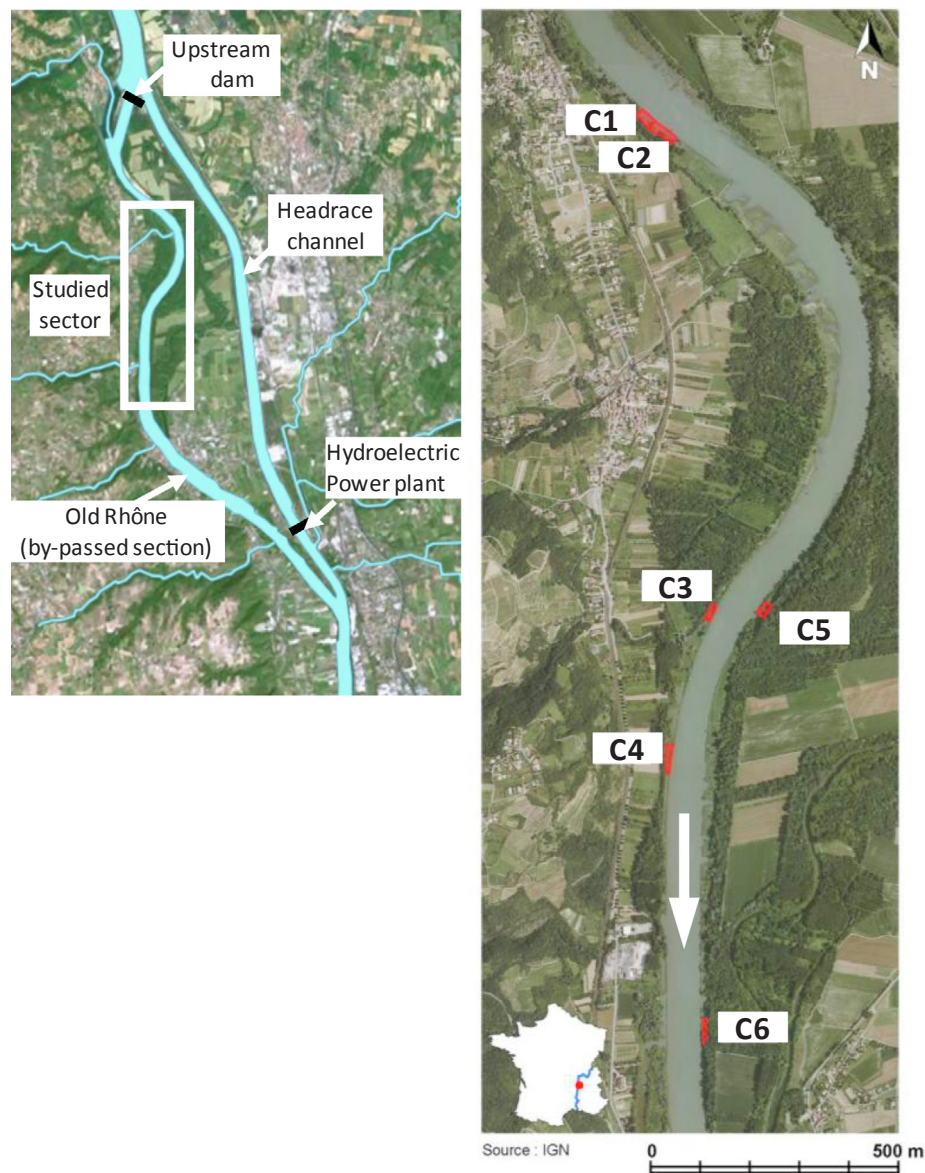


Fig. 1. Location of studied sector on the Old Rhône (left), and of the six studied ponds (C1–C6) within dike fields of the Old Rhône river at Péage-de-Roussillon (right). The river is flowing to the South. Maps source: IGN (<https://www.geoportail.gouv.fr>).

Table 1
Location and physical characteristics of the six ponds.

Dike field	Depth (m)	Area (m ²)	Latitude 45° N	Longitude 4° E	Terrestrialisation of the initial dike field (%)
C1	1.8	2890	21.767	45.517	64
C2	2.3	1369	21.731	45.588	93
C3	1.4	1470	20.666	45.713	87
C4	1.2	2000	20.394	45.614	55
C5	2.2	2100	20.711	45.909	19
C6	0.7	2700	19.87	45.726	76

* See Section 3.1 for more details.

phytoplankton identification (Olympus IX51 inverted phase contrast microscope) and expressed in number of cells per liter of water (Utermohl, 1958). The dominant groups of phytoplankton were defined for each sample. The presence of macrophytes in the ponds was determined qualitatively (absence, presence, large development).

Sediment was sampled using an Ekman grab sampler, then stored in

150 mL HPDE bottles at 4 °C for 24 h. The supernatant was removed. A subsample of sediment was grinded. Potential activity of microbes in the sediment was measured based on the hydrolysis of fluoresceine diacetate (FDA activity) (Battin, 1997; Fontvieille et al., 1992; Mermillod-Blondin et al., 2013). The remaining sediment was frozen at –18 °C, lyophilized and then sieved at 2 mm. Organic matter (%OM sed) concentration was obtained by loss on ignition after a 4 h calcination at 550 °C. Total nitrogen was measured by elemental analyzer on one aliquot, while organic carbon was measured on another aliquot after reaction with sulfuric acid. The rate C_{org}/N_{tot} was calculated (C_{org}/N_{tot} sed).

To generate a functional classification of the ponds, a Multiple Correspondence Analysis (MCA) (Tenenhaus and Young, 1985) was performed on 9 qualitative and quantitative variables (data are summarized in Supplement Table S1). NH_4^+ was excluded because it was only measured during the first survey. Chl a was also excluded because of its significant correlation with the number of cells. For each variable, the range of measured values was divided in 2–4 classes for the MCA analysis, to account for the variability of each variable.

3.3. High frequency monitoring of temperature and dissolved oxygen

Water temperature and dissolved oxygen concentration were continuously monitored with HOBO sensors (U26 Dissolved Oxygen, U22 Water Temperature), both 20 cm below the surface and 20 cm above the bottom of the 6 ponds. Monitoring was conducted with a 30 min time step from 22nd July to 24th November 2014. For C2, the monitoring period started on 15th September 2014, for a total duration of 2 months. The changes of water levels in the ponds were not monitored, and were assumed negligible considering the range of flow rate in the Rhône river during the monitoring period. Wind speed measured at 10 m height with a 1 h time step was obtained from a weather station close to the study site (Albon, data from Météo France).

3.4. Quantification of metabolism with two-layer diel oxygen method

The analysis of the continuous time series of dissolved oxygen and temperature allowed the quantification of GPP (Gross Primary Production) and ER (Ecosystem Respiration) in both the surface and bottom layers, by the mean of the diel oxygen method (Escoffier et al., 2018; Needoba et al., 2012; Odum, 1956). As the ponds showed vertical stratification of temperature and oxygen concentration, the diel oxygen method was modified by taking into account two layers: surface and bottom (Fig. 2). The exchange flux between both layers, driven by the oxygen concentration gradient, was neglected following (Coloso et al., 2008).

For the surface layer, the budget of dissolved oxygen was calculated at a daily time scale, taking into account oxygen production by photosynthesis during the day, oxygen consumption by respiration during both day and night, and exchange flux at the water-atmosphere interface depending on the deviation from oxygen saturation. The dissolved oxygen concentration $[O_2]$ (in mg m^{-3}) was thus driven by the following equation, from (Needoba et al., 2012):

$$Z \cdot \frac{d[O_2]}{dt} = GPP(t) + ER(t) + k_{rea} \cdot \{[O_2]_{sat}(T) - [O_2](t)\} \quad (1)$$

where dO_2/dt is the time derivative of the measured oxygen concentration (in $\text{mg m}^{-3} \text{ day}^{-1}$), GPP the primary production (in $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$), ER the consumption by ecosystem respiration (in $\text{mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$), k_{rea} the re-aeration constant (in m day^{-1}), $[O_2]_{sat}$ saturated oxygen concentration (in mg m^{-3}) at temperature T , and Z the depth of the considered waterbody (in m). Negative oxygen fluxes correspond to consumption or export of oxygen, while positive fluxes correspond to production or import.

The re-aeration coefficient at the water-atmosphere interface depends on wind velocity, temperature and gas type. Here we used the equation given in (Cole and Caraco, 1998) for low wind speed conditions in lakes:

$$k_{600} = 0.4968 + 0.0516 \cdot V_{wind}^{1.17} \quad (2)$$

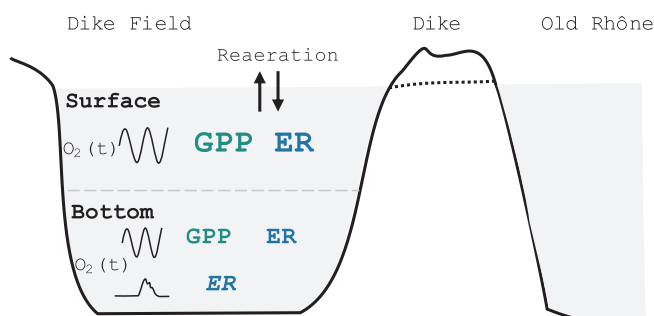


Fig. 2. Layout of a pond within a dike field and of the two-layer model used for the quantification of metabolism. The model calculates GPP and ER in both layers, and the re-aeration flux at the water-atmosphere interface.

where k_{600} is in m day^{-1} and V_{wind} is the wind velocity at 10 m height (in m s^{-1}). The re-aeration coefficient k_{rea} (in m day^{-1}) was then calculated by:

$$k_{rea} = k_{600} \cdot \left(\frac{Sc(T, O_2)}{600} \right)^{-0.67} \quad (3)$$

where the Schmidt number for oxygen $Sc(T, O_2)$ was calculated following (Wanninkhof, 1992) as a function of water temperature (in $^{\circ}\text{C}$):

$$Sc(T, O_2) = 1911.1 - 118.11 \cdot T + 3.4527 \cdot T^2 - 0.041320 \cdot T^3 \quad (4)$$

For water of low salinity and at limited altitude, the solubility of oxygen $[O_2]_{sat}$ (in mg L^{-1}) is a function of water temperature T (in $^{\circ}\text{C}$), as given by (Cox, 2003):

$$[O_2]_{sat}(T) = 14.652 - 0.41022 \cdot T + 0.007991 \cdot T^2 - 7.7774 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (5)$$

During the night, there is no photosynthetic activity ($GPP_{night} = 0$). The re-aeration flux is calculated, and the only unknown flux remaining in Eq. (1) is ER_{night} . Derivative of dissolved oxygen concentration during the night thus allowed calculating daily average respiration. During the day, the re-aeration flux was similarly calculated, ER was taken from the previous and following nights, and the time derivative of oxygen concentration thus allowed the calculation of the daily GPP. The main limitation of the diel oxygen method was to neglect the autotrophic respiration occurring during the day in addition to night respiration, but that cannot be constrained from oxygen measurements.

For the diel oxygen method, sunset and sunrise times were needed to define the beginning and end of photosynthesis activity for each day. As there was no data available for solar radiation at the study site, sunset and sunrise times were calculated from astronomical parameters using the NOAA-ESRL tool (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/grad/solcalc/calcdetails.html>).

For the bottom layer (Fig. 2), two cases were distinguished. First, when bottom water was oxygenated and nychtemeral cycles were observed, Eq. (1) was modified with removal of the re-aeration term. The contribution of benthic respiration was lumped with the respiration of the bottom layer, as they could not be distinguished using only oxygen data.

Second, when bottom water was anoxic, there was no aerobic respiration and Eq. (1) could not be used. There must be anaerobic respiration, but that could not be easily quantified. In the ponds where anoxia was only transient, aerobic respiration did not stop completely, and a potential and average ER was calculated using decrease of oxygen concentration at the week scale after each overflow of river water above the dike and increase of dissolved oxygen concentration:

$$ER = Z \cdot \frac{d[O_2]}{dt} \quad (6)$$

where Z is the depth of the water body (in m).

4. Results

4.1. Connectivity between ponds and the main river channel

The ordering of ponds using the two methods of estimation of connectivity, namely based on dike height profiles and on temperature differences, are similar: from C3 the most isolated to C5 the most connected (Table 2). Different evaluations are obtained for C1 (Table 2), because of a slight porosity of the dike inducing an inflow of fresh river water and thus a high connectivity when the temperature is used.

4.2. Biological and chemical classification of the ponds

The two first axes of the MCA are retained for interpretation (Fig. 3). The first axis (28% of variance) takes into account the lack of macrophytes ($r = 0.68$), the dominance of Dinoflagellae ($r = 0.94$), the

Table 2

Degree of hydraulic connectivity of each pond with the river based either on dike geometry or on temperature difference between pond and river (increasing and decreasing with the connectivity, respectively). The ponds are ranked by increasing order of hydraulic connectivity.

	C3	C2	C4	C1	C6	C5
Connectivity w/river* (dike)	0.31	0.44	0.47	0.48	1	1
Connectivity w/river* (ΔT) (°C)	1.93	1.88	1.46	1.14	1.21	0.96

density of phytoplanktonic cells ($r = 0.93$), the $C_{org}/_{tot}$ of the sediment ($r = 0.92$) and the turbidity ($r = 0.67$), while the second axis (21% of variance) accounts for the dominance of Chrysophytes ($r = 0.60$), the nitrate ($r = 0.45$) and phosphate ($r = 0.54$) concentrations, the percentage of organic matter in the sediment ($r = 0.51$), and the hydrolasic activity of sediment biofilms ($r = 0.46$).

Three types of ponds can be defined on the basis of this MCA (Fig. 3): type I corresponds to C3, clearly distinct on the negative side of the first axis. This field is characterized by a weak diversity of phytoplankton but with a very high cell density of Dinoflagellates

(3400–5300 10^3 cells/L, Tables 3 and S1). Phytoplankton density limits light penetration ($Z_{secchi}/Z = 45\%$), leading to turbid water and lack of macrophytes. Nutrient concentrations are low, especially for nitrates that totally disappear in association with anoxia. In the sediment, abundance (%OM) and quality (C_{org}/N_{tot}) of organic matter as well as hydrolysis activity (FDA activity) are high. C3 is almost eutrophic (24 μg chl a/L in September 2014).

The next type (type II) gathers ponds showing a gradation in functioning. Ponds in this ensemble all have at least some macrophytes rooted in the sediment, due to relative transparency and penetration of light down to the bottom of the field ($Z_{secchi}/Z = 87\text{--}100\%$). Nutrient and phytoplankton concentrations are intermediate. These ponds are oligo- to mesotrophic (chl a < 9 $\mu g/L$). Ponds C2 and C4 have higher percentage of organic matter, slightly higher phosphate concentration and hydrolasic activity, while ponds C1 and C6 have lower organic matter and slightly higher nitrate contents.

The last type (type III) corresponds to C5, clearly distinct on the positive side of the second axis. It is very turbid ($Z_{secchi}/Z \sim 60\%$), with limited development of macrophytes and phytoplankton. Among all ponds, C126 is the only system to be dominated by large size colonies of Chrysophytes (of the genus *Dinobryon*, Table 3). The sediment is quite

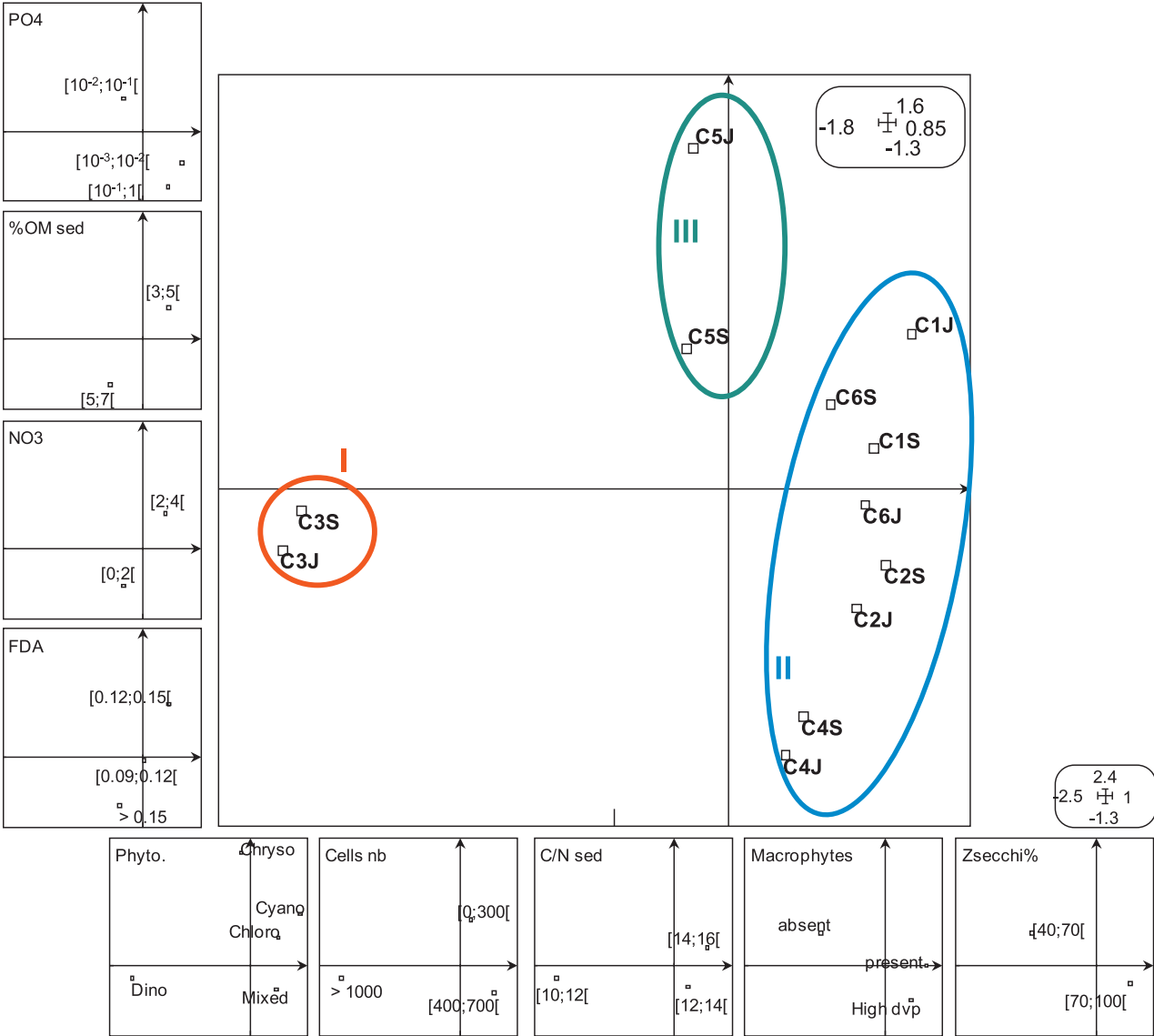


Fig. 3. Multiple Correspondence Analysis of the chemical and biological data with individual factor map of each pond sampling along the first two axes and factor maps for the 9 analyzed chemical and biological variables. See text for details. The three types of ponds (I, II, III) are underlined in the MCA factor map.

Table 3

Concentrations of the most abundant phytoplanktonic species sampled in the 6 ponds, expressed in number of cell/L.

	Dino	Cyano	Cyano	Chloro	Euglen	Chloro	Chryso	Chloro	Dino
	<i>Ceratium hirundinella</i>	<i>Limnotherix</i> sp	<i>Oscillatoria</i> sp.	<i>Pandorina morum</i>	<i>Euglena spirogyra</i>	<i>Cladophora</i> sp.	<i>Dinobryon divergens</i>	<i>Spirogyra varians</i>	<i>Peridinium cinctum</i>
C1			1.26 10 ⁵	6.85 10 ⁴					
C2			7.77 10 ⁴	1.90 10 ⁴			2.54 10 ⁴		
C3	1.34 10 ⁶								
C4		2.04 10 ⁴			2.48 10 ⁴				
C5							2.22 10 ⁴	1.28 10 ⁴	1.26 10 ⁴
C6				4.27 10 ³		5.60 10 ³			

poor in organic matter, with high C/N (varying between 13 and 15, low degradability), and the water with intermediate concentrations in nitrates and phosphates. C5 is mesotrophic (9 µg chl a/L in September 2014).

4.3. Metabolism of ponds

All ponds exhibit vertical thermal and chemical (oxygen) stratification, but spatial heterogeneity is observed from one pond to the other. In all ponds, temperature time series clearly indicate marked nyctemeral cycles at the surface, strongly dampened and slightly lagged at the bottom, corresponding to diffusion of heat in the water column. In ponds C1, C4 and C6, there are limited temperature differences between the surface and bottom layers, while in fields C3 and C5 temperature at the bottom is strongly attenuated, up to 4 °C colder (Supplement Fig. S2). The field C2 has an intermediate behavior with temperature attenuation in August and similar cycling at surface and depth during autumn.

Similar nyctemeral cycles are observed for oxygen concentration at the surface (Fig. 4). Oxygen concentrations at the bottom are similar to those at the surface in C1, C6 and C4, while anoxia occurs during most of studied period in C3 (even reaching surface water) and, in a lesser extent, in C5. Finally in C2, the duration of anoxia at the bottom is intermediate.

In ponds C1 and C6, GPP and ER values are low with a low variability during all the studied period (Fig. 5), leading to a slight negative NEP value. In contrast, in ponds C3, C2, C4 and C5, GPP and ER are more intense with a large variability from August to mid-October and then decreased in intensity coupled with a lower variability in November during the floods (Fig. 5).

In this group, the pond C3 is characterized by large GPP (mean of 7.6 gO₂ m⁻² day⁻¹, Table 4) and very large ER (mean of -10.3 gO₂ m⁻² day⁻¹, Table 4) in the surface layer and no GPP and ER in the bottom layer (but most probably anaerobic respiration). This results in a negative NEP value (-2.8 gO₂ m⁻² day⁻¹). In contrast, the surface layers of the ponds C2, C4 and C5 are characterized by intermediate values of GPP (from 5.7 to 6.3 gO₂ m⁻² day⁻¹) and of ER (-6.0 to -7.0 gO₂ m⁻² day⁻¹), resulting in slightly negative values of NEP, close to the equilibrium (from -0.2 to -0.7 gO₂ m⁻² day⁻¹). In the ponds C2 and C5, respiration induced anoxia in the bottom layer that prevents GPP and ER calculations, while in the pond C4 the oxygen reaches the bottom layer resulting, in large GPP and ER values (Table 4).

5. Discussion

5.1. Functional classification viewed from biochemistry and hydraulic connectivity

Our results highlight a large variability in the functioning of these artificial ecosystems. A typology of the ponds is presented as a function of hydraulic connectivity. We recognize 3 types of ponds, whose functions can be compared with functions of “natural” ecosystems (Fig. 6).

Type I has a marsh like functioning with organic-rich and stagnant water bodies (Grasset et al., 2017; López-Archilla et al., 2004). It appears to be mainly isolated from the river, with large amount of phytoplankton and marked eutrophication. The nutrient inflow is or should have been high, allowing significant amount of phytoplankton biomass to grow, but leading to quite low concentrations of phosphate and ammonium. The large concentration of phytoplankton cells leads to a high turbidity in the bottom layer, hence preventing the development of macrophytes. Sedimentation of dead phytoplankton cells leads to large quantity of organic matter of variable quality, strong mineralization, and more or less permanent anoxia at the bottom. This setting favors the occurrence of denitrification processes at the bottom of the pond, with total removal of nitrate.

On the opposite, type III is strongly connected to the river, with intermediate chlorophyll a and nutrient concentrations but significant turbidity linked to suspended material, altogether preventing the development of macrophytes. This pond is characterized by rather well oxygenated surface layer due to a photosynthetic activity. In the bottom layer, turbidity prevents any photosynthetic activity and anoxia regularly builds up, but with no indication of denitrification. This type of artificial wetland is characterized by a functioning similar to abandoned river channels or alluvial plain backwater (Castella et al., 2015).

Finally, type II gathers ponds where the water column is clear enough for macrophytes to root and develop, therefore leading to at least some oxygenation of the bottom layer (C2, C4, C1, C6). These ponds look like aquariums. Higher concentrations of phosphate and/or ammonium can be observed, even though mineralization of organic matter remains limited, and are thus probably due to low productivity of macrophytes and low consumption of nutrients, assuming a similar input of nutrients for all ponds. This group consists in a gradient of ponds with a range of trophic states: C6 and C1 are oligotrophic water bodies with limited amount of organic matter in the sediment, while C2 and C4 are mesotrophic water bodies with higher amount of organic matter in the sediment. This gradient in trophic state mirrors the gradient of connectivity to the river, with permanent connection in C6 and porous dike in C1, but less frequent connections by overflow in C2 and C4. This type of pond with clear water and well developed macrophytes are frequently found in gravel pits or oxbow lakes fed by oligotrophic groundwater (e.g. Jeppesen et al., 2016; Søndergaard et al., 2018).

5.2. From strong to weak metabolism in stratified artificial wetlands

The orders of magnitude of metabolism obtained for the ponds are similar to values determined from oxygen data in shallow lakes by López-Archilla et al. (2004). All ponds have negative NEP values, thus are heterotrophic.

Thermal and chemical stratification is observed with variable intensity in all ponds, even though it was not expected for such shallow depths. The strongest stratification is observed in ponds with the largest turbidity. When associated with strong metabolism intensity, stratification can lead to anoxia in the bottom layer, anaerobic processes such as denitrification replacing aerobic respiration.

In all ponds, the temporal variability of metabolism appears to be

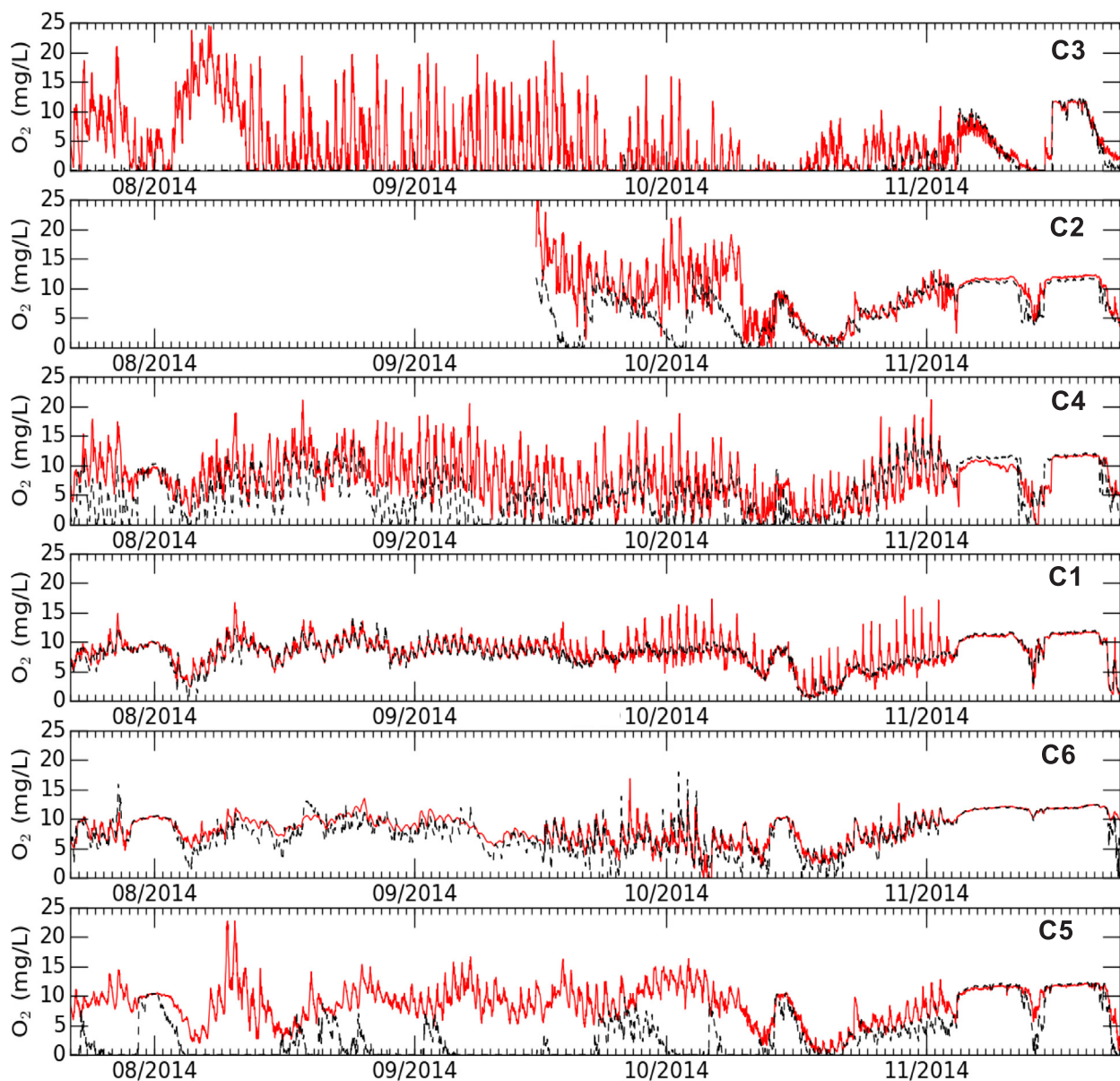


Fig. 4. Evolution of dissolved oxygen concentration at the surface (red solid line) and bottom (black dashed line) of ponds (ranked by increasing connectivity with the river).

important, with decreasing intensity in autumn due to floods that homogenizes the vertical gradients. The impact of nutrients inflow during floods on ecosystem productivity, as emphasized by the Flood Pulse Concept (Junk, 2005) is thus not clearly visible here for the ponds. The spatial variability between ponds is even higher than temporal variability, with a range of metabolism intensity from the weakest (C6) to the strongest (C3).

5.3. Comparison between metabolism approach and biological and chemical classification

The gradient of metabolism intensity between ponds can be compared to the gradient established based on the chemical and biological characteristics and connectivity. The two gradients are consistent, even if, depending on the situation, one approach can bring specific information. The comparison is done below by order of increasing connectivity with the river.

The metabolism in the most isolated pond C3 is different from the

other sites, with very large values of GPP and ER, and the largest negative NEP values indicating heterotrophy. These metabolism values are consistent with the highest number of cells, highest concentration in chl a, quite low phosphate and ammonium concentrations, and lowest C/N (good quality of organic matter in the sediment). The large values of GPP and ER are linked to a dominance of phytoplankton that prohibits the development of macrophytes. The dominant taxa are mostly Dinoflagellates (Table 3), with mixotrophic organisms that can turn to organic matter consumption when light inflow becomes limited (Reynolds et al., 2002; Salmaso and Padisák, 2007; Smalley and Coats, 2002).

C1 and C6 are both connected through an opening or porosity of the dike, and show low intensity of metabolism. This is linked to a low amount of phytoplankton, and the presence of large amount of macrophytes in clear water, oxygenated at the bottom. The NEP is weakly negative, indicating recycling of organic matter close to equilibrium. For these three ponds, the classification from chemical and biological parameters and connectivity is thus fully consistent with metabolism. In

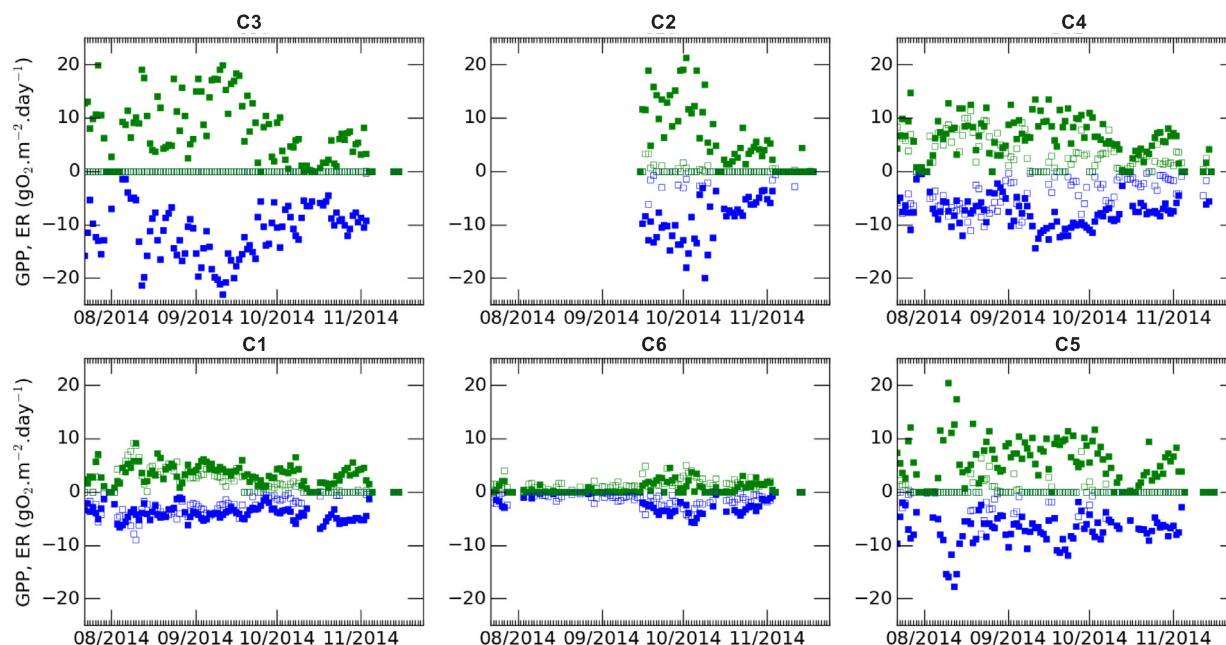


Fig. 5. Evolution of metabolism intensity (GPP in green, ER in blue) in the surface (filled squares) and bottom (empty squares) of the ponds (ranked by increasing connectivity with the river).

contrast, the last three ponds show more complex relations between chemical and biological parameters, connectivity and metabolism.

Ponds C2 and C4 have intermediate connectivity with the main channel, and similar metabolism and chemical and biological characteristics in the surface layer. GPP and ER values at the surface are intermediate, in agreement with intermediate phytoplankton density and presence of macrophytes (especially in C4), and mesotrophic trophic state. Nutrients concentrations are quite variable in space and time, and cannot be not directly correlated with metabolism intensity, even if a homogeneous input is assumed. Higher phosphate concentration in C4 could be due to a lower productivity of macrophytes compared to phytoplankton, even though to the GPP value is intermediate. For the bottom layer, differences occur between these two ponds: the less connected C2 shows longer anoxic events than C4. In this case, metabolism analysis brings more details and consistency with connectivity than chemical and biological parameters.

Finally, in widely open pond C5, the calculated intermediate values of metabolism would tend to group it with C2, while chemical and biological characteristics and connectivity make it clearly different. C5 is well connected to the main channel of the Rhône River, with regular inflows of surface water and strong increase in turbidity. This induces long periods of anoxia at the bottom, low phytoplankton and no macrophytes. Anaerobic processes must occur at the bottom, but cannot be evidenced by nitrate concentration. The large values of GPP and ER at the surface may be due to physical oxygenation due to water inflow from the main channel (connectivity value of 1) or biological

production because of the large colony size and high photosynthetic productivity of the dominant species, *Dinobryon*. In this case, biological characteristics are more efficient than metabolism measures to explain alluvial system functioning.

5.4. Consequences for restoration plans

The proposed functional typology of the artificial alluvial ponds ranges from clear aquarium-like water bodies with variable amounts of macrophytes, to turbid backwaters or marshes with large amounts of phytoplankton and no macrophytes.

The equilibrium between macrophytes and phytoplankton, reported for shallow lakes (Scheffer et al., 1993; Scheffer and Jeppesen, 2007), and in floodplains water bodies (Amoros and Bornette, 2002), depends on water turbidity and on the capacity of macrophytes to root at the bottom of the water body. This thus depends on the interactions between water residence time (hence degree of hydraulic connectivity with the river), sedimentation rate and depth of the pond (Cheng and Basu, 2017). In aquarium-type ponds with small sedimentation rates and short sedimentation times, phytoplankton has less time to develop before macrophytes development, and the water remains clear. On the opposite, for longer sedimentation times and higher sedimentation rates in marsh or backwater type ponds, conditions become favorable for phytoplankton that will then inhibit macrophytes.

Connectivity between the floodplain and the river is thus crucial for large river productivity, but as underlined by Junk (2005), flood-

Table 4

Average intensity of daily metabolism calculated for the surface and bottom of the 6 ponds (ranked by increasing connectivity with the river), along with standard deviation. The ER bottom values for C2, C3 and C5 were estimated for anoxic conditions. See text for details.

Pond	Surface ($\text{g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)			Bottom ($\text{g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)		
	GPP	ER	NEP	GPP	ER	NEP
C3	7.6 ± 5.9	-10.3 ± 5.7	-2.8 ± 3.4		-1.8 ± 1.1	
C2	6.3 ± 6.2	-6.6 ± 5.4	-0.3 ± 3.4		-2.6 ± 1.5	
C4	6.3 ± 3.7	-7.0 ± 3.4	-0.7 ± 2.1	3.4 ± 3.1	-3.5 ± 3.0	-0.1 ± 1.1
C1	3.2 ± 1.9	-3.6 ± 1.7	-0.4 ± 1.6	2.0 ± 2.0	-2.0 ± 2.0	0.0 ± 0.7
C6	0.7 ± 0.7	-1.2 ± 1.2	-0.5 ± 1.1	1.2 ± 1.1	-1.2 ± 1.1	0.0 ± 0.5
C5	5.7 ± 4.6	-6.0 ± 3.8	-0.3 ± 2.6		-4.0 ± 1.4	

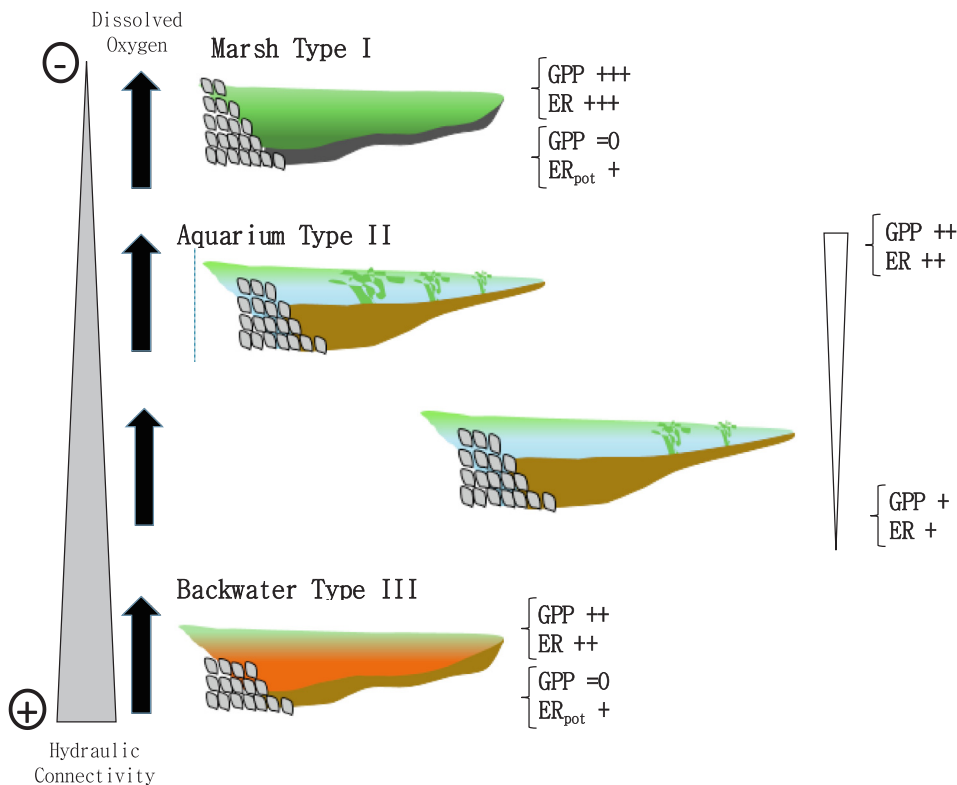


Fig. 6. Representation of the three types of ponds: from poorly connected marsh (top) with a lot of phytoplankton (represented in green), to highly connected backwater (bottom) with high concentration of suspended matter (represented in brown). Ponds having clear water like aquarium, and macrophytes, are along a gradient of connectivity.

induced interactions are complex with respect to hydrology, geomorphology, biota ecology, and biogeochemical cycles. This complexity is shown here to be of major importance during the low water period, and, besides productivity, the diversity of ponds must be taken into account for restoration plans, especially regarding their connectivity with the channel. Isolated marshes, open backwaters and clear aquarium-like water bodies have to coexist, in order to support a large habitat diversity and potential large biodiversity at the scale of the alluvial plain. For example, the diversity of wetlands associated to the Rhône River in the Brégnier-Cordon sector hosts a large diversity of fishes with contrasted biological traits (Copp, 1989). In the same way, dragonflies' diversity is widely controlled by habitat heterogeneity (Castella et al., 2015).

The connectivity of ponds and dike fields with the main channel is also an essential tool for restoration plans. Intermediate connectivity maintains an intermediate water and nutrient residence time and a diversity of habitats at the scale of a single pond. A way to maintain such an intermediate residence time is to connect adjacent dike fields to each other in order to increase the flow of water, without direct input of turbid water from the Rhône River (Thorel et al., 2018).

6. Conclusion

The understanding and information brought by hydraulic connectivity with the river, chemical and biological characteristics of the water bodies and continuous monitoring of dissolved oxygen and associated metabolism modeling, appear to be consistent and highly complementary. Connectivity and chemical and biological parameters allow to distinguish phytoplankton and macrophytes roles, while metabolism allow identification of transient evolutions, vertical stratification and productivity of the primary producers. These approaches thus need to be combined to build a comprehensive understanding of this ecosystem functioning.

In the future, the consequences of the functional diversity of the ponds on the microbial and phytoplanktonic diversity will have to be considered. Metabolism modeling in artificial wetlands could also help

understanding connections with other water bodies such as ground-water or tributaries.

Acknowledgments

This work was funded by Zone Atelier Bassin du Rhône (action n°41), the Observatoire Hommes-Milieus Vallée du Rhône (OHMVR) and the Rhône-Méditerranée Water Agency. We thank the Compagnie Nationale du Rhône (CNR) for providing discharge data for the Rhône. The PIREN-Seine research program and the Zone Atelier Seine are acknowledged for their support. We thank the two anonymous reviewers for their comments that helped increasing the quality of the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

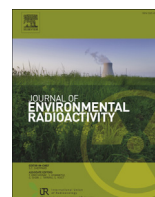
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.12.018>.

References

- Amoros, C., Bornette, G., 2002. Connectivity and biocomplexity in waterbodies of riverine floodplains. *Freshw. Biol.* 47, 761–776.
- Battin, T.J., 1997. Assessment of fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total esterase activity in natural stream sediment biofilms. *Sci. Total Environ.* 198, 51–60.
- Castella, E., Béguin, O., Besacier-Monbertrand, A.L., Hug Peter, D., Lamouroux, N., Mayor Siméant, H., McCrae, D., Olivier, J.M., Paillex, A., 2015. Realised and predicted changes in the invertebrate benthos after restoration of connectivity to the floodplain of a large river. *Freshw. Biol.* 60, 1131–1146.
- Cheng, F.Y., Basu, N.B., 2017. Biogeochemical hotspots: Role of small water bodies in landscape nutrient processing. *Water Resour. Res.* 53, 5038–5056.
- Cole, J.J., Caraco, N.F., 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnol. Oceanogr.* 43, 647–656.
- Coloso, J.J., Cole, J.J., Hanson, P.C., Pace, M.L., 2008. Depth-integrated, continuous estimates of metabolism in a clear-water lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 65, 712–722.
- Copp, G.H., 1989. The habitat diversity and fish reproductive function of floodplain ecosystems. *Environ. Biol. Fishes* 26, 1–27.
- Cox, B.A., 2003. A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. *Sci. Total Environ.* 314, 303–334.
- Cronk, J.K., Mitsch, W.J., 1994. Aquatic metabolism in four newly constructed freshwater wetlands with different hydrologic inputs. *Ecol. Eng.* 3, 449–468.
- Davidson, N.C., 2014. How much wetland has the world lost? Long-term and recent

- trends in global wetland area. *Mar. Freshw. Res.* 65, 934–941.
- Džubáková, K., Piégay, H., Riquier, J., Trizna, M., 2015. Multi-scale assessment of overflow-driven lateral connectivity in floodplain and backwater channels using LiDAR imagery. *Hydrol. Process.* 29, 2315–2330.
- Erwin, S.O., Jacobson, R.B., Elliott, C.M., 2017. Quantifying habitat benefits of channel reconfigurations on a highly regulated river system, Lower Missouri River, USA. *Ecol. Eng.* 103, 59–75.
- Escoffier, N., Bensoussan, N., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., David, A., Métivier, F., Groleau, A., 2018. Estimating ecosystem metabolism from continuous multi-sensor measurements in the Seine River. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23451–23467.
- Español, C., Gallardo, B., Comín, F.A., Pino, M.R., 2015. Constructed wetlands increase the taxonomic and functional diversity of a degraded floodplain. *Aquat. Sci.* 77, 27–44.
- Fontvieille, D., Outaguerouine, A., Thevenot, D., 1992. Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of microbial activity in aquatic systems: application to activated sludges. *Environ. Technol.* 13, 531–540.
- Ford, P.W., Boon, P.I., Lee, K., 2002. Methane and oxygen dynamics in a shallow floodplain lake: the significance of periodic stratification. *Hydrobiologia* 485, 97–110.
- Franquet, E., Cellot, B., Pont, D., Bournaud, M., 1995. Environmental and macro-invertebrate dynamics in the Lower Rhône River and a lateral dike field: a study matching two functioning descriptors. *Hydrobiologia* 308, 207–217.
- Gibbs, J.P., 2000. Wetland loss and biodiversity conservation. *Conserv. Biol.* 14, 314–317.
- Grasset, C., Rodriguez, C., Delolme, C., Marmonier, P., Bornette, G., 2017. Can soil organic carbon fractions be used as functional indicators of wetlands? *Wetlands* 1–11.
- Hansson, L.A., Brönmark, C., Nilsson, P.A., Åbjörnsson, K., 2005. Conflicting demands on wetland ecosystem services: Nutrient retention, biodiversity or both? *Freshw. Biol.* 50, 705–714.
- Jeppesen, E., Trolle, D., Davidson, T.A., Bjerring, R., Søndergaard, M., Johansson, L.S., Lauridsen, T.L., Nielsen, A., Larsen, S.E., Meerhoff, M., 2016. Major changes in CO₂ efflux when shallow lakes shift from a turbid to a clear water state. *Hydrobiologia* 778, 33–44.
- Junk, W.J., Bayley, P.B., Sparks, R.E., 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. In: Dodge, D.P. (Ed.), *International Large River Symposium*. Can. Spec. Pub. Fish. Aqu. Sci. pp. 110–127.
- Junk, W.J., 2005. Flood pulsing and the linkages between terrestrial, aquatic, and wetland systems. *SIL Proceedings 1922–2010* (29), 11–38.
- Koontz, M., Lundberg, C., Lane, R., Day, J., Pezeshki, R., 2016. Aboveground net primary productivity in a riparian wetland following restoration of hydrology. *Biology* 5.
- Lane, R.R., Mack, S.K., Day, J.W., Kempka, R., Brady, L.J., 2017. Carbon sequestration at a forested wetland receiving treated municipal effluent. *Wetlands* 37, 861–873.
- López-Archilla, A.I., Mollá, S., Coletto, M.C., Guerrero, M.C., Montes, C., 2004. Ecosystem metabolism in a mediterranean shallow lake (Laguna de Santa Olalla, Doñana National Park, SW Spain). *Wetlands* 24, 848–858.
- Mermillod-Blondin, F., Foulquier, A., Maazouzi, C., Navel, S., Negrutiu, Y., Vienney, A., Simon, L., Marmonier, P., 2013. Ecological assessment of groundwater trophic status by using artificial substrates to monitor biofilm growth and activity. *Ecol. Ind.* 25, 230–238.
- Millennium Ecosystem Assessment, 2005. *Ecosystems and Human Well-being: Wetlands and Water*. Synthesis. World Resources Institute, Washington, DC.
- Mitsch, W.J., Gossilink, J.G., 2000. The value of wetlands: Importance of scale and landscape setting. *Ecol. Econ.* 35, 25–33.
- Mitsch, W.J., Bernal, B., Nahlik, A.M., Mander, Ü., Zhang, L., Anderson, C.J., Jørgensen, S.E., Brix, H., 2013. Wetlands, carbon, and climate change. *Landscape Ecol.* 28, 583–597.
- Moore, T.R., Roulet, N.T., Waddington, J.M., 1998. Uncertainty in predicting the effect of climatic change on the carbon cycling of Canadian peatlands. *Clim. Change* 40, 229–245.
- Needoba, J.A., Peterson, T.D., Johnson, K.S., 2012. Method for the quantification of aquatic primary production and net ecosystem metabolism using in situ dissolved oxygen sensors. In: Tiquia-Arashiro, S.M. (Ed.), *Molecular Biological Technologies for Ocean Sensing*. Springer, New York, pp. 73–101.
- Nicolas, Y., Pont, D., 1997. Hydrosedimentary classification of natural and engineered backwaters of a large river, the lower Rhône: possible applications for the maintenance of high fish biodiversity. *Regulated Rivers: Res. Manag.* 13, 417–431.
- Odum, H.T., 1956. Primary production in flowing waters. *Limnol. Oceanogr.* 1, 102–117.
- Paillex, A., Dolédec, S., Castella, E., Méricoux, S., 2009. Large river floodplain restoration: Predicting species richness and trait responses to the restoration of hydrological connectivity. *J. Appl. Ecol.* 46, 250–258.
- Pont, D., Day, J.W., Ibáñez, C., 2017. The impact of two large floods (1993–1994) on sediment deposition in the Rhône delta: Implications for sustainable management. *Sci. Total Environ.* 609, 251–262.
- Preiner, S., Drozdowski, I., Schagerl, M., Schiemer, F., Hein, T., 2008. The significance of side-arm connectivity for carbon dynamics of the River Danube, Austria. *Freshwater Biol.* 53, 238–252.
- Reeder, B.C., Binion, B.M., 2001. Comparison of methods to assess water column primary production in wetlands. *Ecol. Eng.* 17, 445–449.
- Reynolds, C.S., Huszar, V., Kruk, C., Naselli-Flores, L., Melo, S., 2002. Towards a functional classification of the freshwater phytoplankton. *J. Plankton Res.* 24, 417–428.
- Salmaso, N., Padišák, J., 2007. Morpho-Functional Groups and phytoplankton development in two deep lakes (Lake Garda, Italy and Lake Stechlin, Germany). *Hydrobiologia* 578, 97–112.
- Scheffer, M., Hosper, S.H., Meijer, M.L., Moss, B., Jeppesen, E., 1993. Alternative equilibria in shallow lakes. *Trends Ecol. Evol.* 8, 275–279.
- Scheffer, M., Jeppesen, E., 2007. Regime shifts in shallow lakes. *Ecosystems* 10, 1–3.
- Smalley, G.W., Coats, D.W., 2002. Ecology of the red-tide dinoflagellate *Ceratium furca*: Distribution, mixotrophy, and grazing impact on ciliate populations of Chesapeake Bay. *J. Eukaryotic Microbiol.* 49, 63–73.
- Søndergaard, M., Lauridsen, T.L., Johansson, L.S., Jeppesen, E., 2018. Gravel pit lakes in Denmark: Chemical and biological state. *Sci. Total Environ.* 612, 9–17.
- Staehr, P.A., Bade, D., Van de Bogert, M.C., Koch, G.R., Williamson, C., Hanson, P., Cole, J.J., Kratz, T., 2010. Lake metabolism and the diel oxygen technique: State of the science. *Limnol. Oceanogr.-Methods* 8, 628–644.
- Tenenhaus, M., Young, F.W., 1985. An analysis and synthesis of multiple correspondence analysis, optimal scaling, dual scaling, homogeneity analysis and other methods for quantifying categorical multivariate data. *Psychometrika* 50, 91–119.
- Thorel, M., Piégay, H., Barthelemy, C., Rappé, B., Gruel, C.-R., Marmonier, P., Winiarski, T., Bedell, J.-P., Arnaud, F., Roux, G., Stella, J.C., Seignemartin, G., Tena-Pagan, A., Wawrzyniak, V., Roux-Michollet, D., Oursel, B., Fayolle, S., Bertrand, C., Franquet, E., 2018. Socio-environmental implications of process-based restoration strategies in large rivers: should we remove novel ecosystems along the Rhône (France)? *Reg. Environ. Change*. <https://doi.org/10.1007/s10113-018-1325-7>.
- Tockner, K., Stanford, J.A., 2002. Riverine flood plains: Present state and future trends. *Environ. Conserv.* 29, 308–330.
- Utermohl, H., 1958. Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton Mitteilug. Internationale Vereinigung Für Theoretische und Angewandte Limnologie. 9, 1–38.
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980. The river continuum concept. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37, 130–137.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* 97, 7373–7382.
- Welti, N., Bondar-Kunze, E., Tritthart, M., Pinay, G., Hein, T., 2012. Nitrogen dynamics in complex Danube River floodplain systems: effects of restoration. *River Systems* 20, 71–85.
- Whiting, G.J., Chanton, J.P., 2001. Greenhouse carbon balance of wetlands: Methane emission versus carbon sequestration. *Tellus, Series B: Chem. Phys. Meteorol.* 53, 521–528.

- B.2 Guillon S., Sun Y., Purtschert R., Raghoo L., Pili E., Carrigan C. R. (2016) « Alteration of natural ^{37}Ar activity concentration in the subsurface by gas transport and water infiltration. », *Journal of Environmental Radioactivity*, 155-156 :89-96



Alteration of natural ^{37}Ar activity concentration in the subsurface by gas transport and water infiltration



Sophie Guillon ^{a,*}, Yunwei Sun ^b, Roland Purtschert ^c, Lauren Raghoo ^c, Eric Pili ^d, Charles R. Carrigan ^b

^a GEOTOP, Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université du Québec à Montréal, CP8888 Succ. Centre-Ville, Montreal, QC, Canada

^b Lawrence Livermore National Laboratory, 7000 East Avenue, Livermore, CA, 94550, United States

^c Climate-Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Switzerland, Sidlerstrasse 5, CH-3012, Berne, Switzerland

^d CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 November 2015

Received in revised form

20 February 2016

Accepted 20 February 2016

Available online xxx

Keywords:

^{37}Ar

CTBTO

Gas transport

Numerical model

Water saturation

Uncertainty

ABSTRACT

High ^{37}Ar activity concentration in soil gas is proposed as a key evidence for the detection of underground nuclear explosion by the Comprehensive Nuclear Test-Ban Treaty. However, such a detection is challenged by the natural background of ^{37}Ar in the subsurface, mainly due to Ca activation by cosmic rays. A better understanding and improved capability to predict ^{37}Ar activity concentration in the subsurface and its spatial and temporal variability is thus required. A numerical model integrating ^{37}Ar production and transport in the subsurface is developed, including variable soil water content and water infiltration at the surface. A parameterized equation for ^{37}Ar production in the first 15 m below the surface is studied, taking into account the major production reactions and the moderation effect of soil water content. Using sensitivity analysis and uncertainty quantification, a realistic and comprehensive probability distribution of natural ^{37}Ar activity concentrations in soil gas is proposed, including the effects of water infiltration. Site location and soil composition are identified as the parameters allowing for a most effective reduction of the possible range of ^{37}Ar activity concentrations. The influence of soil water content on ^{37}Ar production is shown to be negligible to first order, while ^{37}Ar activity concentration in soil gas and its temporal variability appear to be strongly influenced by transient water infiltration events. These results will be used as a basis for practical CTBTO concepts of operation during an OSI.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Radioactive noble gases are part of the verification regime of the Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty (CTBT), for detecting, localizing and identifying clandestine nuclear explosions. Underground nuclear explosions produce radioactive noble gases, especially radon isotopes and ^{37}Ar , that migrate through the subsurface and are released into the atmosphere. The detection of an anomalously elevated activity of radon or radioargon in the subsurface during an On-Site Inspection (OSI) will be key evidence for a nuclear explosion.

^{37}Ar is a radioactive noble gas with a half-life of 35.04 days,

which is naturally produced in rocks and soils from Ca activation by cosmic ray neutrons. Because of its half-life, longer than those of radon isotopes, ^{37}Ar is a very promising tool for OSIs, especially when it is conducted several weeks after a detected explosion. However, a key issue is that the natural background of ^{37}Ar in the first 10 m below the surface can be of the same magnitude as the anomaly expected from an underground nuclear explosion (Carrigan et al., 1996).

Previous works gave ranges for natural ^{37}Ar background and natural variability, based on numerical modeling of ^{37}Ar production (Johnson et al., 2015; Wilson et al., 2015) and transport in soil (Carrigan and Sun, 2014; Riedmann and Purtschert, 2011). The ^{37}Ar production term has thus been well defined in various types of rocks and soil (Johnson et al., 2015; Wilson et al., 2015). However, the role of transport on ^{37}Ar activity concentrations and distribution in the subsurface remains poorly studied while possibly largely variable. In addition to production, emanation and transport have to be considered in order to get relevant information on ^{37}Ar for

* Corresponding author.

E-mail addresses: guillon@sca.uqam.ca (S. Guillon), sun4@llnl.gov (Y. Sun), purtschert@climate.unibe.ch (R. Purtschert), raghoo@climate.unibe.ch (L. Raghoo), eric.pili@cea.fr (E. Pili), carrigan1@llnl.gov (C.R. Carrigan).

OSI.

An approach of sensitivity analysis and uncertainty quantification was adopted by Jordan et al. (2014) for radioxenon transport in the subsurface, and Carrigan and Sun (2014) for ^{37}Ar production and transport. In spite of the effort, a complete discussion of physical processes and parameters controlling ^{37}Ar activity concentrations and distribution in the subsurface was still lacking.

As water is a strong neutron moderator (Dunai et al., 2014; Phillips et al., 2001), Johnson et al. (2015) demonstrated a reduction of ^{37}Ar production in a saturated soil. Carrigan and Sun (2014) considered steady-state soil water content in their models, and its contribution to ^{37}Ar dynamics through the solubility of gas in the pore water and the reduction in porosity and permeability. However, to our knowledge, an integrated study of the alteration of not only production but also transport of ^{37}Ar by water was lacking.

Understanding and being able to predict the natural distribution and dynamics of ^{37}Ar in the subsurface is crucial for OSI, requiring a model integrating production and transport, and including the role of water. This work thus presents a detailed and comprehensive numerical model of ^{37}Ar baseline that combines ^{37}Ar production and transport in the subsurface.

After a presentation of the numerical tools used in this study, a parameterization of ^{37}Ar production in the subsurface is built, taking into account the moderating effect of water. Numerical simulations of ^{37}Ar production and transport in homogeneous and heterogeneous partially saturated soils are then performed. Realistic probability distribution of natural ^{37}Ar activity concentrations to be expected in soil gas are determined, and allow to identify the parameters that control most of the variability of ^{37}Ar activity concentration.

2. Material and methods

2.1. Numerical methods

2.1.1. Two-phase flow and transport in porous media

The NUFT code (Non-isothermal Unsaturated-saturated Flow and Transport), developed at Lawrence Livermore National Laboratory, is a highly flexible computer software package for modeling multiphase, multi-component mass flow and reactive transport in unsaturated and saturated porous media (Hao et al., 2011; Nitao, 1998). It has already been used for modeling migration of ^{37}Ar and other gases in the subsurface zone in the framework of underground nuclear explosion detection (Carrigan et al., 1996; Carrigan and Sun, 2014; Sun and Carrigan, 2014).

The NUFT code is based on integrated finite volumes. Two-dimensional cartesian meshes are used in single porosity models. The equations required for modeling two-phase flow and transport are implemented in the NUFT code (Sun et al., 2010). Constitutive equations are required for the dependence of the relative permeabilities as well as the capillary pressure as a function of soil water saturation. The equations developed by van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980) are used for capillary pressure and water-relative permeability, while gas-relative permeability is calculated following Brooks-Corey model (Brooks and Corey, 1966).

^{37}Ar production is implemented as a source term in each cell, expressed in kg s^{-1} for consistency with the code units. ^{37}Ar decay, with a half-life of 35.04 days, is directly implemented in the code.

Argon is a volatile noble gas with very low solubility. Liquid-gas partitioning is implemented in the NUFT code, with the dependence on total gas pressure and temperature (Sun and Carrigan, 2014). The value of partitioning coefficient for argon in standard temperature and pressure conditions is $1.77 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (corresponding to 3.34×10^{-5} in mole fraction ratio as used in the NUFT code).

2.1.2. Sensitivity analysis and uncertainty quantification

Sensitivity analyses are becoming increasingly important in evaluating the validity of numerical models, quantifying the “sensitivity of one or more model responses to different factors such as model parameters and forcings” (Razavi and Gupta, 2015). For modeling ^{37}Ar production and transport, sensitivity analysis is needed to identify the factors and processes that are the most influential, as well as to identify the main sources of uncertainty on the model outputs, namely ^{37}Ar activity in the subsurface.

Local sensitivity, defined by partial derivatives of the model output around one point in the parameter space, gives a limited view of the sensitivity. Here the total sensitivity coefficients are calculated following Sobol's method (Sobol', 2001), to give a more global view of the response surface and to take into account both the main effect and interactions between parameters.

This global sensitivity approach, integrating across the entire parameter space, can differ from our intuitive understanding of sensitivity (Razavi and Gupta, 2015). Scatter plots of model outputs as a function of a single input parameter are also used to get a qualitative but more intuitive view of the sensitivity of the parameters.

A set of input parameters are to be sampled in a high dimensional parametric space, which is allowed by Latin hypercube sampling (McKay et al., 1979), or Monte Carlo sampling.

These statistical sampling and sensitivity analyses are performed using PSUADE (Problem Solving Environment for Uncertainty Analysis and Design Exploration) (Jordan et al., 2014; Sun and Carrigan, 2014; Tong, 2005).

Besides sensitivity analysis, uncertainty quantification is also crucial in ^{37}Ar models, especially as they aim at providing detection thresholds and sampling guidelines for OSIs. In order to quantify the range of possible ^{37}Ar activities that can be expected in the subsurface, a range of values was chosen for each input parameter.

For parameters, like permeability, porosity or chemical composition, that are known to have a central tendency, a normal probability density function was then chosen when sampling the sets of parameters. The average values for the probability density functions were based on the literature for generic sandy soil, or on site characterization. For other parameters, like tortuosity or the van Genuchten capillary–pressure parameters, that do not have defined central tendency, and can be assumed to vary randomly between sites, a uniform probability density function was chosen. The min–max limits were then chosen based on the previous study of Carrigan and Sun (2014).

2.2. ^{37}Ar production in the subsurface and water content

^{37}Ar production in the subsurface is often approximated by the sole production from neutron activation of calcium $^{40}\text{Ca}(n,\alpha)^{37}\text{Ar}$ (Johnson et al., 2015; Riedmann and Purtschert, 2011). Here we also include production from spallation of potassium $^{39}\text{K}(n,p+2n)^{37}\text{Ar}$, which contributes about 10% of the ^{37}Ar production (Fabryka-Martin, 1988).

In the first 10–15 m below the surface, the flux of fast cosmic ray neutrons is dominant, but is rapidly attenuated and moderated with depth in the subsurface. ^{37}Ar production by muon induced fast neutrons is one order of magnitude lower than by cosmic ray neutrons, and is therefore neglected here (Riedmann and Purtschert, 2011). Thermal neutrons are produced by *in situ* radioactive decay of uranium and thorium, and become dominant below 10 m.

Detailed calculations of ^{37}Ar production in rocks have already been performed elsewhere (Johnson et al., 2015; Wilson et al., 2015). Here we propose a simplified parameterized equation to represent the main processes of ^{37}Ar production in the subsurface,

incorporating the effects of water. The sensitivity of this production term to the various parameters can thus easily be quantified.

2.2.1. Cosmic ray fast neutrons

^{37}Ar production from cosmic ray neutrons is modified from Riedmann and Purtschert (2011), by explicitly adding K spallation as well as the influence of water. The cross-section of the ^{37}Ar spallation reaction on K is 38% of that on Ca (Fabryka-Martin, 1988). Since Ca concentrations in soils are typically one order of magnitude higher than for K, Ca concentration is by far the dominant factor for the variability of ^{37}Ar production.

A scaling factor X_{sc} for the neutron flux at the surface is introduced to represent the variability of ^{37}Ar production due to latitude, altitude, but also to the presence of snow cover. A layer of snow of 0.5–2 m thickness causes an attenuation of 0.9 to 0.5 to the neutron flux at the surface (Dunai et al., 2014). The range of possible latitudes for a site leads to a scaling factor from 0.55 to 1, while a range of 1–10 corresponds to altitudes from sea level to 2000 m (Riedmann and Purtschert, 2011). Scaling effects due to topographic shielding as well as temporal variations of cosmic ray intensity are not considered here.

Water in the pore space of the soil column increases the bulk density, which reduces the attenuation length and thus ^{37}Ar production at depth (Phillips et al., 2001). ^{37}Ar production by fast neutrons R_{fast} (in $\text{kg cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) is then described by the following equation:

$$R_{fast}(z) = ([\text{Ca}] + 0.38[\text{K}]) \cdot X_{sc} \cdot \Psi_f^*(0) \cdot \exp \left\{ -\frac{z}{\Lambda_f} [(1 - \phi)\rho_g + \phi S_w \rho_w] \right\} \quad (1)$$

where $[\text{Ca}]$ is soil calcium concentration (in mg kg^{-1}), X_{sc} is scaling factor for surface neutron flux, $\Psi_f^*(0)$ is the surface production normalized to location and Ca content (in $\text{atom cm}^{-3} \text{yr}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{kg}$), z is depth below the surface (in cm), ϕ is soil porosity, ρ_g (resp ρ_w) is soil grain density (resp water density) (in g cm^{-3}), S_w is soil water content, and Λ_f is attenuation length for fast neutrons in soils or rocks (in g cm^{-2}). The values of the parameters are given in Table 1.

2.2.2. Radiogenic thermal neutrons

^{37}Ar production from radiogenic thermal neutrons produced by uranium and thorium decay is also taken into account. This *in situ* contribution becomes predominant below 10–15 m, where the cosmic ray induced production has decreased.

The probability to reach thermal energies increases with increasing water content (Phillips et al., 2001). However since flux and reaction cross-sections for fast neutrons dominate for ^{37}Ar production in the shallow alluvium, the effect of water for low energy neutrons was neglected here.

A simplified equation for ^{37}Ar production from radiogenic

neutrons is taken, based on Lehmann et al. (1993):

$$R_{radio}(z) = [\text{Ca}] \cdot [\text{U}] \cdot \Psi_{radio}^* \quad (2)$$

where $[\text{U}]$ is soil uranium concentration (in mg kg^{-1}), and Ψ_{radio}^* is the radiogenic production normalized to rock composition (in $\text{atom cm}^{-3} \text{yr}^{-1} \text{mg}^{-2} \text{kg}^2$). The value of Ψ_{radio}^* is given in Table 1. In Equation (2), the thorium contribution is lumped in the production Ψ_{radio}^* , as a constant U/Th ratio was assumed in soils.

2.2.3. Emanation in the pore space

Emanation is defined as the ratio of the amount of ^{37}Ar atoms released in the pore space to the total amount of ^{37}Ar atoms produced in the grains. The recoil length of ^{37}Ar in grains is only $0.38 \mu\text{m}$ (Onstott et al., 1995), and therefore only ^{37}Ar atoms produced from Ca or K atoms located closer than this distance to a grain boundary can be released in the pore space. Some of these ^{37}Ar atoms will however be trapped into the opposite grain. Data from groundwater studies (Lehmann and Purtschert, 1997; Pearson et al., 1991) indicate ^{37}Ar emanation in the range 2–7%.

A water film increases emanation since recoiling atoms are more likely stopped within the pore space instead of in the opposite grain. This effect has been investigated for radon by numerical models and experimental data (Adler and Perrier, 2009; Barillon et al., 2005). A similar approach was used for ^{37}Ar here:

$$E = E_{max} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{S_w}{S_s} \right) \right] \quad (3)$$

where E is argon emanation, E_{max} is the maximum argon emanation at full water saturation, S_s is saturation threshold below which emanation decreases rapidly.

While emanation gives the amount of ^{37}Ar atoms released in the pore space, liquid–gas partitioning according to the Henry's law solubility coefficient then determines the amount of ^{37}Ar available for transport in the gas phase.

2.2.4. Sensitivity analysis of ^{37}Ar production

A sensitivity analysis was conducted to rank the parameters involved in ^{37}Ar production. The parameterized production equation is obtained by combining Equations (1) and (2), with a total of 6 input parameters. These parameters are listed in Table 2, along with the ranges of variability that were chosen.

A total of 5000 sets of parameters were sampled using PSUADE and Latin hypercube. The corresponding depth dependent production terms were calculated. PSUADE was again used to determine the total Sobol sensitivity coefficients of ^{37}Ar production, that are presented in Table 2.

Table 1

Parameters used for ^{37}Ar production following Equations (1) and (2).

Parameter	Unit	Value
$\Psi_f^*(0)$	$\text{atom cm}^{-3} \text{yr}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{kg}$	1.41×10^{-3}
Λ_f	g cm^{-2}	200
ρ_g	g cm^{-3}	2.65
ρ_w	g cm^{-3}	1.0
Ψ_{radio}^*	$\text{atom cm}^{-3} \text{yr}^{-1} \text{mg}^{-2} \text{kg}^2$	4.58×10^{-6}

Table 2

Sensitivity analysis of ^{37}Ar production: ranges of values of the controlling parameters, and total Sobol sensitivity. Probability density functions are uniform for all parameters.

Parameter	Unit	Min	Max	Sens.
Z	m	0	20	0.86
Ca	mg kg^{-1}	10^2	3.2×10^5	0.79
X_{sc}	—	0.27	10	0.23
E_{max}	—	0.02	0.07	0.13
S_w	—	0	1	0.04
ϕ	—	0.2	0.5	0.01
U	mg kg^{-1}	0.29	11	0.009
K	mg kg^{-1}	50	6.3×10^4	0.002
S_s	—	0.05	0.2	0.0005

2.3. Coupling ^{37}Ar production and transport in unsaturated soil

^{37}Ar transport in partially saturated porous soil is investigated using the NUFT code. Three cases were considered to investigate processes of increasing complexity. In each case, a large number of simulations were conducted to identify the controlling factors and quantify the range of uncertainty. In all models, a mesh was used, of 100 m, 1 m and 16 m dimensions in X, Y and Z directions respectively, with cells of $1 \times 1 \times 0.1 \text{ m}^3$.

In all models, the boundary condition at the bottom of the mesh, representing the water table, was fixed at full water saturation, constant pressure and ^{37}Ar activity concentration in water at equilibrium with average activity concentration in soil air. At the surface, the boundary condition consisted in barometric pressure fluctuations, constant or variable water infiltration and 1 mBq m^{-3} of ^{37}Ar . Atmospheric pressure time series used in the model come from the Belp site in Switzerland, at 980 m above sea level (MeteoSwiss, 2014). The duration of the simulations was 1 year, with a maximum time step of 1 h.

2.3.1. Homogeneous sandy soil

The first case is spatially homogeneous, and corresponds to a sandy soil. A constant infiltration is applied at the surface. A factor ranging between 0 and 2 is applied to atmospheric pressure time series to scale its amplitude, and quantify the sensitivity of ^{37}Ar activity concentration in soil gas to barometric pumping.

An initialization run of the model allows to determine the steady-state water saturation profile, controlled by infiltration rate at the surface and soil water retention parameters. This water saturation depth profile is then used to calculate ^{37}Ar production and emanation, according to Equations (1)–(3). This ^{37}Ar source term is then incorporated in the model, and a run with constant atmospheric pressure allows calculating the equilibrium diffusion profile for ^{37}Ar . This profile is used as initial conditions for the final run, including ^{37}Ar production and surface boundary conditions.

Table 3 lists the 10 uncertain input parameters considered in this case, along with their ranges of variability. The average Ca and U contents for soils were taken from Shacklette and Boerngen (1984). Hydraulic parameters were defined as typical values for a sandy soil, similar to the values taken for ^{37}Ar models in Carrigan and Sun (2014). For this first case, large uncertainties were assumed for the input parameters, to represent a site where almost no specific information is available.

Using the Monte Carlo method, 1000 sets of parameters were sampled and the corresponding models were run. The output variables extracted out of the models are the ^{37}Ar activity

concentration in soil gas at 1 m depth, the depth of the maximum activity concentration, and the range of variability of ^{37}Ar activity concentration at 1 m depth. For each output variable, the total Sobol sensitivity coefficients were calculated for all parameters, and are summarized in Table 3. For each depth, the probability density function of ^{37}Ar activity concentrations in soil gas was calculated from the models outputs at that depth. Fig. 1a presents these probability density functions versus depth. Scatter plots of the output variables as a function of the most influencing parameters are in Fig. 2.

2.3.2. Heterogeneous sand and clay soil

The second case deals with the effect of spatial heterogeneity on ^{37}Ar activity concentration in soil gas. As will be explained in Section 3, the modulation of ^{37}Ar production by soil water content was found to be negligible in the production and transport model, and is not considered in this second case. The model is here based on the one proposed by Carrigan and Sun (2014) with horizontal lenses of clay embedded in sand. While these authors considered only a single gas phase, the effect of water infiltration was included here.

Random 2D maps of clay lenses in sand were first defined following a Gaussian distribution, based on horizontal a_x and vertical a_z correlation lengths, and a fraction of sand material. Permeability, porosity retention parameters as well as Ca content are defined separately for sand and clay. The numerical scheme is defined as in the first case, with constant infiltration, atmospheric pressure fluctuations and ^{37}Ar production.

In this case, the number of uncertain parameters amounts to 16, as listed in Table 4. A total of 1000 simulations were run with various sets of parameters. The output variables of interest are defined as for the homogeneous sand case. Total Sobol sensitivity coefficients are summarized in Table 4. Fig. 3 presents the average ^{37}Ar activity concentration in soil gas and soil water saturation for one of the model realizations.

2.3.3. Site specific case with transient rain infiltration

The last case corresponds to the Belp site (Switzerland) for which some knowledge on transport properties (permeability, porosity) and chemical composition (Ca, U) of the sandy-loamy soil, as well as meteorological forcings (pressure, rain) is available. The values of the parameters that have been measured at this site are used as average values for the input normal distributions (cf. Table 5), with a standard deviation of 10% (and 5% for permeability), smaller than in the first less constrained case. For input parameters without specific knowledge, the same range and uniform distribution as for the general sandy soil case are kept.

The time series of atmospheric pressure fluctuations corresponds to the site area, and are considered as a forcing without uncertainty. Similarly, a realistic time series for water infiltration at the surface can be obtained for this specific site, and used instead of the constant infiltration in the previous cases. Water infiltration is calculated from a simple water budget, based on rain data (MeteoSwiss, 2014), the evapotranspiration calculated using the Penman-Monteith equation (Allen et al., 1988) and soil storage capacity. The resulting infiltration pattern, with an annual infiltration of 810 mm/year, is not taken as uncertain input here, thus neglecting the intrinsic errors of the evapotranspiration and water budget calculations.

The 8 uncertain parameters and their defined ranges are listed in Table 5. A total of 1000 sets of parameters were sampled using Monte Carlo method and following these distributions. As in the second case, the modulation of ^{37}Ar production by soil water content was not considered in the model. The numerical scheme is the same as for the two other cases. Similar to the first case, probability density of ^{37}Ar activity concentrations in soil gas is presented in

Table 3

Sensitivity analysis in the homogeneous sandy soil case: uncertain parameters, ranges of values and total Sobol sensitivity for ^{37}Ar activity concentration in soil gas and range of variability at 1 m, as well as depth of ^{37}Ar peak. Input ranges are given either by interval for uniform distribution (U), and mean and standard deviation for normal distribution (N).

Parameter	PDF		Sensitivity		
			^{37}Ar	$\Delta^{37}\text{Ar}$	Peak depth
Φ	N	$0.35 \pm 20\%$	0.20	0.09	0.59
$\log(k)$	N	$-11.5 \pm 10\%$	0.35	0.58	0.02
Ca (mg kg^{-1})	N	$4.38 \pm 20\%$	0.21	0.09	0.34
U (mg kg^{-1})	N	$2.7 \pm 40\%$	0.21	0.02	0.002
m	U	[0.5236; 0.7920]	$\leq 10^{-3}$	0.003	0.002
$\log(\alpha)$	U	[-4.6938; -3.8069]	0.21	0.07	0.86
τ	U	[0.2; 0.7]	0.002	0.03	0.002
Infiltr. (mm/yr)	U	[0; 700]	0.83	0.96	0.11
X_{sc}	U	[0.27; 10]	0.006	0.006	0.68
Pressure scaling	N	$1 \pm 20\%$	0.03	0.04	0.004

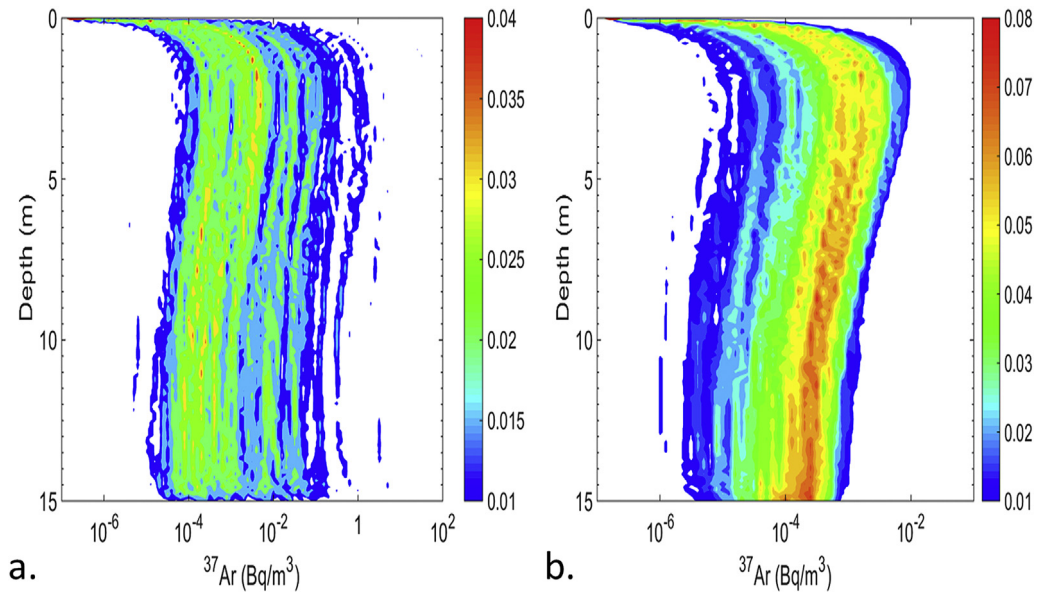


Fig. 1. Probability density of ^{37}Ar activity concentration in soil gas as a function of depth for the stochastic models of homogeneous sandy soil (a) and of Belp site (b).

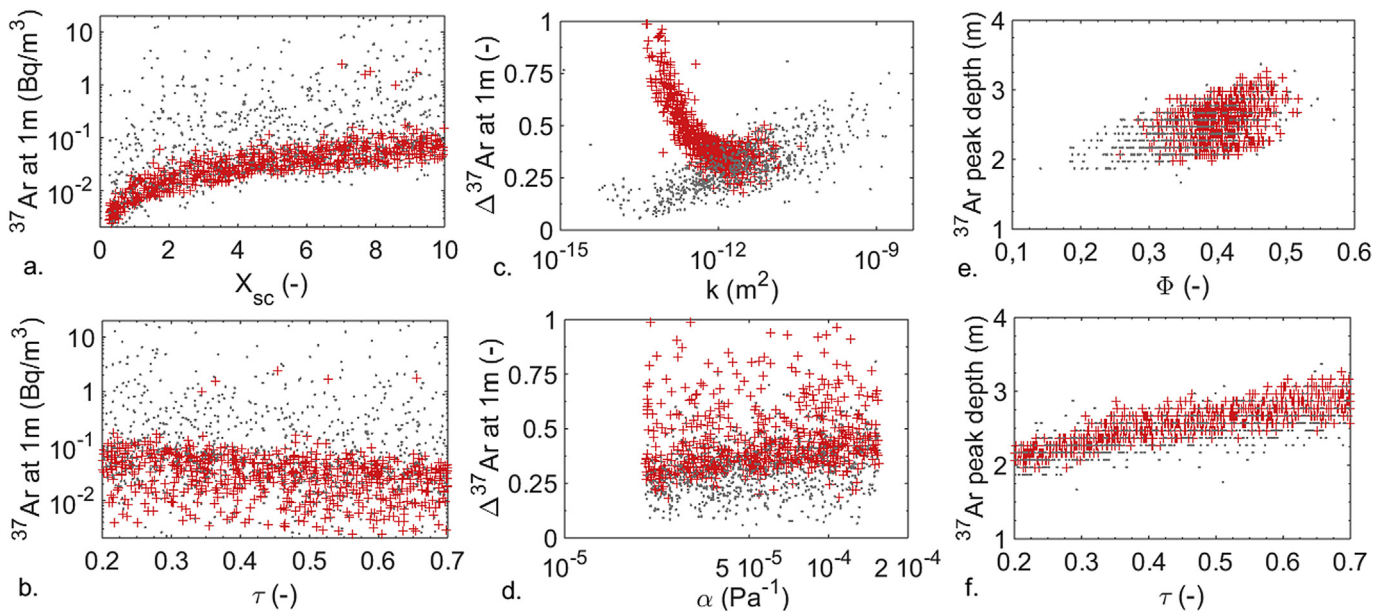


Fig. 2. Scatter plots in the homogeneous sandy soil (gray) and Belp site (red) cases. For each stochastic model, ^{37}Ar activity concentration in soil gas (a–b) and range of variability (c–d) at 1 m, as well as depth of ^{37}Ar peak (e–f) are plotted as a function of input parameters. For other input parameters, the scatter plots do not show any correlation. (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 1b, and scatter plots of the output variables as a function of the most influencing parameters are in Fig. 2.

3. Results and discussion

3.1. Production and emanation of ^{37}Ar

Production in various rock types has been thoroughly studied with codes like MCNP (Johnson et al., 2015; Wilson et al., 2015). The parameterized equation that is used here, built on these works, allows a systematic investigation of parameter sensitivity.

The parameters controlling ^{37}Ar activity concentration in soils are ranked in Table 2 from the most to the least influential. In a

global perspective, the variability from one site to the other is mainly controlled by the Ca concentration of the rock matrix. The geographical location of the site, altitude, latitude but also presence of snow cover at the surface, scales the surface neutron flux and production and is the third most important parameter.

At a given site, the largest variability of ^{37}Ar activity concentration in the subsurface arises from exponential decrease of cosmic ray neutron flux with depth. The influence of the K content was found to be negligible, and a constant K content was assumed in all the coupled production and transport simulations.

The main influence of the soil water content on ^{37}Ar production is a faster moderation of high energy neutrons with depth, leading to a shorter attenuation length. In combination with a reduced gas

Table 4

Sensitivity analysis in the heterogeneous sand and clay soil case: uncertain parameters, ranges of values and total Sobol sensitivity for ^{37}Ar activity concentration in soil gas and range of variability at 1 m, as well as depth of ^{37}Ar peak. Probability density functions are uniform for all parameters.

Parameter	PDF		Sensitivity		
	Min	Max	^{37}Ar	$\Delta^{37}\text{Ar}$	Peak depth
Sand fraction	0.35	0.65	10^{-2}	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$
Correlation length a_x	10	50	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	0.03
Correlation length a_z	0.2	2	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	0.17
Φ (Sand)	0.25	0.50	0.02	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$
Φ (Clay)	0.33	0.60	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	0
k (m^2) (Sand)	10^{-12}	10^{-9}	0.04	0.01	$\leq 10^{-2}$
k (m^2) (Clay)	10^{-17}	10^{-13}	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	0.39
m (Sand)	0.5	0.8	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	0.26
m (Clay)	0.06	0.3	1.05	1.00	0.05
α (Pa^{-1}) (Sand)	$10^{-4.7}$	$10^{-3.9}$	0.31	0.13	0.30
α (Pa^{-1}) (Clay)	$10^{-5.5}$	$10^{-4.1}$	0.45	0.33	0.08
Ca (mg kg^{-1}) (Sand)	10^3	$10^{5.5}$	0.26	0.41	0.06
Ca (mg kg^{-1}) (Clay)	10^4	$10^{5.7}$	0.48	0.63	0.01
Tortuosity	0.2	0.7	$\leq 10^{-2}$	0.01	0.36
Infiltration (mm/yr)	0	800	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	0.12
Pressure scaling	0	2	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$

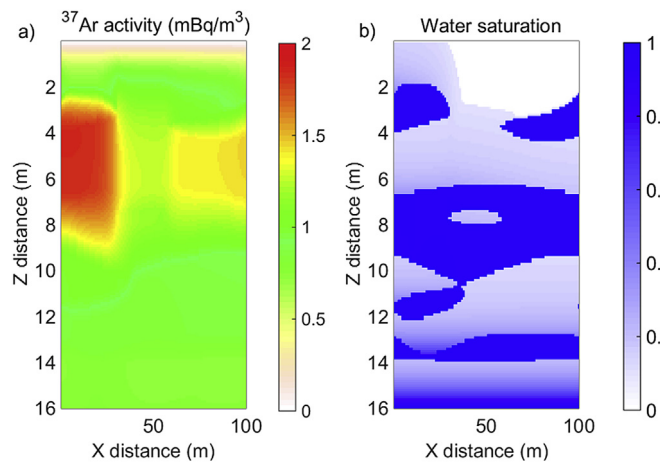


Fig. 3. ^{37}Ar activity concentration in soil gas (a) and water saturation (b) maps, in the case of a heterogeneous model with clay (high water saturation) and sand patches.

Table 5

Sensitivity analysis in the specific sandy soil case with transient infiltration: uncertain parameters, ranges of values and total Sobol sensitivity for ^{37}Ar activity concentration in soil gas and range of variability at 1 m, as well as depth of ^{37}Ar peak. Input ranges are given either by interval for uniform distribution (U), and mean and standard deviation for normal distribution (N).

Parameter	PDF		Sensitivity		
			^{37}Ar	$\Delta^{37}\text{Ar}$	Peak depth
Φ	N	$0.40 \pm 10\%$	0.64	0.43	0.01
$\log(k)$	N	$-12.3 \pm 5\%$	0.007	0.58	0.71
Ca (mg kg^{-1})	N	$3800 \pm 10\%$	0.06	0	0.006
U (mg kg^{-1})	N	$2.3 \pm 10\%$	0.45	0.44	0.03
m	U	[0.5236; 0.7920]	0.002	0.43	0.75
$\log(\alpha)$	U	[-4.6938; -3.8069]	0.02	0.31	0.02
τ	U	[0.2; 0.7]	1.07	0.45	0.23
X_{sc}	U	[0.27; 10]	0.03	0.21	0.06

porosity and permeability at high soil water content, this shifts the ^{37}Ar activity concentration peak towards shallower depths. At greater depth, soil water affects the ^{37}Ar activity concentrations mainly in relation to emanation and water/gas partitioning.

However, as will be discussed below, water is of second order importance for its effects on ^{37}Ar production in contrast to its effects on gas transport.

3.2. Processes controlling ^{37}Ar activity concentration in the subsurface

Global sensitivity coefficients for the intensity and variability of ^{37}Ar activity concentration in soil gas as well as depth of the maximum activity concentration are presented in Tables 3, 4 and 5 for the general sandy soil, heterogeneous sand-clay and Belp site cases respectively. Drawing a clear picture out of the sensitivity coefficients appears quite challenging, especially when the number of parameters is large, as in the second case (Table 4). It must also be kept in mind that these sensitivity coefficients depends on the chosen ranges for the input parameters. Sensitivity coefficients were thus combined with scatter plots (Fig. 2) to identify the most important parameters in the homogeneous cases.

The global shape of ^{37}Ar profile in the subsurface shows a maximum value at shallow depth, between 2 and 5 m (Fig. 1a and b), as already known from the literature (Carrigan and Sun, 2014; Riedmann and Purtschert, 2011). This shape results from the combination of the exponentially decreasing production (Equation (1)) and diffusion towards the atmosphere where the ^{37}Ar activity concentration is on average $1 \text{ mBq m}^{-3}_{\text{air}}$ (Loosli et al., 1970) much smaller than in the subsurface.

Consistently with this diffusive transport, the depth of ^{37}Ar peak is mainly controlled by soil tortuosity and porosity (Fig. 2e and f). When porosity or tortuosity are large, the depth range for diffusive exchange with the atmosphere becomes larger and thus the peak becomes deeper.

The average value of ^{37}Ar activity concentration in the shallow subsurface is found to be controlled by Ca content and by neutron scaling (Fig. 2a), in agreement with findings obtained by Riedmann and Purtschert (2011). At a specific site with better constraints on Ca content, the neutron scaling factor becomes the main controlling parameter, which is one of the easiest factors to be estimated since it depends mainly on the (known) geographical location and altitude. Besides this production effect, higher ^{37}Ar activity concentrations in soil gas at 1 m depth are also obtained at low permeability and low tortuosity, which is explained by the reduced ventilation and diffusion into the atmosphere.

As opposed to what was discussed for ^{37}Ar production, soil water content and water infiltration play a major role in ^{37}Ar transport dynamics through several processes. High ^{37}Ar activities are obtained for soils with high water saturation, either because of a large infiltration rate or because of the water retention properties of the soil. This can be explained by two processes: on the one hand, the exchange rate between the soil and the atmosphere, through diffusion or barometric pumping, is reduced when the soil is wet, leading to a build-up of ^{37}Ar at depth. On the other hand, gas-available pore space is reduced in wet soils and the low solubility of ^{37}Ar leads to its concentration in the gas phase. This enrichment by liquid–gas partitioning effect was mainly observed at high water content, especially in clay lenses in the heterogeneous model, or in the capillary fringe. However this effect might not be relevant for large volume soil gas samples since the gas originates preferentially from the more permeable and thus less saturated soil compartments.

The temporal variability of ^{37}Ar activity concentration in the subsurface was only induced by atmospheric pressure fluctuations in the first case, while in the third case, transient rain events were also included. In both cases, permeability is the main control on temporal variability, but with contrasting effects (Fig. 2c).

Under steady-state water saturation conditions (first case), a

higher permeability facilitates transport, e.g. due to barometric pumping. In the transient water saturation scenario (third case), this effect is masked by the restriction of soil transport properties and the increased gas–water partitioning, which both lead to a higher ^{37}Ar variability with lower permeability. A small effect of the α parameter is also obtained (Fig. 2d), and confirms this role of water saturation.

In the heterogeneous case, the same processes are at play, but the typical shape of ^{37}Ar depth profile is lost because of the spatial variability between sand and clay. The high water saturation in clay layers is systematically associated with high ^{37}Ar activities (Fig. 3), which is explained by the aforementioned partitioning effect.

3.3. Uncertainty on average ^{37}Ar depth profile

The global uncertainty on ^{37}Ar activity concentration in soil gas versus depth is represented for the homogeneous sandy soil case in Fig. 1a, and for the Belp site with transient infiltration in Fig. 1b.

In the general and poorly constrained case, there is a very large uncertainty of 3 orders of magnitude on ^{37}Ar activity concentration at depth (Fig. 1a), from less than 1 mBq m^{-3} (below detection limit), to several Bq m^{-3} . The range of variability becomes even larger when heterogeneity is considered (data not shown). This uncertainty reduces to one order of magnitude in the more constrained Belp case (Fig. 1b). An uncertainty limited to one order of magnitude or less was also obtained in previous works (Carrigan and Sun, 2014; Riedmann and Purtschert, 2011), that considered relatively narrow ranges of parameters, especially for soil Ca content. Including water content and infiltration in the models thus does not increase too much the uncertainty on the average ^{37}Ar activity concentration in the subsurface. This uncertainty mainly results if the location of the site and chemical composition of the soil are poorly known.

3.4. Temporal variability from barometric pumping and water infiltration

While the uncertainty on the average ^{37}Ar depth profile is mainly due to production, the temporal variability of ^{37}Ar activity concentration at a specific point is driven by transport processes, and especially by water infiltration.

To our knowledge, this study is the first detailed investigation of the temporal dynamics of ^{37}Ar in the subsurface. A large temporal variability is obtained in the simulations (Fig. 2c and d). The temporal dynamics are rapidly attenuated in the first meters below the surface, pressure or infiltration perturbations being dampened in geological media. The variability solely due to barometric pumping is 10–40% of the average activity concentration at 1 m, and decreases to 3–15% at 5 m depth. When transient rain events are considered, the range of variability increases in the range 20–100% at 1 m (Fig. 2c), and 10–60% at 5 m depth.

Fig. 4 illustrates the dynamics of ^{37}Ar activity concentration in soil gas at 1 and 5 m depth for one arbitrarily chosen set of parameters, along with the surface forcings, namely infiltration and atmospheric pressure fluctuations. Water infiltration events clearly lead to a greater ^{37}Ar variability compared to barometric pumping. In Fig. 4, peaks of ^{37}Ar activity concentration in the subsurface are obtained following the periods of large infiltration. The amplitude of such peaks could be slightly enhanced by the decreasing barometric pressure that often accompanies rain events.

The processes coupling water infiltration events and increased ^{37}Ar activity concentration in the subsurface have already been discussed above.

These results regarding ^{37}Ar temporal dynamics in the subsurface have been obtained for given barometric pressure and water infiltration time series. The sensitivity to these forcings will have to be investigated in the future, as was done for radioxenon migration

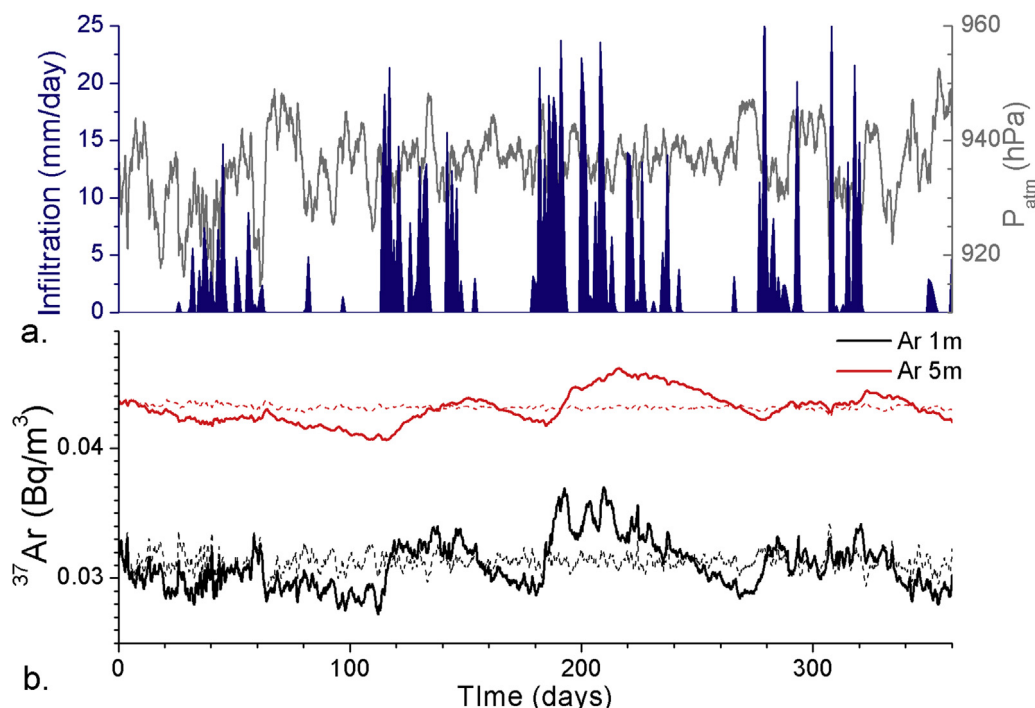


Fig. 4. ^{37}Ar temporal variability. Boundary conditions at the surface (a): atmospheric pressure fluctuations (gray) and transient water infiltration (blue). Modeled evolution of ^{37}Ar dynamics at 1 m (solid black line) and 5 m (solid red line) in the subsurface (b). The dashed lines correspond to the same model but with a constant infiltration of 810 mm/yr, the average value of the time series in (a). (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

and barometric pressure by Jordan et al. (2014). However, the general conclusions can easily be adapted to any site, with its hydrogeological and meteorological conditions. In dry locations, barometric pumping will become the main process driving ^{37}Ar temporal variations, but the range of variability is not expected to be of more than a few percent.

4. Conclusions

The main contributions of this work are first to propose a realistic and comprehensive probability distribution of natural ^{37}Ar activity concentrations to be expected in soil gas, including the effects of water infiltration, and second to identify site location and soil composition as the parameters allowing for a most effective reduction of the possible range of ^{37}Ar activity concentrations. This will be the basis for practical CTBTO concepts of operation, and these parameters will have to be constrained during an On-Site-Inspection. The conceptual and numerical models developed in this work could be further used for the interpretation of ^{37}Ar time series in the subsurface, as are currently acquired at the Belp site.

The influence of soil water content on ^{37}Ar production is demonstrated to be negligible to first order, but transient water infiltration events control ^{37}Ar activity concentration and its temporal variability in the subsurface, especially by reducing diffusive exchange with the atmosphere.

The probability distributions of natural ^{37}Ar activity concentrations obtained in this study enable us to draw some recommendations for soil gas sampling and interpretation of the measured ^{37}Ar activity concentrations in soil gas during an OSI. A depth between 2 and 5 m should be ensured when sampling soil gas, to limit dilution by atmospheric air, reduce the temporal variability and thus increase the sensitivity to anomalies.

The definition of the threshold for anomalous ^{37}Ar activity concentration in soil gas has to be done carefully, and would require a measurement of the local ^{37}Ar background and variability. Based on this study, it appears “very unlikely” that values of ^{37}Ar activity concentration in soil gas above 1 Bq m^{-3} are natural, and this value is proposed as a robust and conservative threshold. Ongoing and future work will allow investigating the probability densities for the ^{37}Ar activity profiles following an underground nuclear explosion, and finally be able to define the likelihood that an ^{37}Ar elevated signature is of nuclear origin or not. In any case, interpretation of ^{37}Ar activity concentration in soil gas has to be very careful, considering the large uncertainty and the limited number of data that would be available.

Acknowledgments

This work was supported by the Comprehensive nuclear Test Ban Treaty Organization (CTBTO), by funding the first author through the Young Scientist Research Award (IDC/SA/502/14/070/MK/jy) Grant and the University of Bern by contract No. 2012–2061. We thank the Editor S. C. Sheppard and an anonymous reviewer for their thoughtful comments that helped improving the manuscript. The LLNL contribution to this work was supported by the Office of Nuclear Verification (NA-243), US Department of Energy and performed under the auspices of the US Department of Energy by Lawrence Livermore National Laboratory under contract number DE-AC52-07NA27344.

References

- Adler, P.M., Perrier, F., 2009. Radon emanation in partially saturated porous media. *Transp. Porous Media* 78 (2), 149–159.
- Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D., Smith, M., 1988. Crop Evapotranspiration – Guidelines for Computing Crop Water Requirements. fao irrigation and drainage paper no 56. Report. Food and Agriculture Organisation.
- Barillon, R., Ozgumus, A., Chambaudet, A., 2005. Direct recoil radon emanation from crystalline phases. influence of moisture content. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (11), 2735–2744.
- Brooks, R.H., Corey, A.T., 1966. Properties of porous media affecting fluid flow. *J. Irrig. Drain. Div. IR* 2, 61–88.
- Carrigan, C., Sun, Y., 2014. Detection of noble gas radionuclides from an underground nuclear explosion during a ctbt on-site inspection. *Pure Appl. Geophys.* 171 (3–5), 717–734.
- Carrigan, C.R., Heinle, R.A., Hudson, G.B., Nitao, J.J., Zucca, J.J., 1996. Trace gas emissions on geological faults as indicators of underground nuclear testing. *Nature* 382 (6591), 528–531.
- Dunai, T.J., Binnie, S.A., Hein, A.S., Paling, S.M., 2014. The effects of a hydrogen-rich ground cover on cosmogenic thermal neutrons: implications for exposure dating. *Quat. Geochronol.* 22, 183–191.
- Fabryka-Martin, J., 1988. Production of Radionuclides in the Earth and their Hydrogeologic Significance, with Emphasis on Chlorine-36 and Iodine-129 (Ph.D. thesis).
- van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (5), 892–898.
- Hao, Y., Sun, Y., Nitao, J.J., 2011. Groundwater Reactive Transport model, Bentham Science Publishers, Book Section Overview of NUFT: a Versatile Numerical Model for Simulating Flow and Reactive Transport in Porous Media, pp. 213–240.
- Johnson, C., Armstrong, H., Wilson, W.H., Biegalski, S.R., 2015. Examination of radioargon production by cosmic neutron interactions. *J. Environ. Radioact.* 140, 123–129.
- Jordan, A.B., Stauffer, P.H., Zyvoloski, G.A., Person, M.A., MacCarthy, J.K., Anderson, D.N., 2014. Uncertainty in prediction of radionuclide gas migration from underground nuclear explosions. *Vadose Zone J.* 13 (10).
- Lehmann, B.E., Davis, S.N., Fabrykamartin, J.T., 1993. Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating. *Water Resour. Res.* 29 (7), 2027–2040.
- Lehmann, B.E., Purtschert, R., 1997. Radioisotope dynamics – the origin and fate of nuclides in groundwater. *Appl. Geochem.* 12 (6), 727–738.
- Loosli, H.H., Oeschger, H., Wiest, W., 1970. Ar-37, ar-39, and kr-81 in atmosphere and tracer studies based on these isotopes. *J. Geophys. Res.* 75 (15), 2895–&.
- McKay, M.D., Beckman, R.J., Conover, W.J., 1979. Comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. *Technometrics* 21 (2), 239–245.
- Nitao, J.J., 1998. Reference Manual for the Nuft Flow and Transport Code, Version 2.0. Report UCRL-MA-130651. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Onstott, T.C., Miller, M.L., Ewing, R.C., Arnold, G.W., Walsh, D.S., 1995. Recoil refinements: implications for the 40Ar/39Ar dating technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (9), 1821–1834.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, T., Schmassmann, H., Gautschi, A., 1991. Applied Isotope Hydrogeology. A Case Study in Northern Switzerland. Studies in Environmental Science. Elsevier.
- Phillips, F.M., Stone, W.D., Fabryka-Martin, J., 2001. An improved approach to calculating low-energy cosmic-ray neutron fluxes near land/atmosphere interface. *Chem. Geol.* 175, 689–701.
- Razavi, S., Gupta, H.V., 2015. What do we mean by sensitivity analysis? The need for comprehensive characterization of global sensitivity in earth and environmental systems models. *Water Resour. Res.* 51 (5), 3070–3092.
- Riedmann, R.A., Purtschert, R., 2011. Natural (37)Ar concentrations in soil air: implications for monitoring underground nuclear explosions. *Environ. Sci. Technol.* 45 (20), 8656–8664.
- Shacklette, H.T., Boerger, J.G., 1984. Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States. Report. USGS.
- Sobol', I.M., 2001. Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their monte carlo estimates. *Math. Comput. Simul.* 55 (1–3), 271–280.
- Sun, Y., Buscheck, T.A., Lee, K.H., Hao, Y., James, S.C., 2010. Modeling thermal-hydrologic processes for a heated fractured rock system: impact of a capillary-pressure maximum. *Transp. Porous Media* 83 (3), 501–523.
- Sun, Y., Carrigan, C., 2014. Modeling noble gas transport and detection for the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *Pure Appl. Geophys.* 171 (3–5), 735–750.
- Tong, C., 2005. Psuade User's Manual. Report LLNL-SM-407882. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wilson, W., Johnson, C., Lowrey, J., Biegalski, S., Haas, D., 2015. Cosmic-ray induced production of radioactive noble gases in the atmosphere, ground, and seawater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 305 (1), 183–192.

B.3 Guillon S., Agrinier P., Pili E. (2015) « CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ dynamics in an underground tunnel monitored using a commercial Isotope Ratio Infrared Spectrometer. », *Applied Physics B Lasers and Optics*, 119(1)-165–175

Monitoring CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ in an underground cavity using a commercial isotope ratio infrared spectrometer

Sophie Guillon · Pierre Agrinier · Éric Pili

Received: 3 November 2014 / Accepted: 10 January 2015 / Published online: 3 February 2015
© The Author(s) 2015. This article is published with open access at Springerlink.com

Abstract CO₂ stable carbon isotopes are very attractive in environmental research to investigate both natural and anthropogenic carbon sources. Laser-based isotope ratio infrared spectrometers (IRIS) allow in situ continuous monitoring of CO₂ isotopes, and therefore they have a potential for unprecedented understanding of carbon sources and dynamics with a high temporal resolution. Here we present the performance assessment of a commercial IRIS analyzer, including the measurement setup and the data processing scheme that we used. Even if the analyzer performs 1-Hz measurements, an integration time of the order of 1 h is commonly needed to obtain acceptable precision for $\delta^{13}\text{C}$. The main sources of uncertainty on $\delta^{13}\text{C}$ come from the concentration dependence and from the temporal instability of the analyzer. The method is applied to the in situ monitoring of the CO₂ carbon isotopes in an underground cavity (Roselend Natural Laboratory, France) during several months. On a weekly timescale, the temporal variability of CO₂ is dominated by transient contamination by human breath. Discarding these anthropogenic contaminations, CO₂ and $\delta^{13}\text{C}$ backgrounds do not show diurnal or seasonal fluctuations. A CO₂ flux released into the tunnel by the surrounding rocks is measured. The carbon isotope composition of this CO₂, identified with a Keeling plot, is consistent with a main production by microbial respiration and a minor production from weathering of carbonate minerals. The presented instrument and application study are relevant to cave monitoring, whether to understand CO₂ dynamics

in visited and/or painted caves for preservation purposes or to understand paleoclimate recording in speleothems.

1 Introduction

CO₂ stable isotopes are widely used to study the sources and fates of carbon in the atmosphere, hydrosphere and geosphere, as well as the exchanges between these reservoirs.

For around 10 years, commercial analyzers have been available, based on isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS). These analyzers have a high temporal resolution and low power consumption and allow long-term continuous in situ monitoring of carbon isotopes in the field, which was not possible with classical isotope ratio mass spectrometry (IRMS). Several IRIS analyzers now exist for measuring CO₂ carbon and oxygen isotopes that are based on different technologies [1–5]. However, studies using such commercial analyzers have revealed difficulties to obtain reliable and accurate data. They also emphasized the need for users to thoroughly assess the analyzers' performance in the field and to establish calibration strategies to correct raw data for the identified biases [3, 6]. Commercial IRIS instruments are often designed for atmospheric monitoring and present good accuracy at low and not strongly variable CO₂ concentration [3, 7, 8]. But there is also a need for carbon isotope monitoring at higher and more variable concentrations, in volcanic [2] or underground [9] environments, as well as for soil [10] and fermentation plants monitoring [11].

Here we focus on CO₂ carbon isotope monitoring in geological media, where the CO₂ concentration is large and is known to be variable [12, 13]. First, the performances of the commercial analyzer were determined in the laboratory in terms of precision, linearity and response time, allowing

S. Guillon (✉) · É. Pili
CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France
e-mail: sguillon@ipgp.fr

S. Guillon · P. Agrinier
Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité,
Univ Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, 75005 Paris, France

to establish a data processing method. Then, we apply the method to the monitoring of CO₂ in the atmosphere of an underground cavity during several months. The carbon cycle is investigated at the Roselend Natural Laboratory (French Alps) using isotope ratios, in order to identify the carbon sources and fates, to quantify respective fluxes, to appreciate the dynamics of the carbon system and to explain it in terms of forcing factors. Crystalline rocks, present around the Roselend tunnel, have indeed been showed to be net sources of CO₂ to the atmosphere [14]. This article aims to show what can be done with supposedly easy-to-use commercial instruments and to emphasize the work that is required to obtain accurate and reliable data as well as the numerous caveats and the large uncertainties.

2 Materials and methods

2.1 Commercial laser-based isotope analyzer

In this study, we used the Los Gatos Research CCIA-EP (CO₂ Carbon Isotope Analyzer-Enhanced Performance, purchased in mid-2011), a commercial IRIS analyzer based on off-axis integrated cavity output spectroscopy. The technique is described in detail in [15]. This is an enhanced performance version of the instrument presented in [6]. It is mainly characterized by a better thermal insulation, aimed at decreasing the observed large sensitivity to external temperature variations. CO₂ concentration, carbon and oxygen isotopes, as well as water content, are measured using absorption lines around 2.05 μm (D. Baer, pers. comm.). Pressure and temperature in the optical cavity are constant at 45.20 ± 0.05 °C and 39 torr, respectively. Air flow through the instrument is driven by its internal diaphragm pump and is around 0.5 L min⁻¹. Data acquisition is done at 1 Hz.

Here, we mainly focus on the CO₂ carbon isotope measurement because, from our point of view, oxygen isotope measurement with this instrument still requires improvement in precision and in the availability of calibration standards. CO₂ carbon isotope composition is reported as δ¹³C versus VPDB standard (Vienna Pee Dee Belemnite), and reported in per mil (‰), where

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{VPDB}}} - 1 \right) \times 1,000 \text{‰} \quad (1)$$

where $R = ([^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}])_{\text{CO}_2}$.

2.2 Reference gases

Reference gases (Air Products) were used for the performance assessment of the analyzer in the laboratory as well as for calibration during field monitoring. For the

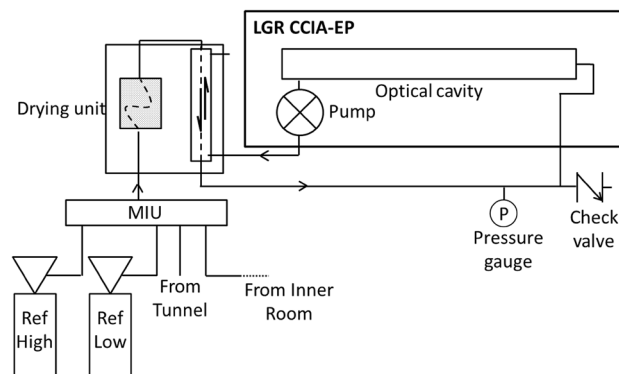


Fig. 1 Experimental setup used for in situ monitoring of CO₂ concentration and δ¹³C in the Roselend Natural Laboratory. See text for details. In the drying unit, the *dashed lines* stand for Nafion[®] tubings, the *shaded zone* for Drierite[®]

reference gases to be as close as possible to the measured gases, they consisted of CO₂ in a matrix with 78 % N₂, 21 % O₂ and 1 % Ar. Both these reference gases and the sample gases are passed through a drying unit, to keep moisture as constant and as low as possible in the analyzer. This drying unit (Fig. 1) consists in a 30-cm Nafion[®] tubing embedded in a desiccant (Drierite[®]) mounted in line with another Nafion[®] tubing embedded in a stainless tube, with a counterflow of dry air provided by the exhaust of the analyzer. This drying unit works as a true drying unit for the moist sample gases (with average moisture content of 12,000 ppm), whereas it actually acts as a humidifier for the dry reference gas streams. The average moisture content downstream this drying unit is of few thousands ppm. Reference gases A, F and G (Table 1) were used for the performance assessment in the laboratory. Reference gases B–E were used for calibration during field monitoring. CO₂ concentrations of these reference gases correspond to the minimum and maximum values of CO₂ concentration expected during monitoring, about 350–900 ppm. All CO₂ and H₂O concentrations are reported in parts per million per volume, noted ppm for the sake of brevity. CO₂ concentrations are known within 0.5 % from the certified values given by the manufacturer. The δ¹³C values of these reference gases were measured by CF-IRMS (Gas Bench II and DeltaPlusXP, Thermo Finnigan) at the Institut de Physique du Globe de Paris. Precision on δ¹³C values is better than 0.3 ‰.

2.3 Performance assessment in the laboratory

Three tests were conducted in the laboratory to assess the performance of the analyzer.

First, the Allan–Werle deviation is a widely accepted tool in the diode-laser spectroscopy community that quantifies the intrinsic precision of the analyzer and highlights its

Table 1 CO₂ concentration and carbon isotope composition $\delta^{13}\text{C}$ of the reference gases used in this study

	[CO ₂] (ppm) ^a	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ^b
A	300.5	-35.5 ± 0.2
B	392.0	-42.4 ± 0.4
C	399.2	-35.8 ± 0.8
D	500.6	-36.4 ± 0.3
E	898.5	-35.5 ± 0.1
F	2,002	-35.2 ± 0.4
G	17,800	-39.6 ± 0.2

^a Determined gravimetrically by the manufacturer (Air Products), $1\sigma = 0.5\%$

^b Determined by CF-IRMS at Institut de Physique du Globe de Paris

stability or drift, in order to determine data integration time and frequency of calibrations. It is defined as the deviation between adjacent data as a function of data averaging time [16, 17]:

$$\sigma_{\text{Allan}}^2(\tau) = \frac{1}{2} \left\langle \left(\bar{\delta}_{t_k+\tau} - \bar{\delta}_{t_k} \right)^2 \right\rangle, \quad \bar{\delta}_{t_k}(\tau) = \frac{1}{\tau} \int_{t_k}^{t_k+\tau} \delta(t) dt \quad (2)$$

where τ is averaging time, $\langle \rangle$ is the expectation value, and k and $k + \tau$ are adjacent averaged data. The Allan–Werle deviation was determined from 2-h-long continuous measurements of reference gases, for CO₂ concentration as well as for carbon and oxygen isotope compositions. This was done for three reference gases (A, F and G) with concentrations of 300, 2,002 and 17,800 ppm CO₂.

Second, the response time of the analyzer following a stepwise change of concentration and isotope composition of the inlet gas was determined by switching between two reference gases (A–F, A–G and F–G). The response time determines the high-frequency limit of the CO₂ dynamics that can be retrieved with this analyzer.

Third, the $\delta^{13}\text{C}$ dependence on CO₂ concentration is known to be one of the largest sources of uncertainty for IRIS analyzers [3, 7, 9, 18, 19] and needs to be carefully checked. Reference gases with 17,800 as well as 2,002 ppm CO₂ concentrations (F and G, Table 1) were stepwise diluted by CO₂-free synthetic air with 78 % N₂, 21 % O₂ (Air Products), using two mass flow controllers (SLA5850S, Brooks, range 1 L min⁻¹). We assume that the mass flow controllers induce no fractionation.

The enhanced version of the Los Gatos Research IRIS analyzer has an improved thermal insulation, and measurements were taken either in the laboratory where temperature is controlled (at ± 0.3 °C) or in an underground tunnel where the temperature is naturally very stable at 7.2 ± 0.2 °C. We therefore did not have to investigate the effect of ambient temperature variations on the

measurement, which has nonetheless been shown to be a large source of drift and error [6, 7].

2.4 Monitoring of CO₂ carbon dynamics in an underground cavity

The study site is the Roselend Natural Laboratory [20], located in the French Alps. This underground research laboratory mainly consists in a horizontal tunnel hosted in bare fractured crystalline rocks. The tunnel is 128-m long, with a 2.4-m diameter. It is naturally ventilated by ambient atmospheric air at its open end. All along the tunnel, water is dripping from rocks. At mid-length of the tunnel, a side excavation of approximately 9 m length and 3 m width, called Inner Room, was roughly isolated by a steel door and sealing foam.

An IRIS analyzer had already been used at this site to measure CO₂ carbon dynamics in a small borehole [6]. Here we present a long-term monitoring of CO₂ dynamics in the tunnel and in the Inner Room. The analyzer was installed in a portion of the tunnel where the water drip rate is very low, so that it did not require to be especially protected.

The experimental setup of the analyzer for in situ continuous monitoring is shown in Fig. 1. A multi-inlet unit with eight ports (MIU, Los Gatos Research) was used to automatically switch at selected time periods between the streamlines, one from the open tunnel, one from the isolated Inner Room and two from the non-diluted reference gases (B and E in 2013, C and D in 2014). The drying unit was installed between the MIU outlet and the analyzer inlet (Fig. 1). Air was drawn from the tunnel and from the reference gas cylinders through 6.4-mm external diameter PFA tubing. A similar, 8-m long tubing, passing through the rock above the Inner Room's door, was used to draw air from the Inner Room. This tubing was inserted 2 m inside the Inner Room. A pressure gauge and a 10-psi check valve (Swagelok®) were fixed at the inlet of the CCIA-EP, in order to prevent any overpressure that would damage the analyzer (Fig. 1).

During the monitoring period, from April to June 2013, and then from May to July 2014, the analyzer was measuring at 1-Hz rate the CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of air from the tunnel or from the Inner Room. The MIU automatically switched between the two sample streamlines every 2 h, while the high- and low-concentration reference gases were measured every 8 h during 5 min. The concentration dependence of the analyzer was checked manually every month, following the protocol presented above. This protocol has been defined according to the results of experiments about performance of the analyzer. No data were recorded during several periods due to various types of failures (laser drift, software error and power surge).

3 Results

3.1 Performance of the analyzer

The Allan–Werle deviations for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were calculated following Eq. (1) [16, 17] and are presented in Fig. 2. Precision, given by the Allan–Werle deviation, increases with averaging time due to white noise averaging and also increases when CO_2 concentration increases (Fig. 2). At CO_2 concentration higher than 2,000 ppm, the optimum precision ($\sigma = 0.05 \text{ ‰}$) for $\delta^{13}\text{C}$ is reached for an averaging time of 200 s; while at 300 ppm, the optimum precision ($\sigma = 0.08 \text{ ‰}$) is only reached after 900 s. For longer averaging time, precision gets worse due to long-term drift. A good precision ($\sigma = 0.02 \text{ ‰}$) on CO_2 concentration is obtained at 60 s averaging time. The precision on $\delta^{18}\text{O}$ measurement (Fig. 2b) is one order of magnitude worse than of $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 2a). An averaging time of 20 min is thus required to obtain a precision of $\sigma = 0.4 \text{ ‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$.

As several combinations of reference gases were used to determine the response time of the analyzer, data were first normalized to the difference in concentration or isotope composition between the two measured gases. How fast the analyzer reaches a new steady state after a stepwise change in inlet composition is quantified using the 5–95 % response time [21], i.e., the time needed for the measurement to go from 5 to 95 % of the difference between the initial and final values. After a change in the sample gas concentrations and delta values at the inlet of the multi-inlet unit, the analyzer response remains stable and equal to the initial values for some time, while the inlet gas has already been changed. This delay is interpreted to be due to piston-like propagation of air through the tubing between the multi-inlet switching valve and the inlet of the optical cavity in the analyzer. The average delay that was obtained for this propagation is $20.3 \pm 1.7 \text{ s}$ and does not depend on the difference in concentration or isotope composition. Then, a classical exponential increase or decrease response was observed, with a 5–95 % response time on average of 30 s for CO_2 concentration and 60–100 s for isotope composition values. This response time suggests the existence of dead volumes in the instrument that take some time to be purged. Response time cannot be reduced with the commercial analyzer used in this study, because cell pressure and flow rate cannot be changed.

Stepwise dilution with zero air was performed and repeated at various time intervals, for the two reference gases having 2,002 and 17,800 ppm CO_2 concentrations (F, G, Table 1). Results for $\delta^{13}\text{C}$ are presented in Fig. 3. The dependence of $\delta^{13}\text{C}$ on the CO_2 concentration can be up to 19 ‰ in the concentration range 300–17,800 ppm, and 6 ‰ in the more limited concentration range 300–1,000 ppm. At high CO_2 concentrations, typically higher than 5,000 ppm, the dependence law is linear (Fig. 3a), with quite a good

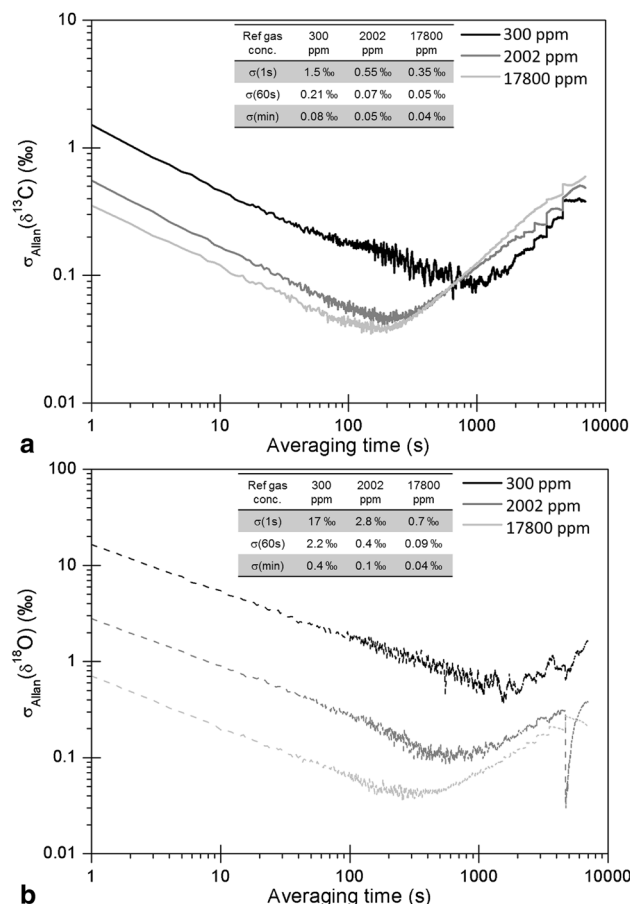


Fig. 2 Allan plots for **a** $\delta^{13}\text{C}$ and **b** $\delta^{18}\text{O}$ of CO_2 from three reference gases. Allan–Werle deviations were computed following [17], for reference gases with concentrations of 300 ppm (black), 2,002 ppm (dark gray) and 17,800 ppm (light gray). Precision (σ) for 1 s and 60 s averaging times, as well as best precision (σ_{min}), are summarized in tables

reproducibility of the slope ($0.0013 \pm 0.0002 \text{ ‰ ppm}^{-1}$). At low CO_2 concentration, the situation is more complex. The dependence law appears to be stable at the hourly timescale (data not shown). At the daily timescale, a strong variability is observed (Fig. 3b). However, the dependence law keeps the same shape, being randomly shifted (up to 5 ‰ in 24 h). This leads to propose a simple way to handle this correction while using the analyzer unattended: the shift and global shape of the law are evaluated every few hours by automatically running at least two reference gases, while the more detailed shape of the dependence law must be checked every month by manually running a stepwise dilution of a reference gas.

3.2 Calibration and data processing

For each data set acquired in the field, temperature in the optical cavity was monitored. It was stable within

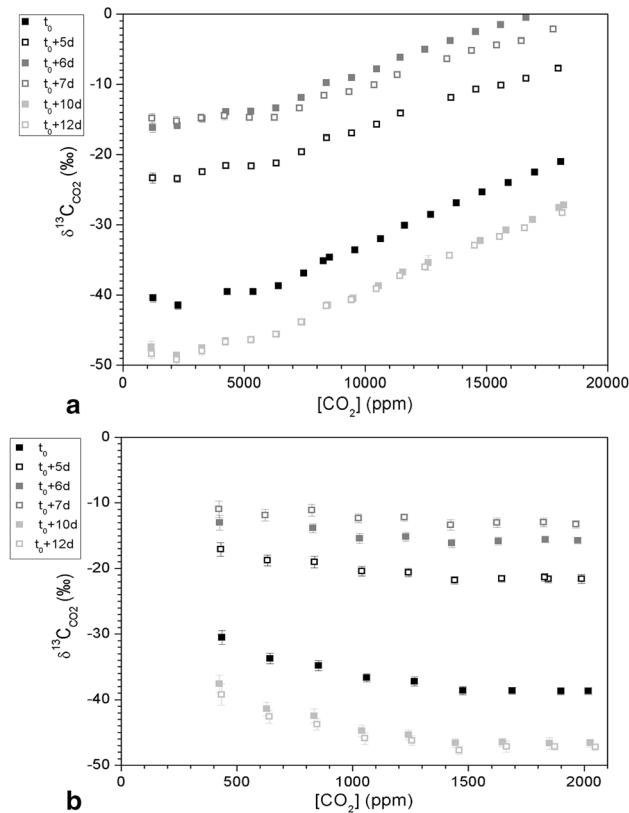


Fig. 3 Concentration dependence of $\delta^{13}\text{C}$ measurement. **a** up to 17,800 ppm CO₂; **b** in the range 400–2,000 ppm CO₂. $\delta^{13}\text{C}$ is reported as raw values. Stepwise dilutions of reference gases G (**a**) and F (**b**) with CO₂-free air were repeated several times

± 0.05 °C; therefore, no temperature correction was applied. While water concentration measured in the tunnel without using the drying unit was around 12,000 ppm, the measured water concentration using the drying unit slowly increased from 1,000 to 5,000 ppm during the whole measurement period, indicating the decreasing efficiency of the drying unit as the Drierite got progressively saturated. Longer Nafion tubing and more Drierite may mitigate this problem. Humidity levels were on average 1,000 ppm higher in samples than in reference gases. These humidity values, reduced and similar in sample and reference gases, allow us to reduce uncertainty linked to measurement and calibration.

Based on the above performance and concentration dependence measured in the laboratory, as well as on methodologies proposed by others [3, 7], the following calibration method was used to process the raw data. Raw data files from the CCIA-EP analyzer were first handled with a program written in Fortran, in order to:

1. sort out the data for the two samples and the two reference gases that were measured,

2. remove 2 min of data after switching from one sample to another,
3. reduce the amount of data by averaging them on a 1-min basis.

Although the 1-min averaging of the raw data does not give the best precision, as shown by the Allan–Werle deviation, this averaging time was chosen in order to reduce the large amount of data acquired at 1 Hz, while keeping a good temporal resolution. The two measured reference gases are used for calibrating concentrations as well as $\delta^{13}\text{C}$ values, taking into account the dependence on concentration. From 300 s of measurement of the two reference gases conducted every 8 h, the first 100 s are removed, and CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ values are averaged over the last 200 s. This leads to one average value of CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ every 8 h, for each reference gas. A linear time interpolation is then used to reconstruct the time series of reference CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ with a 1-min time step.

A linear calibration of the raw CO₂ concentration ($[\text{CO}_2]_{\text{meas}}$) is then applied:

$$[\text{CO}_2]_{\text{corr}} - [\text{CO}_2]_{\text{meas}} = q(t) \cdot [\text{CO}_2]_{\text{meas}} + r(t) \quad (3)$$

where $[\text{CO}_2]_{\text{corr}}$ is the corrected CO₂ concentration and $q(t)$ and $r(t)$ are the two calibration parameters, which vary with time. These parameters are determined at each time step (i.e., every minute in the presented case) from the interpolated CO₂ concentrations for the two reference gases. The corrections for the concentration dependence on $\delta^{13}\text{C}$ measurement, as well as calibration of $\delta^{13}\text{C}$ value against the international PDB scale, are then applied. As we have no physical model for the concentration dependence law, and based on the concentration dependence measurements (Fig. 3b), we chose a linear relation between the shift on $\delta^{13}\text{C}$ and the CO₂ concentration:

$$(\delta^{13}\text{C})_{\text{corr}} - (\delta^{13}\text{C})_{\text{meas}} = u(t) \cdot [\text{CO}_2]_{\text{corr}} + v(t) \quad (4)$$

where $(\delta^{13}\text{C})_{\text{meas}}$ is the raw value of carbon isotope composition given by the analyzer, $(\delta^{13}\text{C})_{\text{corr}}$ is the corrected value in the PDB scale, $[\text{CO}_2]_{\text{corr}}$ is the concentration after calibration using Eq. (3), and $u(t)$ and $v(t)$ are two calibration parameters which vary with time. These parameters are determined from the interpolated $\delta^{13}\text{C}$ values for the two reference gases. This relation is valid and can be applied only for CO₂ concentrations in the range 400–1,000 ppm, where the concentration dependence law was shown to be linear (Fig. 3b). Corrected CO₂ concentration and $\delta^{13}\text{C}$ data are finally averaged with a 1-h time step. This time step gives a good accuracy, with a temporal resolution that is high enough to investigate most dynamics. The calibration and averaging procedures were automated using a MATLAB program.

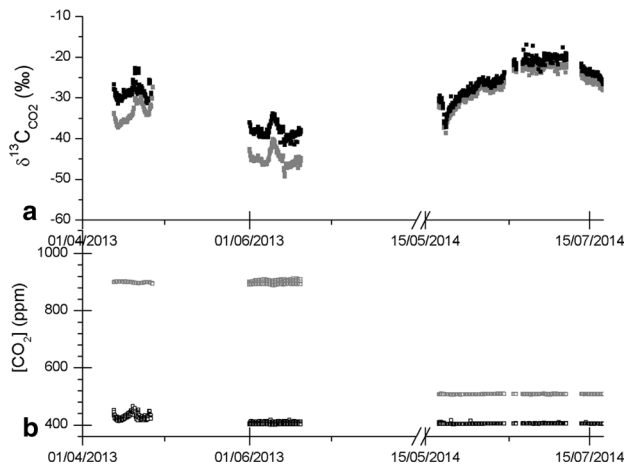


Fig. 4 Reference gases measurements of $\delta^{13}\text{C}$ (a) and CO_2 concentration (b) during a total of 3 months (April and June 2013, May to July 2014). The analyzer was set up in the tunnel. Two reference gases with high (gray, E in 2013, D in 2014) and low (black, B in 2013, C in 2014) CO_2 concentrations were measured and used for calibration. See Table 1 for their CO_2 concentration and $\delta^{13}\text{C}$ values. Reported data are 1-min averages

3.3 Long-term field monitoring in an underground cavity

The raw measurements of the reference gases are presented in Fig. 4. When the analyzer was running unattended for weeks, large drifts of $\delta^{13}\text{C}$ values were observed, especially between May and July, 2014. The temporal evolution of the calibration parameters $q(t)$, $r(t)$, $u(t)$ and $v(t)$, calculated as explained above, is shown in Fig. 5. The intercepts $r(t)$ for $[\text{CO}_2]$ calibration (Fig. 5a) and $v(t)$ for $\delta^{13}\text{C}$ calibration (Fig. 5b) particularly vary with time, while the slopes $q(t)$ and $u(t)$ vary less. This is consistent with the previous observation that the concentration dependence law is randomly shifted with time, while varying monotonously on a daily timescale and keeping the same shape. Corrections that have to be applied to the raw $\delta^{13}\text{C}$ values are of large amplitude, typically on average of -8‰ , and vary with time. This seriously decreases the accuracy and the precision of the measurements.

The raw data obtained for the tunnel and the Inner Room were processed as detailed in the previous section. The corrected CO_2 concentration and $\delta^{13}\text{C}$ values are presented in Fig. 6. CO_2 concentrations range from 400 to 1,000 ppm in the tunnel and from 530 to 800 ppm in the Inner Room. $\delta^{13}\text{C}$ values in the tunnel and in the Inner Room range from -4 to -20‰ . In the tunnel, transient peaks of CO_2 concentration are observed on April 12, 2013, April 27, 2013, June 4, 2013, May 21, 2014 and July 11, 2014, because of the addition of CO_2 produced by the breathing of people working in the tunnel. In 2014, these

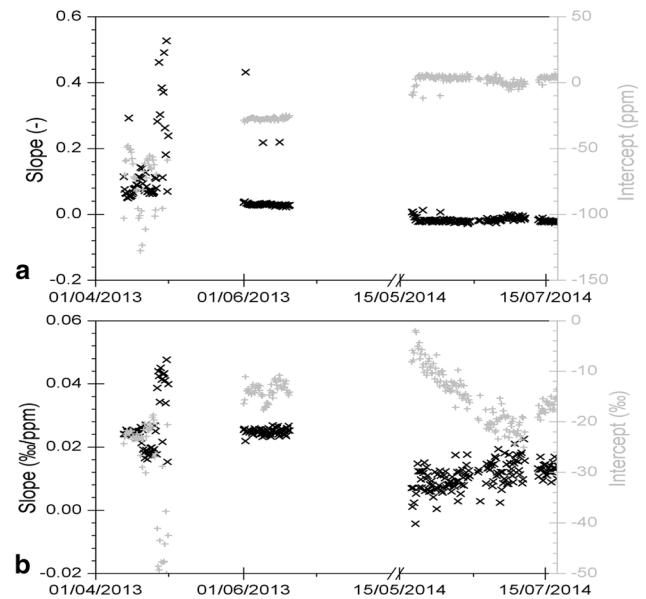


Fig. 5 Temporal stability of calibration parameters during the field monitoring period. a Slope $q(t)$ (black) and intercept $r(t)$ (gray) of the CO_2 concentration correction according to Eq. (1). b Slope $u(t)$ (black) and intercept $v(t)$ (gray) of the $\delta^{13}\text{C}$ correction according to Eq. (2)

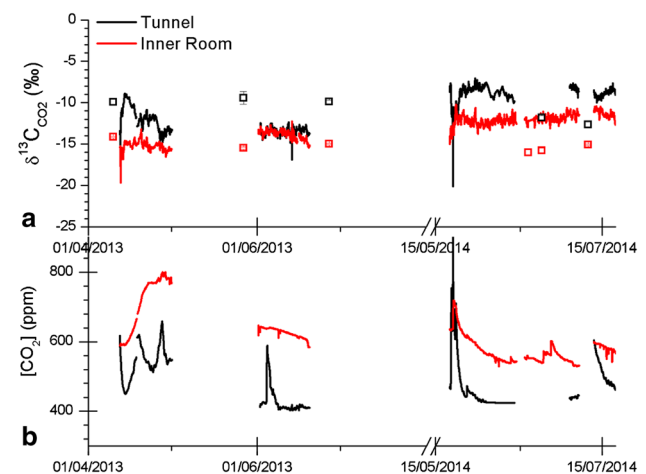


Fig. 6 Monitoring of $\delta^{13}\text{C}$ (a) and CO_2 concentration (b) in the tunnel (black) and the Inner Room (red) from April to June 2013, and May to July 2014. Reported data are corrected, 1-h averages, after 2-point calibration using reference gases measured every 8 h (cf Fig. 3). Contamination by human breathing appears as spikes in CO_2 concentrations and negative excursions in $\delta^{13}\text{C}$. Squares correspond to $\delta^{13}\text{C}$ values measured by CF-IRMS on discrete samples taken from the tunnel (black) and the Inner Room (red)

CO_2 peaks are also observed in the Inner Room, simultaneously with those in the tunnel. In April 2013, CO_2 concentration is observed to increase from 590 to 800 ppm in the Inner Room.

4 Discussion

4.1 Real-life performance of the IRIS analyzer and recommendations

Here we give some recommendations for in situ monitoring with the LGR CCIA-EP analyzer that can be extended to other commercial IRIS analyzers. A major focus has to be made on two points: (1) the instability of the analyzer with time and (2) the strong dependence of the measured $\delta^{13}\text{C}$ on CO₂ concentration.

4.1.1 Dealing with the temporal instability of the analyzer

It is generally noted that currently available IRIS analyzers, which display high theoretical and short-term laboratory performances, have significantly degraded performances when set in outdoor conditions. In addition to the intrinsic functioning of the analyzer and the aging of the laser, the long-term drift of the analyzer is caused by environmental parameter changes such as temperature and humidity. The sensitivity of the instrument to these varying conditions must then be carefully characterized in order to correct the raw data. In order to reduce the amplitude of corrections, we strongly advise users to work at regulating as much as possible the climatic ambiance of the analytical system. In particular, it is better to keep the water concentration as low and stable as possible, by drying sampled air and arranging the same amount of water in samples and reference gases.

Even if it is better to limit the amplitude of the corrections as much as possible, the errors induced by variable temperature or water concentration could also be considered and corrected if it is not possible to have such a well-controlled environment as in this experiment. Further experimental studies on the role of water content, and more generally on matrix effects, on $\delta^{13}\text{C}$ measurement are required for a better understanding of the induced errors.

Although not mentioned in the instruction manual and not straightforward for all users, it is recommended that the analyzer run uninterrupted in order to limit instabilities and drifts. Because of this limited stability of the instrument, the status of the analyzer and of the measurements must be checked at least every week, and the potential laser wavelength drift as well as the quality of the fit of the absorption lines must be controlled.

Even if measurements are taken every second, an integration time of several minutes up to 1 h is required during field monitoring, in order to obtain a precision better than 0.5 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$. At the moment, the LGR CCIA-EP does not allow us to investigate faster temporal dynamics, such as high-frequency data required for eddy covariance [22]. The eddy covariance (also known as eddy correlation or eddy flux) is a key atmospheric measurement technique

to measure and calculate vertical turbulent fluxes within atmospheric boundary layers.

4.1.2 Dealing with the strong concentration dependence of the isotope ratio

The large amplitude of the concentration dependence correction (up to 8 ‰ for concentrations in the range 300–800 ppm) is the major source of uncertainty. A linear approximation for the concentration dependence law is commonly used for IRIS analyzers [3, 7, 18]. The concentration dependence law obtained in this study is consistent with this approximation, at least in the limited range of concentration that was investigated. A linear law proved to perform well for calibration of $\delta^{13}\text{C}$ values during field monitoring. If fundamental spectroscopic information on the analyzer were available, this could potentially be used to determine the shape of the concentration dependence curves, based on physical principles. At present time, users have to rely on empirical laws with no spectroscopic basis.

Because of the instability of the analyzer, reference gases have to be measured frequently, at least twice a day, to track the concentration dependence law. As a linear law was used, at least two reference gases must be analyzed. These reference gases have to be carefully chosen to have the same matrix composition and to bracket the range of CO₂ concentrations of the measured air.

Even if it was not the case in this study, addition of a third reference gas, with CO₂ concentration in the measured range, would be very useful as a quality check. Regular checks of the concentration dependence law, on a weekly basis, are highly recommended in order to track any change in shape or too large drift. Validation of IRIS data against the traditional IRMS method is strongly advised. This was done here, at least with a limited number of comparison points. The agreement, and therefore the analyzer's performance, is not fully satisfactory, with a variable discrepancy of 1–4 ‰ (Fig. 6). As shown by the Allan–Werle deviation (Fig. 2a), a large uncertainty of 1–3 ‰ is expected due to the interval of 8 h between calibrations. This time interval could be reduced to 1 h, to reduce uncertainty, while keeping a reasonable consumption of reference gases and enough time for sample measurements.

4.2 Natural $\delta^{13}\text{C}$ dynamics in an underground cavity

4.2.1 Contamination by human breathing and ventilation

Large peaks in CO₂ concentration are observed in the tunnel on April 12, 2013, April 27, 2013, June 4, 2013, May 21, 2014 and July 11, 2014. They occurred when visits or field works were conducted in the tunnel and result from contamination by human respiration.

While all events increased CO₂ concentration, only the largest (on May 21, 2014) significantly modified its $\delta^{13}\text{C}$, with a small negative peak (Fig. 6). Human breath has $\delta^{13}\text{C}$ values between -20 and -23 ‰, with CO₂ concentration of several percent [23–25]. As the isotope signature of human breathing is lower than that of the background in the tunnel ($\delta^{13}\text{C} \approx -8$ to -15 ‰), the resulting $\delta^{13}\text{C}$ decreases during CO₂ peaks. In comparison, human breathing imprint in the air of the Inner Room was limited, thanks to its closed and roughly isolated door. However, the appearance of peaks in the Inner Room in May, 2014, indicates that the Inner Room became less isolated from the tunnel.

A simple mixing model between CO₂ in the tunnel air and CO₂ from human breathing can thus be used:

$$C_{\text{peak}} = x C_{\text{breath}} + (1 - x) C_{\text{tun}} \quad (5)$$

$$\delta_{\text{peak}} \cdot C_{\text{peak}} = x \delta_{\text{breath}} \cdot C_{\text{breath}} + (1 - x) \delta_{\text{tun}} \cdot C_{\text{tun}} \quad (6)$$

where x is the fraction of contamination, C_{peak} (resp. δ_{peak}) refers to peak value of CO₂ concentration (resp. carbon isotope composition), C_{tun} (resp. δ_{tun}) are the corresponding values in the tunnel before the peak and C_{breath} (resp. δ_{breath}) the values for human breathing. Peak and tunnel values are taken from the measurements; carbon isotope composition of exhaled air is supposed to be -23 ‰ [23]. From Eqs. (5) and (6), CO₂ concentration in exhaled air is found to be around 15,000 ppm and the volume fraction of contamination by human breathing to be of 2 %. This value of C_{breath} is lower than the few % measured directly in the exhaled air [24], which is explained by the rapid dilution of exhaled air by the low CO₂ concentration tunnel air.

Depending on how many people are present in the tunnel, how long they stay and where they are located (or moving) with respect to the inlet of the IRIS analyzer, the shapes of the peaks may vary. A characteristic exponential decay results from the natural ventilation of the tunnel [26, 27]. These transient CO₂ perturbations by human breathing can be used to quantify the natural ventilation in the tunnel. Assuming that the source of the CO₂ perturbation is no more active after the peak and using a box model to describe the decay of the CO₂ concentration, the following equation is obtained:

$$C(t) = (C_i - C_{\infty}) \cdot e^{-\lambda_v t} + C_{\infty} \quad (7)$$

where $C(t)$ is the CO₂ concentration measured in the tunnel, C_i is the maximum peak concentration, C_{∞} the background CO₂ concentration in the tunnel, and λ_v is the ventilation rate (in s⁻¹). For the large CO₂ peak measured in the tunnel between May 21 and 28, 2014, $C_i = 715$ ppm is the maximum initial concentration and $C_{\infty} = 425$ ppm is the final stable concentration after decay (Fig. 6). The best fit of the decay curve ($R^2 = 0.91$) is obtained for a ventilation rate $\lambda_v = 1.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. This value of the ventilation rate

is similar to the one obtained from other tracers (²²²Rn and SF₆) for the same area of the tunnel [24]. A modified box model can then be applied to obtain the evolution of $\delta^{13}\text{C}$ in the tunnel during the decay of the CO₂ concentration:

$$\delta^{13}\text{C}(t) = \frac{(\delta_i \cdot C_i - \delta_{\infty} \cdot C_{\infty}) \cdot e^{-\lambda_v t} + \delta_{\infty} \cdot C_{\infty}}{(C_i - C_{\infty}) \cdot e^{-\lambda_v t} + C_{\infty}} \quad (8)$$

where δ_i and δ_{∞} are, respectively, the peak and background carbon isotope compositions of CO₂. With the value of the ventilation rate determined above for the decay of the CO₂ concentration, an acceptable fit of the $\delta^{13}\text{C}$ evolution is obtained ($R^2 = 0.45$). This poorer fit is explained by the limited range of variation in the $\delta^{13}\text{C}$ values, not so large compared to the precision of the analyzer.

4.2.2 Contributing fluxes of CO₂

First, discarding the peaks of anthropogenic origin, the averaged background CO₂ concentrations in both the tunnel and the Inner Room are higher than that measured in the atmosphere (390 ± 10 ppm [28]), with 410 ± 10 and 550 ± 10 ppm, respectively. Second, the increase in CO₂ concentration observed in the Inner Room in April 2013 is lower than the more abrupt peaks of breathing contamination and occurred when there were no people working in the tunnel. These two observations have to be explained by another CO₂ source in addition to atmosphere and respiration. These CO₂ excesses indicate that a CO₂ flux is coming from the rock (hereafter referred to as geogenic CO₂) and allow us to estimate this flux. A simple mass balance leads to the differential equation governing the CO₂ concentration in the tunnel or the Inner Room:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V} \frac{RT}{P_a M_{\text{CO}_2}} \Phi - \lambda_v (C - C_a) \quad (9)$$

where C is the CO₂ concentration in the tunnel or in the Inner Room, S (resp. V) is the surface area of the walls (in m²) (resp. the volume in m³), R is the ideal gas constant, T is the tunnel temperature (in K), P_a is the average atmospheric pressure (850 hPa at the Roselend Natural Laboratory), $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g mol}^{-1}$ is the molecular mass of CO₂, $C_a = 380$ ppm is the CO₂ concentration in the atmosphere, λ_v is the ventilation rate (in s⁻¹), and Φ is the flux of CO₂ released by the rock (in g m⁻² day⁻¹). At steady state, the flux Φ can be calculated from the average CO₂ concentration C_{∞} that is measured in the tunnel or in the Inner Room according to the following equation:

$$\Phi = \frac{V P_a M_{\text{CO}_2}}{S RT} \lambda_v (C_{\infty} - C_a) \quad (10)$$

Using a ventilation rate of $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in the tunnel, as determined previously, a lower value of $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

in the Inner Room (according to [26]), and steady state concentrations of 410 and 550 ppm in the tunnel and the Inner Room, respectively, we obtained CO₂ fluxes of 0.02 g m⁻² day⁻¹ in the tunnel and 0.05 g m⁻² day⁻¹ in the Inner Room. These values are 5–10 times lower than the one of 0.11 g m⁻² day⁻¹ previously obtained in a borehole (Perm 4) that laterally extends 2.3 m into the host rock from the tunnel wall [6]. This difference is explained by the difference of the spatial scale of the surfaces contributing to the CO₂ flux (0.06 m² for the borehole, 61 m² for the Inner Room, and 98 m² for the portion of tunnel where the analyzer is installed and which is delimited by plastic curtains [26]). While the small borehole Perm 4 represents a high CO₂ flux end-member, rock areas with high and low fluxes (corresponding chiefly to matrix-dominated and fracture-dominated areas) are averaged in the larger tunnel and Inner Room.

4.2.3 Sources of CO₂

Carbon isotope composition gives insights into the sources of CO₂ production and release from rocks. The data obtained in this study using the IRIS analyzer, in both the tunnel and the Inner Room, are plotted in a Keeling plot ($\delta^{13}\text{C}$ vs. $1/[\text{CO}_2]$, Fig. 7). Discrete air samples were also taken for CF-IRMS analysis from borehole Perm 4 and from Chamber C. Chamber C is a 60 m³ cavity, similar to the Inner Room, but isolated from the tunnel by an air-tight wall. Both Chamber C and borehole Perm 4 were completely isolated from the tunnel during the experiment, which allows CO₂ to accumulate and leads to concentrations higher than those obtained in the tunnel and in the Inner Room. Both Chamber C and borehole Perm 4 remained free of contamination by human breathing.

CO₂ in these four environments, tunnel, Inner Room, Chamber C and borehole Perm 4 consists in a mixing between atmospheric CO₂ and geogenic CO₂. This two end-member mixing corresponds to a linear trend in a Keeling plot. This is indeed what is observed here with the whole data set (Fig. 7). The carbon isotope composition of the CO₂ released by the rock is given by the intercept of the mixing line with the vertical axis, following [29, 30]. The obtained value of $\delta^{13}\text{C} = -25 \pm 3 \text{‰}$ is consistent with that of $-23.7 \pm 0.5 \text{‰}$ obtained from a flux measurement performed in borehole Perm 4 [6].

Such isotope composition is at first order consistent with that of the CO₂ degassed from HCO₃⁻ dissolved in water dripping from the roof of the tunnel (with pH in the range 7.7–8.1) [6]. The $\delta^{13}\text{C}$ value of dissolved HCO₃⁻ was measured at $-10.9 \pm 1.5 \text{‰}$ [14], and the isotope fractionation at 7 °C between CO₂ and dissolved HCO₃⁻ is -9.6‰ [31, 32], which leads to a $\delta^{13}\text{C}$ value of $-20.5 \pm 1.5 \text{‰}$ for degassed CO₂. This range in isotope composition of

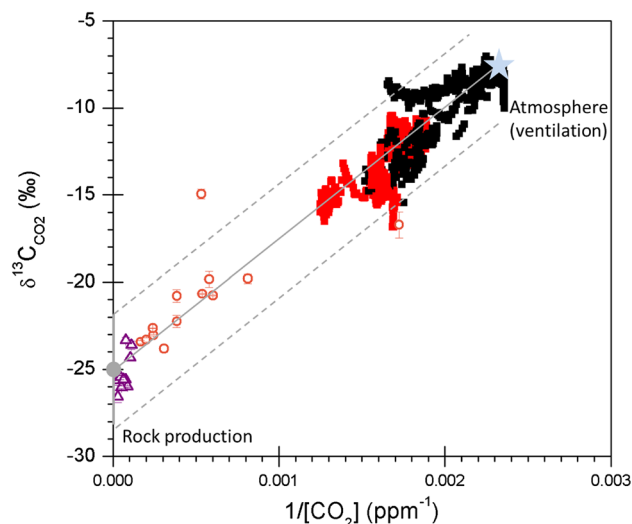


Fig. 7 Keeling plot (CO₂ carbon isotope composition versus the inverse of the CO₂ concentration) from long-term in situ monitoring in the tunnel (black squares) and the Inner Room (red squares) with the LGR CCIA-EP analyzer (IRIS). Reported data are corrected 1-h averages from Fig. 6, except for periods when the tunnel was contaminated by human breathing and that have been removed. Measurements of $\delta^{13}\text{C}$ by CF-IRMS in samples taken from chamber C (red circles) and borehole Perm 4 (purple triangles) are also reported. The linear trend in the data highlighted by the gray lines corresponds to a 2 end-member mixing between atmospheric air (blue star, 430 ± 20 ppm CO₂, $\delta^{13}\text{C} = -7.7 \pm 0.5 \text{‰}$, values determined from the Keeling plot and in the upper range from that given in [28]) and pore space air ($\geq 10,000$ ppm CO₂, $\delta^{13}\text{C} = -25 \pm 2 \text{‰}$), this later value being determined from the intercept of the linear regression (gray circle)

HCO₃⁻ is consistent with production by microbial and plant respiration of C3 organic matter [33], in the soil at the surface and in the 55 m of rocks above the tunnel, with some contribution from weathering of carbonate minerals [34].

No clear seasonal variability can be seen in the obtained data, neither for CO₂ concentration nor for $\delta^{13}\text{C}$ values (Fig. 6). In the Inner Room, no change in $\delta^{13}\text{C}$ occurred during the increase in CO₂ concentration observed April 2013. This suggests an increase in the intensity of the CO₂ flux released by the rock without the addition of another CO₂ source.

Further monitoring would be required to investigate in more detail the temporal variability of carbon isotope composition in dissolved HCO₃⁻, degassed CO₂, carbon sources and transport processes.

5 Conclusion

The performance assessment of the commercial IRIS analyzer LGR CCIA-EP shows that despite fast measurement

rate (1 Hz) and response time, an integration time of several minutes up to 1 h is required to obtain a precision better than 0.5 ‰ on $\delta^{13}\text{C}$, almost comparable to IRMS performance and required for discrimination of natural carbon sources. We emphasize the difficulties encountered by any user to process, correct and calibrate raw data. The two main sources of uncertainty that have to be carefully taken into account are the dependence of $\delta^{13}\text{C}$ on CO_2 concentration and the temporal instability of the analyzer.

As shown here as well as in other works using commercial IRIS analyzers [3, 7], there is a need for development and validation of data processing schemes, available to the users' community, in order to ensure accurate and reliable measurements.

IRIS analyzers offer an unprecedented possibility of long-term in situ monitoring of CO_2 isotope composition in a variety of natural environments. This is very promising for understanding the spatial and temporal dynamics of $\delta^{13}\text{C}$ and carbon sources, for example, by investigating the time variability of Keeling plot intercept, as it is done for ecosystem respiration [30].

The presented instrument and application study are relevant for monitoring underground cavities, whether to understand CO_2 dynamics in visited and/or painted caves for preservation purposes [35] or to understand paleoclimate recording in speleothems [36]. However, in these applications with high CO_2 concentrations or CO_2 concentrations varying in a large range, using IRIS, remains very challenging at the moment. Further work would be required to validate protocols and data processing schemes adapted to these conditions and to the various commercial IRIS analyzers.

We presented in situ monitoring of CO_2 and $\delta^{13}\text{C}$ at the Roselend Natural Laboratory with a high temporal resolution and for a total of 3 months between April 2013 and July 2014. Transient peaks of CO_2 concentration are due to contamination by human breathing and allow us to quantify the ventilation rate. Discarding these peaks, the CO_2 background higher than the atmospheric one allows us to quantify a net CO_2 flux that is shown to be contributed by the rock. $\delta^{13}\text{C}$ of this geogenic CO_2 flux is determined with a Keeling plot and is consistent with production by plant and microbial respiration at the surface as well as production from weathering of carbonate minerals in the rock. A one-month transient increase in CO_2 concentration is observed, due to an increase in the geogenic CO_2 flux, but no diurnal or seasonal variability of CO_2 and $\delta^{13}\text{C}$ is detected from the measurements.

Acknowledgments We thank Carine Chaduteau for her help with IRMS measurements. We thank Doug Baer, Feng Dong and other people at Los Gatos Research for their availability, advice and help in using this analyzer in specific conditions. Thanks go to Didier Mondelain for introducing us to laser-based isotope analysis and to

Allan–Werle variance. Benjamin Richard is being thanked for the systematic analysis of the analyzer performance in the laboratory. We thank Erik Kerstel and an anonymous reviewer for their thoughtful comments that helped improving the manuscript. This is IPGP Contribution Number 3574.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License which permits any use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and the source are credited.

References

1. D.R. Bowling, S.D. Sargent, B.D. Tanner, J.R. Ehleringer, *Agric. For. Meteorol.* **118**, 1 (2003)
2. A.L. Rizzo, H.-J. Jost, A. Caracausi, A. Paonita, M. Liotta, M. Martelli, *Geophys. Res. Lett.* **41**, 2014GL059722 (2014)
3. X.F. Wen, Y. Meng, X.Y. Zhang, X.M. Sun, X. Lee, *Atmos. Meas. Tech.* **6**, 1491 (2013)
4. D.W.T. Griffith, N.M. Deutscher, C. Caldwell, G. Kettlewell, M. Riggensbach, S. Hammer, *Atmos. Meas. Tech.* **5**, 2481 (2012)
5. G. Friedrichs, J. Bock, F. Temps, P. Fietzek, A. Kortzinger, D.W.R. Wallace, *Limnol. Oceanogr. Methods* **8**, 539 (2010)
6. S. Guillon, E. Pili, P. Agrinier, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **107**, 449 (2012)
7. P. Sturm, B. Tuzson, S. Henne, L. Emmenegger, *Atmos. Meas. Tech.* **6**, 1659 (2013)
8. B. Tuzson, J. Mohn, M.J. Zeeman, R.A. Werner, W. Eugster, M.S. Zahniser, D.D. Nelson, J.B. McManus, L. Emmenegger, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **92**, 451 (2008)
9. S. Guillon, T.M. Vu, E. Pili, P.M. Adler, *Water Resour. Res.* **49**, 2801 (2013)
10. A. Kammer, B. Tuzson, L. Emmenegger, A. Knohl, J. Mohn, F. Hagedorn, *Agric. For. Meteorol.* **151**, 39 (2011)
11. S. Laukenmann, D. Polag, H. Heuwinkel, M. Greule, A. Grobauer, J. Lelieveld, F. Keppler, *Eng. Life Sci.* **10**, 509 (2010)
12. J.U.L. Baldini, L.M. Baldini, F. McDermott, N. Clipson, *J. Cave Karst Stud.* **68**, 4 (2006)
13. C. Batiot-Guilhe, J.L. Seidel, H. Jourde, O. Hebrard, V. Bailly-Comte, *Int. J. Speleol.* **36**, 51 (2007)
14. E. Pili, M. Dellinger, L. Charlet, P. Agrinier, F. Chabaux, P. Richon, *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, A1029 (2009)
15. D.S. Baer, J.B. Paul, M. Gupta, A. O'Keefe, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **4817**, 167 (2002)
16. P. Werle, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **102**, 313 (2011)
17. P. Werle, R. Mucke, F. Slemr, *Appl. Phys. B* **57**, 131 (1993)
18. P. Sturm, A. Knohl, *Atmos. Meas. Tech.* **3**, 67 (2010)
19. X.F. Wen, X.H. Lee, X.M. Sun, J.L. Wang, Y.K. Tang, S.G. Li, G.R. Yu, *J. Atmos. Ocean. Technol.* **29**, 235 (2012)
20. A.-S. Provost, P. Richon, E. Pili, F. Perrier, S. Bureau, *EOS, transactions. Am. Geophys. Union* **85**, 113 (2004)
21. C. Stowasser, A.D. Farinas, J. Ware, D.W. Wistisen, C. Rella, E. Wahl, E. Crosson, T. Blunier, *Appl. Phys. B* **116**, 255 (2014)
22. T.J. Griffis, S.D. Sargent, X. Lee, J.M. Baker, J. Greene, M. Erickson, X. Zhang, K. Billmark, N. Schultz, W. Xiao, N. Hu, *Bound. Layer Meteorol.* **137**, 307 (2010)
23. S. Epstein, L. Zeiri, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **85**, 1727 (1988)
24. S.N. Andreev, E.S. Mironchuk, I.V. Nikolaev, V.N. Ochkin, M.V. Spiridonov, S.N. Tskhai, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **104**, 73 (2011)
25. E.R. Crosson, K.N. Ricci, B.A. Richman, F.C. Chilese, T.G. Owano, R.A. Provencal, M.W. Todd, J. Glasser, A.A. Kachanov, B.A. Paldus, T.G. Spence, R.N. Zare, *Anal. Chem.* **74**, 2003 (2002)

26. F. Perrier, P. Richon, J.C. Sabroux, *Sci. Total Environ.* **350**, 136 (2005)
27. P. Richon, F. Perrier, J.C. Sabroux, M. Trique, C. Ferry, V. Voisin, E. Pili, *J. Environ. Radioact.* **78**, 179 (2005)
28. I.T. van der Laan-Luijkx, S. van der Laan, C. Uglietti, M.F. Schibig, R.E.M. Neubert, H.A.J. Meijer, W.A. Brand, A. Jordan, J.M. Richter, M. Rothe, M.C. Leuenberger, *Atmos. Meas. Tech.* **6**, 1805 (2013)
29. C.D. Keeling, *Geochim. Cosmochim. Acta* **24**, 277 (1961)
30. D.E. Pataki, J.R. Ehleringer, L.B. Flanagan, D. Yakir, D.R. Bowling, C.J. Still, N. Buchmann, J.O. Kaplan, J.A. Berry, *Glob. Biogeochem. Cycles* **17**, 1–14 (2003)
31. P. Deines, D. Langmuir, R.S. Harmon, *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 1147 (1974)
32. W.G. Mook, J. Bommerso, W. Staverma, *Earth. Planet. Sci. Lett.* **22**, 169 (1974)
33. C.T. Lai, A.J. Schauer, C. Owensby, J.M. Ham, J.R. Ehleringer, *J. Geophys. Res. Atmos.* **108**, 1–14 (2003)
34. E. Pili, S. Guillon, P. Agrinier, M. Dellinger, *Mineral. Mag.* **75**(3), 1644 (2011)
35. F. Bourges, P. Genthon, D. Genty, M. Lorblanchet, E. Mauduit, D. D'Hulst, *Sci. Total Environ.* **493**, 79 (2014)
36. D.M. Tremaine, P.N. Froelich, Y. Wang, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 4929 (2011)

B.4 Druhan, J.L., Guillon, S., Lincker, M. and Arora, B. (2020) « Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils and saturated systems : a reactive transport modeling benchmark study. », *Computational Geosciences*,



Stable and radioactive carbon isotope partitioning in soils and saturated systems: a reactive transport modeling benchmark study

Jennifer L. Druhan¹ · Sophie Guillon² · Manon Lincker² · Bhavna Arora³

Received: 4 February 2019 / Accepted: 8 January 2020
© Springer Nature Switzerland AG 2020

Abstract

This benchmark provides the first rigorous test of a three-isotope system [^{12}C , ^{13}C , and ^{14}C] subject to the combined effects of radioactive decay and both stable equilibrium and kinetic fractionation. We present a series of problems building in complexity based on the cycling of carbon in both organic and inorganic forms. The key components implement (1) equilibrium fractionation between multiple coexisting carbon species as a function of pH, (2) radioactive decay of radiocarbon with associated mass-dependent speciation demonstrating appropriate correction of the $\Delta^{14}\text{C}$ value in agreement with reporting convention, and (3) kinetic stable isotope fractionation due to the oxidation of organic carbon to inorganic forms as a function of time and space in an open, through-flowing system. Participating RTM codes are CrunchTope, ToughReact, Hytec, and The Geochemist's Workbench. Across all problem levels, simulation results from all RTMs demonstrate good agreement.

Keywords Carbon isotopes · Equilibrium fractionation · Kinetic fractionation · Radioactive decay · Reactive transport

Highlights

- We present a set of reactive transport benchmark problems to validate accurate simulation of both stable and radioactive carbon in batch and 1D flow-through domains.
- The set builds in hierarchy and includes equilibrium and kinetic stable isotope fractionation, radioactive decay, microbial oxidation, and artificially amended substrates.
- The present paper reports validation of RTM software packages CrunchTope, ToughReact, The Geochemists Workbench, and Hytec for this benchmark.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10596-020-09937-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Jennifer L. Druhan
jdruhan@illinois.edu

¹ Department of Geology, University of Illinois Urbana Champaign, Champaign, IL, USA

² MINES ParisTech, PSL University, Centre de Géosciences, 77300 Fontainebleau, France

³ Energy Geosciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA

1 Introduction

In recent years, application of multi-component numerical reactive transport models (RTMs) to quantify the partitioning of both stable and radiogenic isotopes has yielded new insight into the (bio)geochemical cycling of elements through marine sediments [1, 5, 20], secondary mineral growth [8, 24], fluid transport and mechanisms of mixing [6, 11, 23, 27], terrestrial weathering rates and mechanisms [21], and contaminant fate and degradation pathways [7, 9, 10, 13, 15, 16, 29]. It is notable that the majority of isotopic applications of numerical RTMs listed above involve carbon as a reaction driver. However, to date, the direct numerical simulation of both organic and inorganic carbon isotopes in multi-component reaction networks remains largely undemonstrated. Furthermore, carbon age and residence time in soils measured using radiocarbon is still largely quantified through box-model approaches which neglect the complexity of through-flowing, biogeochemically active soils.

Carbon cycling in the near-surface environment involves a complex network of reactivity, including equilibrium speciation, redox transitions, biological utilization, and storage in a wide variety of organic and inorganic pools. The stable isotopes of

carbon ($\delta^{13}\text{C}$) are commonly utilized to disentangle this complexity through the characteristic fractionations associated with both equilibrium and kinetically controlled reactions, resulting in a wide range of applications from paleoproxies to contaminant remediation. From this perspective, the utility of modern RTM techniques in quantifying subsurface carbon fate and transformation has yet to be fully realized [19]. To some extent, this lag may be due to the additional complexity inherent in simulating a system where multiple aqueous species exist in tandem (e.g., $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , and CO_3^{2-}) each with distinct equilibrium partitioning of the stable isotopes of carbon.

In addition to the use of natural stable isotope fractionation factors (α) as a tracer for process, stable carbon isotope partitioning is embedded in the standard set of corrections used to report radiocarbon values, indicating that any mass-dependent partitioning must be tracked in tandem with radiocarbon decay and distribution in order to accurately simulate the evolution and apparent age of radiocarbon across long-lived “recalcitrant” carbon pools. In addition, an increasing number of studies are employing ^{13}C -labeled carbon compounds and even radiocarbon tracers to probe the functioning of microbial populations, quantify contaminant degradation rates, and identify the pathways of carbon mobility in the subsurface.

Given such widespread use of natural and labeled stable carbon isotopes and radiocarbon tracers in the earth sciences, it is necessary for reactive transport codes to accurately and consistently simulate carbon isotope partitioning through both equilibrium and kinetic pathways, as well as reproduce the distribution of labeled carbon compounds bearing ^{13}C signatures and ^{14}C “pulses” that differ from natural values by many orders of magnitude. Notably, the combination of stable isotope partitioning, which occurs on the timescales of instantaneous equilibration to kinetically driven microbial activity, and a radioisotope with a half-life of 5730 years results in a unique multi-isotopic system capable of tracing processes over a broad temporal scale. This presents a unique challenge and opportunity to the reactive transport modeling community, in that the stable isotope signature of a given carbon pool is utilized both as a quantitative measure of microbial activity, degradation rates, and carbon decomposition pathways, and also as a correction factor for mass-dependent fractionation of radiocarbon. Therefore, accurate models of long-term soil carbon composition must track both rapid stable isotope partitioning and long-term radioactive decay while appropriately accounting for mass-dependent partitioning of all isotopes in all compounds and phases.

Here, we present a benchmark problem set for reactive transport software comprised of four levels, culminating in the simulation of a recent flow-through column study of microbial acetate oxidation in natural sediments containing an artificial ^{13}C label [9, 10]. The problem set is divided into a hierarchical sequence building in complexity to the final component. Part 1 describes a simple equilibrium speciation for the carbonate system featuring appropriate non-unity fractionation factors for

$\delta^{13}\text{C}$ between aqueous compounds as a function of pH. The intention of this exercise is to introduce the partitioning of stable isotopes and provide a benchmark level that is testable against an analytical solution. Part 2 involves a simple timeseries with the introduction of radiocarbon decay. The purpose of this component is to demonstrate that the decay curve is accurately reproduced while simultaneously tracking the associated stable isotope ratio and applying the appropriate correction. Part 3 is subdivided into two sections. The first introduces kinetically controlled microbial oxidation of organic carbon including stable carbon isotopes subject to equilibrium speciation in a batch reactor. The second adds the effects of a 1D flow, sorption, and biogenic mineral formation.

Component problem set 1: Speciation of carbonate system with non-unity equilibrium fractionation factors at a range of pH values

Component problem set 2: Radiocarbon decay with appropriate associated stable carbon isotope correction factor

Component problem set 3: Simulation of natural carbon isotope fractionation due to oxidation of an organic carbon electron donor converted to inorganic carbon, including speciation and microbially mediated kinetics (a) in a batch reactor and (b) in a 1D flow path based on a published column experiment

2 Reactive transport software

2.1 CrunchTope

This software is an open source multi-component reactive transport code originally developed and maintained by Carl Steefel and colleagues at the Lawrence Berkeley National Laboratory (<https://bitbucket.org/crunchflow/crunchtope/wiki/Home>). The software has been utilized for a broad variety of near-surface environmental simulations [25] and several isotope-specific modifications have been implemented, allowing for a solid solution model to form isotopically fractionated solids from solution [8], and fractionate isotopes through microbially mediated reactions [9, 10].

2.2 ToughReact

This software is commercially available and is developed and maintained by the Lawrence Berkeley National Laboratory. It is a full multi-phase simulator and has been applied extensively in the context of geothermal energy and nuclear waste repositories [2]. Several modifications to the code have been made to create the same mineral and microbial isotopic capabilities as CrunchTope [14, 29].

2.3 The Geochemist's Workbench (GWB)

The Geochemist's Workbench (GWB) is a commercially available reactive transport simulator that is widely used in both industry and academic research. The code is distributed and maintained by Aqueous Solutions. Several isotope-specific capabilities are implemented [18] which are unique in approach to the rest of the software.

2.4 Hytec/chess

This software is a commercially available multi-component multi-phase reactive transport code originally developed and maintained by MINES ParisTech, that integrates a wide variety of features and options that have evolved, after more than a decade of development, to a widely used and versatile simulation tool [28]. Several modifications to the code have recently been made to create the same mineral and microbial isotopic capabilities as CrunchTope.

3 Implementing isotope ratios and fractionation

A complete description of the mathematical framework underlying flow, transport, and reactivity in the four software packages described above is beyond the scope of the current benchmark and the interested reader is referred to the supporting references as well as Steefel et al. [25]. Here, we describe the implementation of isotopes and their associated partitioning within the context of these reactive transport software packages. As described in the benchmark components (Section 4), each isotopologue of a given compound is introduced in the models as a unique "species." For example, a primary inorganic carbon species HCO_3^- is simulated using three separate concentrations of $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$, $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$, and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$, where for natural abundances, the concentration of $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$ will be roughly 1% that of $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$, and $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ will be on the order of parts per trillion (10^{-12}) less than $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$. At this point, the three "species" all sum up to the total concentration of HCO_3^- , but from the perspective of the model implementation, they are completely independent. This means that all associated equilibrium relationships with secondary species have to be incorporated for all three isotopes. If a given equilibrium, for example, between HCO_3^- and $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ is implemented with precisely the same equilibrium constant (K_{eq}) for all isotopes, then the equilibrium fractionation factor is equal to 1.0, i.e., $\alpha_{\text{eq}} = {}^{13}K_{\text{eq}}/{}^{12}K_{\text{eq}} = 1.0$. Any fractionation associated with equilibrium partitioning is then entered into the models by changing the rare isotope equilibrium constant relative to the major isotope value to implement the desired α_{eq} . Similarly, any kinetic reaction (see benchmark component set 3 below) must be included

for each of the isotopes, and any kinetic fractionation is implemented as a difference between the kinetic rate constants (k), i.e., $\alpha_k = {}^{13}k/{}^{12}k$. More complex reaction rate formulations require further consideration (e.g., [9]).

Stable isotope ratios are frequently cast in terms of delta notation, and in the current models, this is easily calculated by taking the ratio of concentration of the rare ${}^{13}\text{C}$ isotopologue relative to the common ${}^{12}\text{C}$ counterpart. This ratio is then normalized relative to a standard value, for carbon typically the vPDB (${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}} = 0.0112372$). Finally, this is converted to per mil units following the formulation:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{model}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

The corresponding radiocarbon notation is similarly reported using standard methods [26]. Critically, in the process of collecting radiocarbon values, the ratio of ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ is corrected for any mass-dependent effects using the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ of the sample (Eq. 2). The resulting ratio is then converted to $\Delta^{14}\text{C}$ notation using a ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}}$ is $1.12\text{E}-12$. The current year is somewhat arbitrary for the present application, and is taken as 2019 for the purposes of the present paper (Eq. 3).

$${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{corr}} = ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}) \left(\frac{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{std}}/1000}{1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}/1000} \right)^2 \quad (2)$$

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{corr}}}{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{std}} \times \exp\left(\frac{\text{year}-1950}{8267}\right) - 1} \right) \times 1000 \quad (3)$$

As described in the introduction, this coupling of mass-dependent stable isotope partitioning and radioactive decay in the $\Delta^{14}\text{C}$ notation is ubiquitously employed, but has yet to be rigorously benchmarked in a reactive transport context. Furthermore, we note an interesting feature of the carbon isotope system in that the difference in mass of radiocarbon relative to the common ${}^{12}\text{C}$ isotope is twice that of the difference between ${}^{12}\text{C}$ and ${}^{13}\text{C}$; thus, the mass-dependent fractionations imposed between all radiocarbon species and the common ${}^{12}\text{C}$ through their equilibrium constants must be twice that of the fractionation factor between ${}^{13}\text{C}$ and ${}^{12}\text{C}$. This is implemented in all the software packages in the present simulations, and in fact, failure to do so leads to spurious behavior when Eq. 2 is applied as the ${}^{13}\text{C}$ isotope ratio fails to account for the complete partitioning between radiocarbon and ${}^{12}\text{C}$. This difference has been noted previously [26] and is highlighted here to emphasize this important check of accuracy.

Finally, implementation of radioactive decay for the ^{14}C isotopologue of any species is easily implemented as a first order kinetic reaction. This is described in further detail in component set 2 (Section 4.2). It is important to recognize that in the present simulations, the application of Eqs. 2 and 3 couples shifts in radiocarbon and stable carbon isotope ratios, but the choice of year (here 2019) is arbitrary for this benchmarking exercise (normally used as a correction since atmospheric bomb pulse). In this benchmark, component sets including radiocarbon are running forward in time from some initial condition and including radioactive decay; thus, the value of $\Delta^{14}\text{C}$ should decrease through time at exactly the same rate and value for all carbon species in the system.

4 Detailed problem description

4.1 Component problem set 1: Speciation of carbonate system with non-unity equilibrium fractionation factors at a range of pH values

Part 1 introduces geochemical parameters appropriate for inorganic carbon speciation with appropriate pH-dependent equilibrium fractionation of $\delta^{13}\text{C}$ between carbon species in solution. The solution contains dissolved inorganic carbon (DIC), split into ^{13}C DIC and ^{12}C DIC subcomponents, resulting in explicit tracking of the $\delta^{13}\text{C}$ value, as well as background electrolytes. A gas phase CO_2 component may easily be included in equilibrium with dissolved $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, but is omitted here for simplicity. The total DIC is thus a balanced sum of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- and CO_3^{2-} in solution. Given that the initial isotope ratio of the total DIC is input into the simulation, and there are no heterogeneous reactions or open system behavior implemented in this simulation, there should be no shift in the $\delta^{13}\text{C}$ of total DIC with time. Any alteration to this total concentration ratio would constitute a mass imbalance. However, the equilibrium partitioning between dissolved species comprising DIC is specified using the parameters reported by Mook [22] for a temperature of 25 °C. These non-unity equilibrium fractionation factors result in a distribution in the equilibrated $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios across the coexisting dissolved carbonate species $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , and CO_3^{2-} which is systematically tracked throughout a range of pH from 3.0–13.0 along with the species distribution of total DIC. This relatively simple exercise may be validated against an analytical solution to demonstrate the capacity of a multi-component RTM approach to quantify and predict the distribution of carbon isotope species subject to a suite of coupled chemical equilibria as a function of pH. The same approach may be readily extended to temperature-dependent fractionation factors by implementing a range of non-unity α values as differences

in the temperature-dependent equilibrium constants for the isotopes of each species.

4.1.1 Flow and transport model specification

There is no open system behavior included in part 1 and thus no flow model is implemented. The domain is effectively 0D.

4.1.2 Reaction network specification

The simulations are run for six initial conditions, each of which is unique only in the starting pH value. These are summarized in Table 1.

The resulting $\delta^{13}\text{C}$ of total DIC is then 0.97‰ relative to the vPDB standard (0.0112372). The secondary species and associated equilibrium constants at 25 °C are given in Table 2. Though not included in the present simulations, we also provide the appropriate equilibria for gas phase CO_2 .

The slight differences in logK values for each of the rare ^{13}C isotopologues of the individual secondary carbonate species compared with the logK values of the major isotopologues, reflects the equilibrium isotopic fractionation between these species and the primary HCO_3^- at 25 °C as reported by Mook [22].

4.1.3 Runtime parameters

The simulation is restricted to a speciation calculation and thus both CrunchTope and GWB are set to “speciate only” requirement so that no time stepping is activated. ToughReact and Hytec return an output file at the initiation of the run with equilibrates species for all conditions implemented, and is thus run for an arbitrarily short time in order to obtain this file.

4.1.4 Analytical solution

The parameter set provided in Table 2 results in a series of equilibrium expressions for the individual carbonate species concentrations and their associated $\delta^{13}\text{C}$ as a function of pH.

Table 1 Initial total concentration of the primary aqueous species at 25 °C. All carbon isotopes not explicitly treated as ^{13}C are lumped into the remaining DIC pool, of which the vast majority is ^{12}C

Primary species	Initial concentration (mmol/kg H_2O)
pH	3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0
DIC (as HCO_3^-)	5.087E-01
DI^{13}C (as $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$)	5.5502E-03
Na^+	Charge balance
Cl^-	5.0

Table 2 Secondary aqueous and gaseous species with equilibrium constants at 25 °C

Secondary species	Equilibrium constant (log K)	Notation for analytical solution
NaCl	0.7770	
NaOH	14.7948	
HCl	−0.6700	
OH [−]	13.9951	
CO _{2(aq)}	6.3447	$K_1 = 10^{-6.3447}$
¹³ CO _{2(aq)}	6.340835	$\alpha_1 = 10^{-6.340835}/10^{-6.3447}$
CO ₃ ^{2−}	10.3288	$K_2 = 10^{-10.3288}$
¹³ CO ₃ ^{2−}	10.328969	$\alpha_2 = 10^{-10.328969}/10^{-10.3288}$
CO _{2(g)}	−7.8136	
¹³ CO _{2(g)}	−7.8101825	

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{\text{DIC}}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1} \quad (4)$$

$$\text{HCO}_3^- = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_2} \quad (5)$$

$$\text{CO}_{2(aq)} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_1 K_2} \quad (6)$$

where all parameter values are given in Table 2. The associated rare isotope values can be similarly calculated from the appropriate values independently, or through a coupled solution as given in Criss [4] and many others. This independent check offers a simple means of validating all numerical model output against a basic solution before proceeding to more complex scenarios.

4.2 Component problem set 2: Radiocarbon decay with appropriate associated stable carbon isotope correction factor

Part 2 extends the inorganic carbon system simulated in the previous step to include ¹⁴C. Total DIC is now divided into three isotopic components, ¹⁴C DIC, ¹³C DIC, and ¹²C DIC subcomponents, resulting in explicit tracking of the $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values. The initial radiocarbon content is set to $\Delta^{14}\text{C} = -66\text{‰}$ following Eqs. 2–3, which is effectively a modern value [26]. While the $\delta^{13}\text{C}$ of total DIC will not shift, the speciated DIC components (CO_{2(aq)}, HCO₃[−], and CO₃^{2−}) will all reflect unique $\delta^{13}\text{C}$ values as in the previous exercise. The key demonstration of this step is that mass-dependent radiocarbon partitioning between pools is accurately simulated such that the $\Delta^{14}\text{C}$ of DIC (corrected for mass-dependent fractionation, Eqs. 2 and 3) (1) ages with time and (2) remains consistent in all speciated and total DIC pools regardless of shifts in $\delta^{13}\text{C}$.

4.2.1 Flow and transport model specification

There is no open system behavior included in part 2 and thus no flow model is implemented. The domain is effectively 0D. In contrast to part 1, time stepping is included to track the progression of radiocarbon decay.

4.2.2 Reaction network specification

The simulations are built off of the parameters indicated in part 1 (Tables 1 and 2) with the addition of ¹⁴C. The primary species H¹⁴CO₃[−] is implemented with an initial concentration of 5.65108E−13 mM and secondary species ¹⁴CO_{2(aq)} and ¹⁴CO₃^{2−} are added with equilibrium constants equal to twice those given for the ¹³C species above (Table 2). This means that all mass-dependent partitioning exerted on the ¹³C species relative to the common ¹²C is also imparted on the ¹⁴C values.

In addition, a simple first order homogeneous (aqueous) kinetic reaction of the form rate = constant × activity is added in order to accommodate radioactive decay of ¹⁴C. In this case, the rate constant is the half-life (λ) and the expression for the radiocarbon bearing total inorganic carbon concentration at any point in time (t) relative to an initial value (init) is:

$$\text{Tot_H}^{14}\text{CO}_3^- = \text{Tot_H}^{14}\text{CO}_3^-_{\text{init}} \times \exp.(-\lambda t) \quad (7)$$

With appropriate half-life of 5730 years, which equates to a rate constant of 1.209628644E−4 mol/kg-H₂O/year. The stoichiometry of the reaction is set such that decay of 1 mol of H¹⁴CO₃[−] generates 1 mol of NO₃[−]. For the current simulation, this choice of product is somewhat arbitrary, but is intended to reflect the fact that ¹⁴C decays to nitrogen and thus a nitrogen bearing species is used. Therefore, a low initial NO₃[−] value is added to the primary species list in order to facilitate this reaction.

4.2.3 Runtime parameters

The simulation is run over a duration of 10,000 years and a timeseries is recovered for the batch system allowing the user to track the radioactive decay of radiocarbon with corresponding stable isotope corrections through time. The critical aspect of this component of the benchmark is the demonstration that implementing the same mass-dependent fractionation for both ¹³C and ¹⁴C and then following the correction indicated in Eqs. 2–3 results in a decay curve that has correctly removed the influence of any mass-dependent differences among the species.

4.3 Component problem set 3: Simulation of natural carbon isotope ratios including kinetic fractionation in (a) a 0D batch reaction and (b) across a 1D flow path, including speciation, kinetically limited redox and biogenic mineral formation

This component introduces mass-dependent isotope fractionation in the transformation of DOC to DIC through oxidation. This kinetic reactive pathway is included in addition to the equilibrium isotopic partitioning of DIC species, resulting in a shift in the net DOC and DIC $\delta^{13}\text{C}$ pools with time in the batch reaction (part 3a) and in space across a 1D column (part 3b). The principal metrics of success for this stage of the benchmark are (1) that stable isotope partitioning is correctly and reproducibly generated as a function of reaction progress (length and time) in the model. Part (a) is principally intended to verify that the combination of kinetic and equilibrium fractionation factors is functional, followed by the addition of open system transport subject to both initial and boundary conditions in part (b).

4.3.1 Transport model specification

There is no transport in part 3a. In 3b, the upgradient boundary condition is fixed to a constant inlet flow velocity of $12.657 \text{ cm day}^{-1}$. Dispersivity is set to 4.0 cm and the diffusion coefficient for all aqueous species is $0.919 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Clearly, the use of a single diffusion coefficient for all species is not strictly accurate, but the flow rate is sufficiently fast that the system is not diffusion dominated. In this particular context, a Peclet number on the order of 1600 is obtained for the whole column. These values are loosely based on a prior reactive transport simulation and associated injection of organic acid to promote redox activity in a flow-through column experiment [9, 10].

4.3.2 Reaction network specification

The concentrations of aqueous species in the initial condition and influent flux are given in Table 3. Part 3a uses the influent condition as indicated in the table as the initial condition in order to start with acetate in the system; part 3b uses the true initial condition listed and maintains a constant influent boundary condition thereafter.

Initial solid phases are prescribed to a simplified representation of the composition of sediment in the column sourced from the Old Rifle aquifer (Table 4).

Redox reactions (Table 5) are added individually for the two (or more) isotopes of carbon. Critically, in these simulations we make no distinction between the placement of the rare isotope within the acetate molecule, and thus no differentiation between acetate isotopomers is treated. This could be added, should interest arise, through the definition of up to

Table 3 Initial and influent concentrations of the primary aqueous species at 25 °C for part 3

Primary species	Initial concentration (mmol/kg H ₂ O)	Influent concentration (mmol/kg H ₂ O)
pH	7.2	7.2
Fe ²⁺	1.0E-08	1.0E-08
Fe ³⁺	equilib. with Fe(OH) _{3(s)}	equilib. with Fe(OH) _{3(s)}
SiO _{2(aq)}	0.35	0.35
Na ⁺	10.6	22.0
Ca ²⁺	4.47	5.28
Mg ²⁺	4.4	4.34
SO ₄ ²⁻	9.191	9.191
Cl ⁻	3.00	3.00
CO _{2(aq)}	8.66	10.28
Acetate	0.00	9.70
H ₂ S _(aq)	1.0E-15	1.0E-15
O _{2(aq)}	15.6E-3	15.6E-3
NH ₄ ⁺	1.5	1.5
Br ⁻	0.0	1.32

four distinct acetate compounds, one including only the common ¹²C, two including one ¹³C substitution in each of the possible locations, and a final doubly substituted species. This may be particularly relevant to those interested in carbon isotope fractionation of acetate in methanogenetic conditions [3].

The associated homogeneous (aqueous) kinetic reactions are thus second order with dependence on the activity of both sulfate and acetate using appropriate rate constants (Table 5) and follow the general form of rate = constant × activities of dependencies.

Heterogeneous reactions are also necessary to describe the generation of elemental sulfur and precipitation of secondary minerals. Table 6 lists the minerals included in the simulation along with their stoichiometry, rate constants and equilibrium constants at 25 °C. Table 7 contains secondary aqueous species included in the simulation with stoichiometry and equilibrium constants.

5 Results and discussion

5.1 Part 1

The comparison of model output for benchmark part 1 is presented both for the distribution of aqueous species concentrations (Fig. 1a) and the corresponding stable $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios (Fig. 1b). The total concentration of the primary species, or total inorganic carbon, is always a fixed value of 5.1425 mM and the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ is +0.9685‰. As illustrated, all models maintain this

Table 4 Initial solid phases present and allowed to form, for part 3

Mineral	Initial volume fraction (m ³ /m ³)	Surface area
Goethite	3.63–4	55.2 m ² /g
Fe(OH) ₃	9.4E–4	1.0 m ² /m ³
Quartz	0.63	1.0 m ² /m ³
FeS(am)	0.0	1.0 m ² /m ³ *
S ⁰	0.0	1.0 m ² /m ³ *

*Initial bulk surface area used to calculate precipitation of secondary sulfides

fixed concentration and isotope ratio of the primary species across the full range of pH values.

In comparison to the total concentration, the individual species vary substantially as a function of pH, in close agreement with the analytical solution. The distribution favors CO₂(aq) at low pH values, switching to primarily HCO₃[–] at neutral values, and CO₃^{2–} under basic conditions. The resulting stable isotope ratios reflect a similar mass balance, in which the δ¹³C of CO₂(aq) is effectively equivalent to the total primary species value when CO₂(aq) makes up the majority of the concentration. The δ¹³C values also agree closely with the analytical solution though slight deviations are noted for species that become extremely low in concentration as a result of rounding errors and the sensitivity of the isotopes.

We further note that all concentrations reported here utilize a standard Debye–Huckel activity model. While this may present some difficulty for benchmarking of future codes which utilize different activity models, for the present purpose, we note that there should be no difference in the corresponding isotope ratios based on either molar concentration or activity in any simulations of this type. All codes used in these simulations employ an activity model within the speciation calculation.

5.2 Part 2

The comparison of model output for benchmark part 2 is presented first as a comparison of the radiocarbon values as a function of time for the total inorganic carbon and the

speciated individual values through time using the CrunchTope output (Fig. 2a). The critical point we wish to emphasize here is that both the ¹⁴C and ¹³C isotopes of carbon are subjected to the same mass-dependent fractionation factors which cause differences in the δ¹³C of the species illustrated in part 1 (Fig. 1b). However, applying the equations presented earlier (Eqs. 2 and 3), we recover a Δ¹⁴C value that has been corrected for this mass-dependent difference among species, and removed from the resulting ratio. This is the standard method by which radiocarbon values are measured and reported by accelerator mass spectrometry facilities (see Section 3), and thus, it is critical the reactive transport framework is able to accurately produce the same consistent behavior between the three-isotope system. Furthermore, the decay curve due to radioactivity reproduces the correct decrease in Δ¹⁴C, as implemented in Eq. 7 (see Section 3).

The second demonstration uses an arbitrary choice of carbon species since the radiocarbon notation renormalizes all species to the same value as a result of the correction for mass-dependent fractionation. For any carbon species, the four software packages tested showed excellent agreement in both the half-life of radiocarbon and the associated treatment of mass-dependent partitioning.

5.3 Part 3

The final aspect of the benchmark is divided into two components. First, part 3a presents a 0D batch reaction in which an organic carbon (acetate) is oxidized to inorganic carbon (TIC) coupled with the reduction of sulfate to sulfide. Next, part 3b implements this simulation in a 1-m-long advective flow field based on the column study reported by Druhan et al. [9].

5.3.1 Part 3a

The first aspect of part 3 allows us to introduce several additional reactive and fractionating pathways in a closed system to check the accuracy of the kinetic oxidation of acetate prior to opening the system to flow and transport. Notably, in this part 3a, the redox reaction has a first order dependence on both the total acetate and total sulfate concentration, and is thus second order overall. The 1:1

Table 5 Aqueous reactions for Part 3, associated rate constants and dependencies, where * indicates the corresponding isotopologue of C₂H₃O₂[–]

Redox reactions	k	Dependencies	
		SO ₄ ^{2–}	*C ₂ H ₃ O ₂ [–]
(i) SO ₄ ^{2–} + ¹² C ₂ H ₃ O ₂ [–] + 2 H ⁺ → + 2 ¹² CO _{2(aq)} + 2 H ₂ O + H ₂ S _(aq)	2000 (mol/kg-H ₂ O/year)	1.0	1.0
(ii) SO ₄ ^{2–} + ¹³ C ₂ H ₃ O ₂ [–] + 2 H ⁺ → + 2 ¹³ CO _{2(aq)} + 2 H ₂ O + H ₂ S _(aq)	1980 (mol/kg-H ₂ O/year)	1.0	1.0

Table 6 Heterogeneous reactions for part 3

Mineral	$\log K_{eq}$	$\log k$ (mol/m ² /s)	H+	Stoichio Fe++	Coeff Fe+++	H ₂ S(aq)	CO ₂ (aq)	SiO ₂ (aq)
Goethite	0.5345	-35	-3	0	1	0	0	0
Fe(OH) ₃	4.300	-3	-3	0	1	0	0	0
Quartz	-3.9993	-35	-1	1	0	0	0	1
FeS _(am)	3.500	-3	-2	1	0	1	0	0
S ⁰	-21.1304	-3	-2	-2	2	1	0	0

decrease in acetate and sulfate (Fig. 3a) reflects their mole for mole stoichiometry in the redox reaction. The TIC concentration correspondingly increases as a result of acetate oxidation, and the sulfide concentration also includes a source due to sulfate reduction; however, the presence of Fe(II) rapidly precipitates any sulfide present as FeS and thus the concentration remains very low throughout the simulation.

The corresponding kinetic isotope fractionation factor which enriches the $\delta^{13}\text{C}$ of the residual acetate pool in the rare isotope is 0.99 (10‰). It is important to note that this value is quite large for oxidation of organic matter, which is typically on the order of 0.999 (1‰) in most natural settings [3, 12, 17, 30]. The present study utilizes acetate, a low molecular weight dissolved species, which may support a higher value, but primarily, we implement 10‰ simply for illustrative purposes to create a large shift

in the isotopes which is easy to observe. Those adjusting this benchmark set to specific applications are advised to carefully constrain the fractionation factors appropriate to their system.

In the residual acetate pool, the increase in $\delta^{13}\text{C}$ appears effectively linear as the corresponding drop in concentration (Fig. 3a) is relatively small. The more classic distillation type behavior becomes evident if the results are plotted as $\delta^{13}\text{C}$ vs. 1/[acetate] as in the classic Rayleigh model. The effect of this enrichment is evident both in the increase in $\delta^{13}\text{C}$ of acetate through time (Fig. 3b) as well as the corresponding decrease in $\delta^{13}\text{C}$ of TIC, which is preferentially receiving ¹²C carbon relative to ¹³C carbon as a result of this minor difference in rates. The isotopic values of acetate and TIC are not perfect mirror images of one another, due to the fact that there was TIC in the initial condition and thus the $\delta^{13}\text{C}$

Table 7 Homogenous reactions for part 3

Species	$\log K$	H+	Stoichiometric coefficient			Ca++	Mg++	Cl-	SO ₄ -	H ₂ S(aq)	CO ₂ (aq)	Acetat	SiO ₂ (a)	O ₂ (aq)	NH ₄ +	Br-
			Fe++	Fe+++	Na+											
OH-	1.40E+01	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCO ₃ -	6.34E+00	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
CO ₃ --	1.67E+01	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
FeOH+	9.50E+00	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FeS(aq)	9.20E+00	-2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
FeCO ₃ (aq)	1.19E+01	-2	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
CaOH+	1.29E+01	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaCO ₃ (aq)	1.34E+01	-2	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
CaSO ₄ (aq)	-2.10E+00	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
CaHCO ₃ +	5.30E+00	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
MgCO ₃ (aq)	1.37E+01	-2	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
MgSO ₄ (aq)	-2.41E+00	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Acetic_acid	-4.75E+00	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
HS-	6.98E+00	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
S--	1.99E+01	-2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0

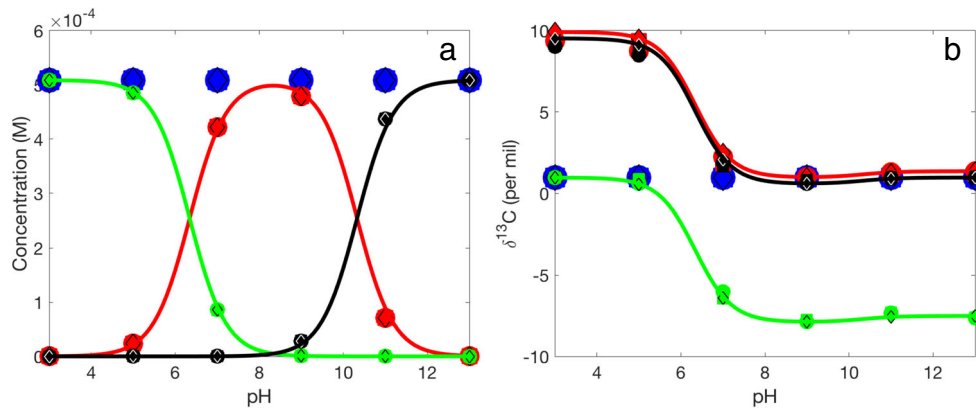


Fig. 1 Model comparison of total inorganic carbon (blue), speciated $\text{CO}_2(\text{aq})$ (green), HCO_3^- (red), and CO_3^{2-} (black) including analytical solutions illustrated as continuous lines, and symbols representing simulation values for CrunchTope (squares), ToughReact (circles),

GWB (triangles), and Hytec (diamonds). **a** Concentrations and **b** stable isotope ratios. Data points generally overlap and are often indistinguishable in the figures

signature imparted by acetate oxidation is reflected as a function of mass balance with the original TIC present in the system.

5.3.2 Part 3b

The final component of the benchmark places the simulation developed in part 3a into a 1D flow field with an initial condition (Table 3) that includes no acetate. The upgradient boundary condition is then fixed to a high-acetate concentration, and the organic acid subsequently advects down gradient and establishes a steady-state concentration profile in which both acetate (Fig. 4a) and sulfate concentrations decrease with distance. Though not illustrated here, this aspect of the benchmark may be used to test both the steady-state concentration profiles, as well as the transient approach

to these steady-state values from the initial condition. Generally, the major ion concentrations reach steady values at the effluent end of the domain in approximately 10 days. A 1:1 decrease in acetate and sulfate is again noted as in part 3a, and again, the sulfide concentrations remain low as a result of secondary mineral formation.

The stable carbon isotope ratios for acetate (Fig. 4b) enrich again as a result of the fractionation factor of 0.99 and all simulations show excellent agreement. Again, the increase in isotope ratio appears linear when plotted as a function of distance, and the more classic distillation type behavior would be clear if one chooses to replot $\delta^{13}\text{C}$ vs. $1/[\text{acetate}]$ as in the classic Rayleigh model. The corresponding inorganic carbon is here illustrated as speciated HCO_3^- rather than TIC, and again demonstrates a balance between influent inorganic carbon and the oxidation of

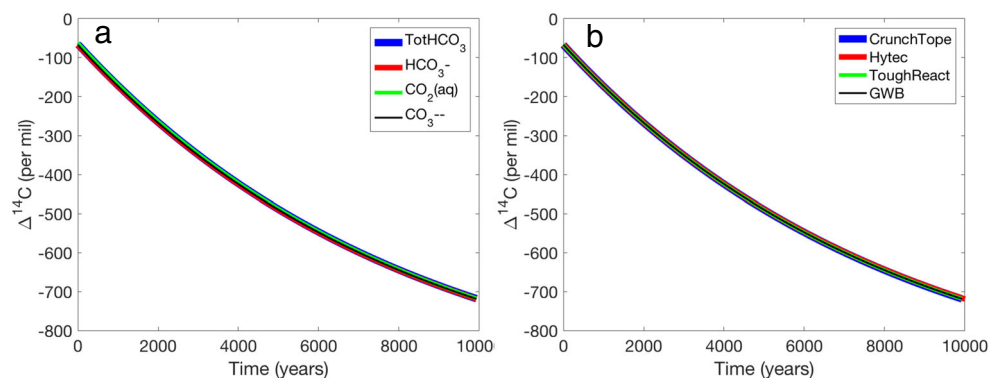


Fig. 2 Normalized $\Delta^{14}\text{C}$ values reported using Eqs. 2, 3, and 7 with embedded mass-dependent fractionation correction. **a** CrunchTope output for the total inorganic carbon (blue), speciated $\text{CO}_2(\text{aq})$ (green), HCO_3^- (red), and CO_3^{2-} (black) illustrating the radiocarbon decay curve

through time after appropriate stable isotope ratio correction. **b** Comparison between models using an arbitrary choice of species, illustrating CrunchTope (blue), Hytec (red), ToughReact (green), and GWB (black)

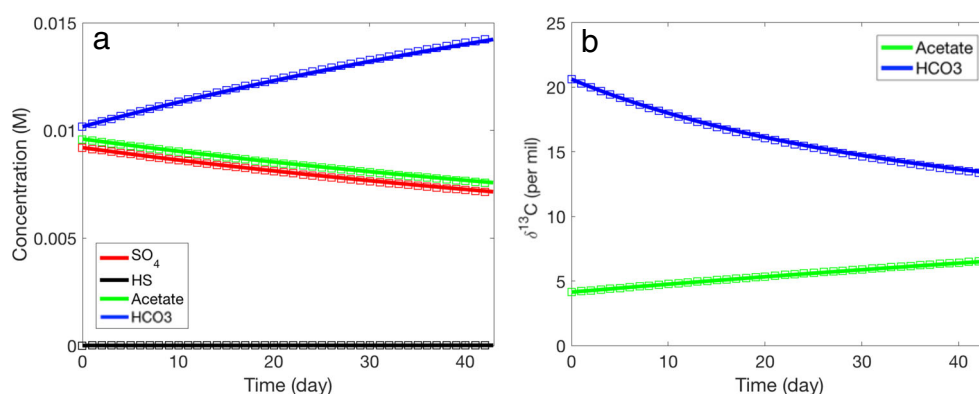


Fig. 3 A batch reaction including a kinetic redox transformation converting acetate (green) to inorganic carbon (blue) coupled to the reduction of sulfate (red) to sulfide (black). This simulation is run over 43 consecutive days and includes all equilibrium fractionations among

carbon species as well as a kinetic fractionation associated with acetate oxidation. Solid lines encompass the simulations of both CrunchTope and ToughReact. The hollow symbols overlaid on each line are the Hytec output. **a** Concentrations and **b** carbon isotope ratios

acetate as a function of flow and reaction rate. For illustrative purposes, a second simulation is included using CrunchTope in which the kinetic fractionation factor for acetate oxidation has been set to 1.0 (Fig. 4b). Under this condition, the acetate isotope ratio remains constant, but the speciated HCO_3^- stable isotope ratio still shifts over the length of the column as a result of the equilibrium fractionation associated with changes in pH along the flow path.

6 Summary

Carbon isotopes partition as a result of both mass-dependent fractionation pathways, and in the case of

^{14}C , through radioactive decay. Though ^{14}C is not immune to mass-dependent effects, the standard method of reporting this value removes such influences through correction with the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ value. Though common practice, this coupled behavior has never been systematically benchmarked in a reactive transport framework. More broadly, this benchmark is the first to provide a validated and sequential means of testing models for multiple isotopes in which the same isotope system is present across multiple coexisting species ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) with distinct partitioning. Both batch and flow-through examples indicate agreement across four widely used software platforms, and future model development for such multi-isotope applications may use this as a basis for validation.

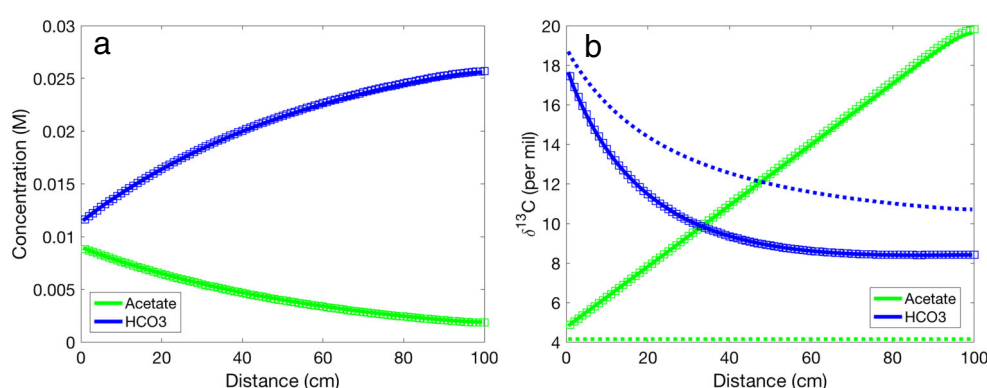


Fig. 4 A 1D flow field 100 cm in length plotted 43 days after the start of the simulation. At this period in time, all solutes have reached steady-state profiles across the domain. The reactions taking place are comparable to those introduced in part 3a and include all prior equilibrium fractionation among carbon species as well as a kinetic fractionation associated with acetate oxidation. Solid lines encompass the simulations of both

CrunchTope and ToughReact. The hollow symbols overlaid on each line are the Hytec output. **a** Concentrations and **b** carbon isotope ratios. For illustrative purposes, a second simulation is shown from CrunchTope output in **b** in which the kinetic fractionation factor for carbon isotopes during oxidation has been changed to 1.0 (dashed lines)

Acknowledgments The authors wish to thank the three anonymous reviewers for their comments, which greatly improved the manuscript.

Funding information This work was supported by the US Department of Energy, Subsurface Biogeochemical Research Award no. DE-SC0019198 to PI-Druhan.

References

- Arora, B., Engö, S.S., Spycher, N.F., & Steefel, C.I.: A reactive transport benchmark on heavy metal cycling in lake sediments. *Comput. Geosci.* **19**(3), 613–633 (2015)
- Arora, B., Davis, J.A., Spycher, N.F., Dong, W., & Wainwright, H.M.: Comparison of electrostatic and non-electrostatic models for U (VI) sorption on aquifer sediments. *Groundwater*. **56**(1), 73–86 (2018)
- Conrad, R., Klose, M., Yuan, Q., Lu, Y., Chidthaisong, A.: Stable carbon isotope fractionation, carbon flux partitioning and priming effects in anoxic soils during methanogenic degradation of straw and soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* **49**, 193–199 (2012)
- Criss, R.E.: Principles of stable isotope distribution. Oxford University Press, New York (1999)
- Dale, A.W., Bruchert, V., Alperin, M., Regnier, P.: An integrated sulfur isotope model for Namibian shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **73**, 1924–1944 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.015>
- Druhan, J.L., Maher, K.: A model linking stable isotope fractionation to water flux and transit times in heterogeneous porous media. *Procedia Earth Planet. Sci.* **10**, 179–188 (2014)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Molins, S., Williams, K.H., Conrad, M.E., DePaolo, D.J.: Timing the onset of sulfate reduction over multiple subsurface acetate amendments by measurement and modeling of sulfur isotope fractionation. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 8895–8902 (2012). <https://doi.org/10.1021/es302016p>
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Williams, K.H., DePaolo, D.J.: Calcium isotope fractionation in groundwater: molecular scale processes influencing field scale behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **119**, 93–116 (2013)
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Conrad, M.E., DePaolo, D.J.: A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport: I. A comprehensive model of sulfur cycling and delta S-34 fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **124**, 366–393 (2014a). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.08.037>
- Druhan, J.L., Bill, M., Lim, H., Wu, C., Conrad, M.E., Williams, K.H., DePaolo, D.J., Brodie, E.L.: A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport: II. Carbon mass balance, microbial community structure and predation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **124**, 394–409 (2014b)
- Eckert, D., Rolle, M., Cirpka, O.A.: Numerical simulation of isotope fractionation in steady-state bioreactive transport controlled by transverse mixing. *J. Contam. Hydrol.* **140**, 95–106 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.08.010>
- Fey, A., Claus, P., Conrad, R.: Temporal change of ^{13}C -isotope signatures and methanogenic pathways in rice field soil incubated anoxically at different temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **68**(2), 293–306 (2004)
- Gibson, B.D., Amos, R.T., Blowes, D.W.: S-34/S-32 Fractionation during sulfate reduction in groundwater treatment systems: reactive transport modeling. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2863–2870 (2011). <https://doi.org/10.1021/es1038276>
- Hubbard, C.G., Cheng, Y., Engelbrekston, A., Druhan, J.L., Li, L., Ajo-Franklin, J.B., Conrad, M.E.: Isotopic insights into microbial sulfur cycling in oil reservoirs. *Front. Microbiol.* **5**, 480 (2014)
- Hunkeler, D., Van Breukelen, B.M., Elsner, M.: Modeling chlorine isotope trends during sequential transformation of chlorinated ethenes. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6750–6756 (2009). <https://doi.org/10.1021/es900579z>
- Jamieson-Hanes, J.H., Amos, R.T., Blowes, D.W.: Reactive transport modeling of chromium isotope fractionation during Cr(VI) reduction. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 13311–13316 (2012). <https://doi.org/10.1021/es3046235>
- Lapham, L., Proctor, L., Chanton, J.: Using respiration rates and stable carbon isotopes to monitor the biodegradation of oilmulsion by marine benthic bacterial. *Environ. Sci. Technol.* **33**(12), 2035–2039 (1999)
- Lee, M.K., Bethke, C.M.: A model of isotope fractionation in reacting geochemical systems. *Am. J. Sci.* **296**(9), (1996)
- Li, L., Maher, K., Navarre-Sitchler, A., Druhan, J.L., Meile, C., Lawrence, C., Moore, J., Perdrial, J., Sullivan, P., Thompson, A., Jin, L., Bolton, E.W., Brantley, S.L., Dietrich, W., Mayer, K.U., Steefel, C.I., Valocchi, A., Zachara, J., Kocar, B., McIntoch, J., Bao, C., Tutolo, B.M., Beisman, J., Kumar, M., Sonnenthal, E.: Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes. *Earth Sci. Rev.* **165**, 280–301 (2017)
- Maher, K., Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Viani, B.E.: The mineral dissolution rate conundrum: insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 337–363 (2006a). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.001>
- Maher, K., DePaolo, D.J., Christensen, J.N.: U-Sr isotopic speedometer: fluid flow and chemical weathering rates in aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 4417–4435 (2006b). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1559>
- Mook, W.G.: ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Neth. J. Sea Res.* **20**, 211–223 (1986)
- Rolle, M., Chiogna, G., Bauer, R., Griebler, C., Grathwohl, P.: Isotopic fractionation by transverse dispersion: flow-through microcosms and reactive transport modeling study. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6167–6173 (2010). <https://doi.org/10.1021/es101179f>
- Steefel, C.I., Druhan, J.L., Maher, K.: Relationships between transit time of water and the fluxes of weathered elements through the critical zone. *Procedia Earth Planet. Sci.* **10**, 16–22 (2014)
- Steefel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimunek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T.: Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* **19**(3), 445–478 (2015)
- Trumbore, S.: Radiocarbon and soil carbon dynamics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **37**, 47–66 (2009). <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124300>
- Van Breukelen, B.M., Rolle, M.: Transverse hydrodynamic dispersion effects on isotope signals in groundwater chlorinated solvents' plumes. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7700–7708 (2012). <https://doi.org/10.1021/es301058z>
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P.: Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.* **29**, 265–275 (2003)
- Wanner, C., Druhan, J.L., Amos, R.T., Alt-Epping, P., Steefel, C.I.: Benchmarking the simulation of Cr isotope fractionation. *Comput. Geosci.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9436-9>
- Werth, M., Kuzyakov, Y.: ^{13}C -fractionation at the root-microorganisms-soil interface: a review and outlook for partitioning studies. *Soil Biol. Biochem.* **42**, 1372–1384 (2010)

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

- B.5** Mattei, A., Goblet, P., Barbecot, F., Guillon, S., Coquet, Y., Wang, S. (2020) « Can Soil Hydraulic Parameters be Estimated from the Stable Isotope Composition of Pore Water from a Single Soil Profile ? », *Water*, 12(2) :393

Article

Can Soil Hydraulic Parameters be Estimated from the Stable Isotope Composition of Pore Water from a Single Soil Profile?

Alexandra Mattei ^{1,2,*} , Patrick Goblet ², Florent Barbecot ¹, Sophie Guillon ², Yves Coquet ³  and Shuaitao Wang ²

¹ GEOTOP, Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère—Université du Québec à Montréal, CP8888 succ Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3P8, Canada; barbecot.florent@uqam.ca

² MINES ParisTech, PSL University, Centre for geosciences and geoengineering, 35 rue Saint-Honoré, 77300 Fontainebleau, France; patrick.goblet@mines-paristech.fr (P.G.); sophie.guillon@mines-paristech.fr (S.G.); shuaitao.wang@mines-paristech.fr (S.W.)

³ Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, 78850 Thiverval-Grignon, France; yves.coquet@agroparistech.fr

* Correspondence: alexandra.mattei@mines-paristech.fr

Received: 4 October 2019; Accepted: 30 January 2020; Published: 1 February 2020



Abstract: Modeling water and solute transport in the vadose zone for groundwater resource management requires an accurate determination of soil hydraulic parameters. Estimating these parameters by inverse modeling using in situ observations is very common. However, little attention has been given to the potential of pore water isotope information to parameterize soil water transport models. By conducting a Morris and Sobol sensitivity analysis, we highlight the interest of combining water content and pore water isotope composition data in a multi-objective calibration approach to constrain soil hydraulic property parameterization. We then investigate the effect of the sampling frequency of the observed data used for model calibration on a synthetic case. When modeling is employed in order to estimate the annual groundwater recharge of a sandy aquifer, it is possible to calibrate the model without continuous monitoring data, using only water content and pore water isotopic composition profiles from a single sampling time. However, even if not continuous, multi-temporal data improve model calibration, especially pore water isotope data. The proposed calibration method was validated with field data. For groundwater recharge estimate studies, these results imply a significant reduction in the time and effort required, by avoiding long-term monitoring, since only one sampling campaign is needed to extract soil samples.

Keywords: $\delta^2\text{H}$; inverse modeling; vadose zone; sensitivity analysis; soil hydraulic parameters estimation; groundwater recharge

1. Introduction

Understanding water and solute movement in the vadose zone is fundamental to many environmental and natural resource issues. This includes the protection of groundwater, which is the main source of drinking water in many regions of the world [1–3], in terms of both quantity and quality. Numerical physically-based models are widely used to explore and predict water flow and solute transport in the vadose zone. The governing flow and transport equations are well-established, and a large number of analytical or numerical solutions have been published over the last four decades [4]. However, a number of numerical and conceptual difficulties remain to be solved, especially for field-scale processes subject to natural boundary conditions. This is typically the case for the estimation of soil hydraulic parameters, because of the pronounced spatial heterogeneity of the vadose zone [5].

Some of these parameters can be measured directly for soil samples in the laboratory. However, measured laboratory-scale properties have little relevance to describing field-scale water flow and transport processes under natural conditions [6,7]. This is due to spatial variability at the field scale which is not captured by limited sampling volumes, and to specific boundary conditions in the laboratory that differ from real-world conditions [8–10]. The inverse modeling approach is an established method that fits model simulations to observed data and results in effective parametrization, which lumps the subscale heterogeneity of the system and describes its behavior at the targeted scale [11]. A key question regarding the inverse modeling approach is whether the measurements are accurate enough and contain enough information to estimate the effective soil hydraulic parameters with the required accuracy.

The majority of field-scale inverse modeling studies have only used information on the water content (e.g., [12,13]). However, in situ observations of water content do not necessarily provide sufficient information to accurately parameterize field-scale soil hydraulic properties [14]. Combining different types of observed variables to calibrate water flow and transport models (e.g., water content and matric potential [15]; bromide concentration and water content [16]; water content and oxygen isotope composition [17]; water content and hydrogen isotope composition [18]; and water content, oxygen isotope composition, and matric potential [10]) has been found to improve parameterization.

In particular, water stable isotope (deuterium (^2H) and oxygen-18 (^{18}O)) profiles have been shown to provide valuable insights into hydrological processes in the vadose zone since several hydrological processes, such as infiltration [19], evaporation [20], and root water uptake [21], control the shape of the pore water-stable isotope profiles. The fact that stable isotopes are part of the water molecule, and are therefore extracted (without fractionation [22]) via root water uptake, is particularly helpful for constraining transpiration, which would not be possible with an artificial tracer. [18] demonstrated that water-stable isotope profiles, in combination with soil moisture time series, allow soil models to be calibrated and time-varying site-specific transit time distributions in the vadose zone to be derived.

To date, water content and pore water isotope composition profiles from a single sampling time have not been rigorously tested for their potential to calibrate soil hydraulic properties in the vadose zone in a humid climate. If possible, such an approach would reduce the time and effort required for long-term soil water content measurements, since only one sampling campaign would be necessary to obtain the soil samples required. The main objective of this study is to determine whether the inclusion of pore water isotope data allows a realistic parameterization of soil water transport models without the need for continuous monitoring data.

The METIS code [23], a vadose zone unsaturated/saturated transport model including isotope transport and isotopic fractionation due to evaporation, was used in this study to simulate soil water content and $\delta^2\text{H}$ isotope data. A sensitivity analysis based on the methods of Morris [24] and Sobol [25] was performed to understand the interactions between soil hydraulic parameters and their impacts on modeled water content and isotope profiles and groundwater recharge calculation, and to highlight the interest of combining different observation types in model calibration. A synthetic case permitted insight into and a discussion of the performances of the calibration methods proposed here, compared with a calibration carried out using continuous monitoring data. Finally, the proposed calibration method was tested on field data. Using soil moisture and isotope profiles from a unique field campaign in a multi-objective approach to optimize model parameterization, a best set of soil hydraulic parameters was determined for two sites in southern Quebec, Canada. The accuracy of the parameterization for each site was assessed based on its ability to reproduce soil moisture and isotope profiles measured during a second campaign, one year later.

2. Materials and Methods

2.1. Site Description and Data Availability

The two sampling sites (SLA and SLB) were located in the Saint-Lawrence Lowlands, 60 km southwest of Montreal, in the Vaudreuil-Soulanges area (eastern Quebec, Canada). The study area has a humid climate with short, hot, and humid summers; cold and snowy winters; and rainy springs and autumns. The average annual precipitation in this area is 960 mm [26], with the average monthly temperature ranging from -11 to 23 °C [26]. The sites were located in a flat area in the southern part of Saint-Lazare ($45^{\circ}23'5.388''$ N/ $74^{\circ}11'50.316''$ W), in the medium sands of the Saint-Lazare glacio-fluvial complex, which is a locally unconfined aquifer. The site SLA is located in grasslands 55 m from the site SLB, which is located in a pine forest. Further site characteristics are presented in Table 1.

At both sites, the unsaturated zone was sampled on 23 November 2017 and 9 November 2018. Approximately 800 g of soil samples was taken with a spatula, with a spacing of 5 cm between the soil surface to a 30 cm depth, and then 10 cm down to a 200 cm depth. Soil samples were stored in air-tight glass jars until water-stable isotope measurements were performed by laser spectrometry (TIWA-DLP-EP) at GEOTOP-UQAM using the direct vapor equilibration method [27]. The gravimetric water content and solid phase density were measured in the laboratory for the bulk samples.

Daily weather data (minimum and maximum temperature, precipitation, and relative humidity) with a 32 km grid spacing were obtained from the North American Regional Reanalysis (NARR) [28]. Monthly precipitation isotope composition values were measured at Mont-Saint Bruno (75 km from the study site) from January 2015 to November 2018.

A piezometer was installed in 2015 between the SLA and SLB sites. During the studied period (1 January 2016 to 31 December 2018), the water table level fluctuated between a 6.5 m and 4.5 m depth.

Table 1. Characteristics of the two study sites.

		SLA	SLB
Location		$45^{\circ}23'5.388''$	$45^{\circ}23'5.390''$
		N/ $74^{\circ}11'50.316''$ W	N/ $74^{\circ}11'50.320''$ W
Elevation (m)		104	104
Geology		Cambrian formation	Cambrian formation
Soil depth (cm)	Horizon 1	0–20	0–30
	Horizon 2	20–200	30–200
Soil texture *	Horizon 1	Medium sand	Medium sand
	Horizon 2	Medium sand	Medium sand
Organic matter (%) **	Horizon 1	3	6
	Horizon 2	0	<1
Soil particle density (g cm⁻³)	Horizon 1	2.1	1.2
	Horizon 2	2.4	2.4
Land use		Grassland	Pine forest
Maximum rooting depth (cm)		10	20

* Texture classification system of Folk and Ward (1957) [29]. ** Large uncertainty exists.

2.2. Model Description

2.2.1. Water Flow

Transient water flow within the unsaturated soil profile was simulated by numerically solving the Richards equation using the finite-element code, METIS (1D), developed by the Geosciences Department of MINES ParisTech [23]:

$$\text{div}(K_s K_r \text{grad } H) = (F C(h)) \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (1)$$

where K_s is the saturated hydraulic conductivity ($L\ T^{-1}$); K_r is the relative hydraulic conductivity (-); H is the hydraulic head (L); F is the porosity ($L^3\ L^{-3}$); and $C(h)$ is the specific retention capacity specified by S , the saturation ratio ($L^3\ L^{-3}$), and h , the matric head (L):

$$C(h) = \frac{\partial S}{\partial h} \quad (2)$$

The behavior of the unsaturated medium depends on two essential characteristics of the material: the relative permeability curve and the suction curve. These relationships are determined by the residual and maximal saturation ratio ($S_{\min}$ ($L^3\ L^{-3}$) and $S_{\max}$ ($L^3\ L^{-3}$), respectively); three empirical parameters defining the shape of the retention curves: α (L^{-1}), n (-), and m (-) (with $m = 1 - 1/n$); and K_s , the saturated hydraulic conductivity ($L\ T^{-1}$), following the Mualem–van Genuchten (MvG) model [30,31]:

$$K_r(h) = \sqrt{\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}} \left[1 - \left(1 - \left(\sqrt{\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)^2 \right]^n, \quad (3)$$

$$\frac{S(h) - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}} = \frac{1}{[1 + (\alpha|h|)^n]^m}. \quad (4)$$

In order to account for root water uptake, a sink term was defined according to [32]. The required matric potential that describes the minimal pressure head for the root water uptake should be calculated using the Kelvin equation [33]. However, for sandy soil or gravel, due to numerical constraints, one needs to use high values. Here, the matric potential was set to -1000 cm. Root water uptake was parameterized by the site-specific rooting depth (Table 1) and a uniform root distribution.

Potential evapotranspiration (PET) was estimated using the Hargreaves and Samani formula [34] as a function of extraterrestrial radiation and daily maximum and minimum air temperature. As evaporation changes the isotopic composition of the pore water remaining in the soil by fractionation, whereas transpiration does not [22], potential evaporation and potential transpiration must be considered separately in the model. PET is therefore split into potential evaporation and potential transpiration according to Beer's law [35], which is a function of the leaf area index (LAI) and the canopy radiation extinction factor (set to 0.463, as per [36]).

Snow is typical during the winter season in the study area. Snow cover was modeled using the two-parameter semi-distributed Snow Accounting Routine model, CEMANEIGE [37]. Precipitation during periods with temperatures of less than $0\ ^\circ\text{C}$ was assumed to take the form of snow, and did not immediately infiltrate the soil. Snow melt was then simulated by assuming it to be proportional to the air temperature above $0\ ^\circ\text{C}$, using a degree-day snow melting constant of $0.5\ \text{mm day}^{-1}\ ^\circ\text{C}^{-1}$ and a cold content factor of 0.1. Groundwater recharge was calculated as downward water flux ($L\ T^{-1}$) at the bottom of the profile.

2.2.2. $\delta^2\text{H}$ Transport

In the METIS code, ^2H transport in soil is calculated according to the widely used advection–dispersion model, with dispersivity (λ (L)) as the only parameter [38]. The absolute value of δ (in parts per thousand Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)) is used to represent the isotopic concentration. Isotopic enrichment due to fractionation processes during evaporation was included in the model based on the formulation introduced by Gonfiantini (1986) [39] for isotope mass balance, as follows:

$$\delta_s = \delta^* + (\delta_p - \delta^*)(1 - f)^m, \quad (5)$$

where δ_s is the isotopic signal of the soil water in the upper centimeter, f is the fraction of evaporated water, δ_p is the isotopic signal of the water at the previous time step, δ^* is the limiting isotopic enrichment factor, and m is the enrichment slope, as described below. For more details, see [40].

δ^* is a function of air humidity, a ; the isotopic composition of ambient air, δ_A ; and a total enrichment factor, ε [41]:

$$\delta^* = \frac{a \times \delta_A + \varepsilon}{a - \frac{\varepsilon}{100}}. \quad (6)$$

δ_A is calculated based on the stable isotopic signal of precipitation, δ_{rain} , and the isotope fractionation factor, ε^+ , according to [42]

$$\delta_A = \frac{\delta_{\text{rain}} + \varepsilon^+}{\alpha^+}, \quad (7)$$

with α^+ being the equilibrium isotope fractionation factor defined by Horita and Wesolowski (1994) [43].

The temperature-dependent equilibrium isotope fractionation factor, ε^+ , is defined as

$$\varepsilon^+ = (\alpha^+ - 1) \times 1000. \quad (8)$$

The total fractionation factor, ε , is equal to the sum of the equilibrium isotope fractionation factor, ε^+ , determined above (Equation (8)), and the kinetic isotope fractionation factor, ε_K , defined by Gat (1995) [44]:

$$\varepsilon_K = (1 - a) \times C_K, \quad (9)$$

where C_K is the kinetic fractionation constant equal to 12.5‰ for $\delta^2\text{H}$.

The enrichment slope m is given by

$$m = \frac{a - \frac{\varepsilon}{1000}}{1 - a + \frac{\varepsilon_K}{1000}}. \quad (10)$$

2.2.3. Initial and Boundary Conditions

For all study sites, the depth of the soil profiles was set to 600 cm and discretized into 601 nodes. The profiles were divided into two different horizons (horizon 1 and horizon 2) according to the field observations (Table 1).

The results of steady-state simulations of water content and a constant pore water isotope composition, representing the weighted average concentration in precipitation (−85‰ for $\delta^2\text{H}$, Figure S1, in the supplementary material), were used as site-specific initial conditions. The modeled period extended from 1 January 2016 to 31 December 2018. The effect of the initial conditions on the calibration can be neglected, as a spin-up period of almost 2 years (1 January 2016 to 23 November 2017) was simulated prior to calibration.

The upper boundary condition was defined by variable atmospheric conditions that govern the loss of water and deuterium by evaporation, and the input of water due to infiltration and the accompanying flux concentrations of deuterium. The bottom boundary condition was set to zero-potential to represent the average water table level observed in the field.

2.3. Sensitivity Analyses

Environmental optimization studies are often affected by the equifinality problem [45], whereby multiple sets of parameters can produce similar results. This problem is exacerbated with large numbers of parameters and when only limited information about their interactions and their effects on the output is available. In the METIS code, six parameters have to be optimized for each horizon of the soil profiles to simulate water flow in the unsaturated zone: S_{min} , S_{max} , α , n , and K_s , describing the water retention and hydraulic conductivity characteristics in accordance with the MvG model and F soil porosity. The dispersivity, λ , also has to be optimized to simulate $\delta^2\text{H}$ value dispersion in soil. The same dispersivity value was assumed for both horizons [38].

Water and $\delta^2\text{H}$ transport equations are known to be highly non-linear; however, little attention has been given to quantifying the influence of each parameter, individually and through interaction, on groundwater recharge estimates. To fill this gap, sensitivity analyses were performed in order to identify the most influential soil hydraulic parameters and their interactions, and to determine how these parameters affect groundwater recharge estimation. Additionally, in order to demonstrate if information contained in the isotope and water content profiles from a single sampling time are complementary in their abilities to optimize soil hydraulic parameters by inverse modeling, sensitivity analyses were performed to understand how soil hydraulic parameters affect the modeled water content and isotope profiles at a specific time.

Sensitivity analyses presented below were performed for a synthetic case. Simulated recharge, water content, and isotope profiles were obtained using the boundary conditions described above (Section 2.2.3) and the soil hydraulic parameters presented in Table 2, for a period of 3 years (1 January 2016 to 31 December 2018).

Table 2. Comparison of soil hydraulic parameters obtained using different types of data in the optimization procedure. The set of reference parameters is the “synthetic case”. To calibrate the model, the other cases rely on one water content profile at a single time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a same single time (case 2); monthly monitoring of the water content and pore water isotope composition at a 15 cm depth, plus one water content and one pore water isotope composition profile at a single time (case 3); and daily water content monitoring at 10, 20, 50, and 100 cm depths, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 4).

		n (-)	α (m^{-1})	K_s (m s^{-1})	F (-)	$S_{\min}$ (-)	$S_{\max}$ (-)	λ (m)
Synthetic case	Horizon 1	2.00	5.00	1.00×10^{-3}	0.40	0.02	0.60	0.01
	Horizon 2	3.00	10.00	1.00×10^{-4}	0.35	0.05	0.55	0.01
Case 1	Horizon 1	1.78	4.97	2.33×10^{-3}	0.32	0.12	0.54	0.01
	Horizon 2	2.37	21.36	8.63×10^{-3}	0.23	0.09	0.29	0.01
Case 2	Horizon 1	1.31	8.91	2.94×10^{-3}	0.37	0.05	0.51	0.01
	Horizon 2	2.12	27.48	7.61×10^{-3}	0.37	0.08	0.60	0.01
Case 3	Horizon 1	1.46	10.49	2.69×10^{-4}	0.39	0.01	0.50	0.01
	Horizon 2	2.37	23.80	1.25×10^{-4}	0.20	0.04	0.54	0.01
Case 4	Horizon 1	1.46	10.49	2.69×10^{-4}	0.39	0.01	0.50	0.01
	Horizon 2	2.37	23.80	1.25×10^{-4}	0.20	0.04	0.54	0.01

2.3.1. The Morris Method

In this study, the modified version of the Morris method proposed by [24] was used to investigate input soil hydraulic parameters to which groundwater recharge is most sensitive. The Morris method performs “One-At-a-Time” (OAT) analyses, whereby each parameter is varied one after another and the relative variation in model output (referred to as the Elementary Effect, E) is measured. Each parameter, X , is randomly selected in the input space, and the variation direction is also random. The repetition (r times) of OAT analyses allows the full input parameter space to be scanned. Along each trajectory, the so-called elementary effect of parameter X_j for the i -th repetition is defined as

$$E_j^i = \frac{Y(X + \Delta e_j) - Y(X)}{\Delta}, \quad (11)$$

where Y is the model output with parameter set X , Δ is a value chosen in the range of $\{1/(p-1), \dots, 1-1/(p-1)\}$ by the user, p is the number of discretization levels, and e_j is a vector of the canonical basis. [24] recommends that Δ equals $p/2(p-1)$. For any X_j selected in the input space, $X + \Delta e_j$ is always in the input space.

To assess the sensitivity of the input factors, two indices, σ and μ^* , are computed as follows:

$$\mu_j^* = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r |E_j^i|, \quad (12)$$

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \left(E_j^i - \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r E_j^i \right)^2}. \quad (13)$$

μ_j^* estimates the overall impact of the parameter X_j on the model output, and σ_j measures the non-linear and/or interaction effects with other parameters.

2.3.2. The Sobol Method

A modified version of the Sobol sensitivity analysis [46] was performed for the most influent input soil hydraulic parameters identified by the Morris method in order to quantify the amount of variance that each parameter contributes to the unconditional variance of the model output. These amounts are represented by Sobol's sensitivity indices (SIs). The SIs give quantitative information on the variance associated with a single parameter or related to interactions of multiple parameters. For a more complete explanation of the Sobol method, please refer to Sobol (2001) [25]. Sobol's sensitivity indices are expressed as follows:

$$\text{First-order indices : } S_{1,i} = \frac{V_i}{V}, \quad (14)$$

$$\text{Second-order indices : } S_{ij} = \frac{V_{ij}}{V}, \quad (15)$$

$$\text{Total indices : } S_{Ti} = S_{1,i} + \sum_{j \neq i} S_{ij}, \quad (16)$$

where V_i is the variance associated with the i th parameter and V is the total variance.

The first order index, $S_{1,j}$, represents the individual variance contribution of the parameter X_i to the total unconditional variance, also referred to as the "main effect". The second order index, S_{ij} , explains the interaction effect between parameters X_i and X_j . The overall impact of parameter X_i , including the main effect and all its interactions with other parameters, is given by the total index S_{Ti} . If the sum of all first-order indices is less than 1, the model is non-additive.

Sobol sensitivity analysis was performed for groundwater recharge, which is ultimately the targeted output variable, as well as for soil water content and pore water isotope profiles simulated at a single sampling time, in order to investigate the benefit of combining soil water content and tracer data in the optimization procedure.

2.3.3. Implementation of the Sensitivity Analyses

The Python programming language and the Sensitivity Analysis Library (SALib) [47] in particular were used to conduct the sensitivity analyses. Sensitivity indices are calculated for scalar outputs obtained from objective functions. Here, the modified Kling–Gupta efficiency (KGE) index, as defined by [48], was used as the objective function (Equation (17)). This dimensionless index compares simulated and observed data with regards to their correlation (r), the ratio of their mean values (bias ratio, β), and the ratio of their coefficient of variation (variability ratio, γ) as follows:

$$\text{KGE} = 1 - [(1 - r)^2 + (1 - \beta)^2 + (1 - \gamma)^2]^{0.5}. \quad (17)$$

Values of the objective function are stored in a one-dimensional array for the subsequent computation of the sensitivity indices. If the METIS code needs to reduce the computation step to less than one second, it is considered to be non-convergent; the script then terminates the simulation and attributes a large negative value to the objective function (−100). The same negative value is attributed

when the duration of the modeled groundwater recharge is shorter than one year, which indicates that the run was unsuccessful.

2.4. Model Calibration

2.4.1. Data Types

This study focuses on the type of data used for model calibration and the implications when using the model to predict groundwater recharge. Four data types have been tested here using different approaches:

- The **one-profile approach** uses a single depth profile of the water content at a single sampling time (case 1) or one depth profile of both the water content and pore water isotope composition at a given time (case 2) to calibrate the soil hydraulic parameters. This approach does not require continuous monitoring data as it is only based on profiles at a given sampling time. Such a method facilitates model calibration by avoiding the time, cost, and effort associated with long-term soil water content measurements, since only one sampling campaign is needed to obtain the soil samples;
- The **monthly approach** (case 3) uses the monthly water content and pore water isotope composition at a 15 cm depth, plus one depth profile of both the water content and pore water isotope composition at a given time (as in case 2), to calibrate the soil hydraulic parameters;
- The **daily approach** (case 4) uses daily monitoring of the water content at four different depths (10, 20, 50, and 100 cm), and one depth profile of both the water content and pore water isotope composition at a single time to calibrate the soil hydraulic parameters. [18] used this approach.

As neither monthly water content or pore water isotope composition monitoring data from a 15 cm depth nor daily water content monitoring data from 10, 20, 50, and 100 cm depths were available for our study sites, we used the synthetic case to discuss the performances of the optimization procedures. Simulated water content and isotope profiles were obtained using the boundary conditions described above (Section 2.2.3) and the soil hydraulic parameters presented in Table 2, for a period of 3 years (1 January 2016 to 31 December 2108). These simulated data were subsampled with a spacing of 5 cm between the soil surface to a 30 cm depth, and then 10 cm down to a 200 cm depth. These subsampled data were used in place of observed data. The realism of the parameterization obtained with the different calibration approaches was assessed based on their abilities to reproduce observed groundwater recharge, both in terms of quantity and dynamics.

2.4.2. Multi-Objective Optimization Procedure

An optimization procedure was developed to calibrate soil hydraulic parameters of a two-layer model (i.e., α_1 , n_1 , $S_{\min 1}$, $S_{\max 1}$, K_{s1} , F_1 , α_2 , n_2 , $S_{\min 2}$, $S_{\max 2}$, K_{s2} , F_2 , and λ) based on the difference between the measured and simulated soil moisture and pore water isotope composition. The Latin Hypercube Sampling (LHS) method [49] was used to sample soil hydraulic parameters in the 13-dimension parameter space. The range (min, max) for each parameter was chosen according to expert knowledge [21] and 5000 values were randomly chosen from within this range (Table 2). The LHS method ensures that parameter ranges are equally sampled and fully explored. Each computation is initiated with a different set of soil hydraulic parameters, and soil moisture and pore water isotope data are computed with these different parameter combinations. For each simulation, three KGE were calculated: soil moisture (KGE_θ), isotope data (KGE_c), and the average of both (KGE_{tot}). Sequential and simultaneous multi-objective approaches have already been tested elsewhere [10,18] and the simultaneous multi-objective approach was shown to be a time-efficient calibration procedure, resulting in a good representation of water flow and isotope transport. The set of soil hydraulic parameters leading to the best KGE_{tot} was retained.

3. Results and Discussion

3.1. Sensitivity Analyses

Morris sensitivity analysis method results produced for groundwater recharge (obtained from the synthetic case) are reported in Figure 1. To interpret the results by simultaneously taking into account both sensitivity measures, we used representation in the (μ^* - σ) plane, which allows soil hydraulic parameters to be classified into three types: parameters having negligible effects, with small μ^* and σ ; parameters having non-linear effects and/or interactions with other parameters, with large μ^* and σ ; and parameters having linear and additive effects, with large μ^* and small σ . Parameters α_1 and n_1 present particularly strong non-linear effects and/or interactions with other parameters. All factors with a high μ^* value also have a high σ value, indicating that none of the parameters have a purely linear effect. λ is the only parameter exhibiting small μ^* and σ values, meaning that it has a very limited effect on the output, and therefore can be fixed. Since all other soil hydraulic parameters exhibit significant μ^* and σ values, it was not possible to fix these and thereby reduce the dimensionality of the problem without affecting the quality of the simulation. Five parameters therefore had to be optimized for each horizon of the soil profiles. λ was set to 1 cm [38].

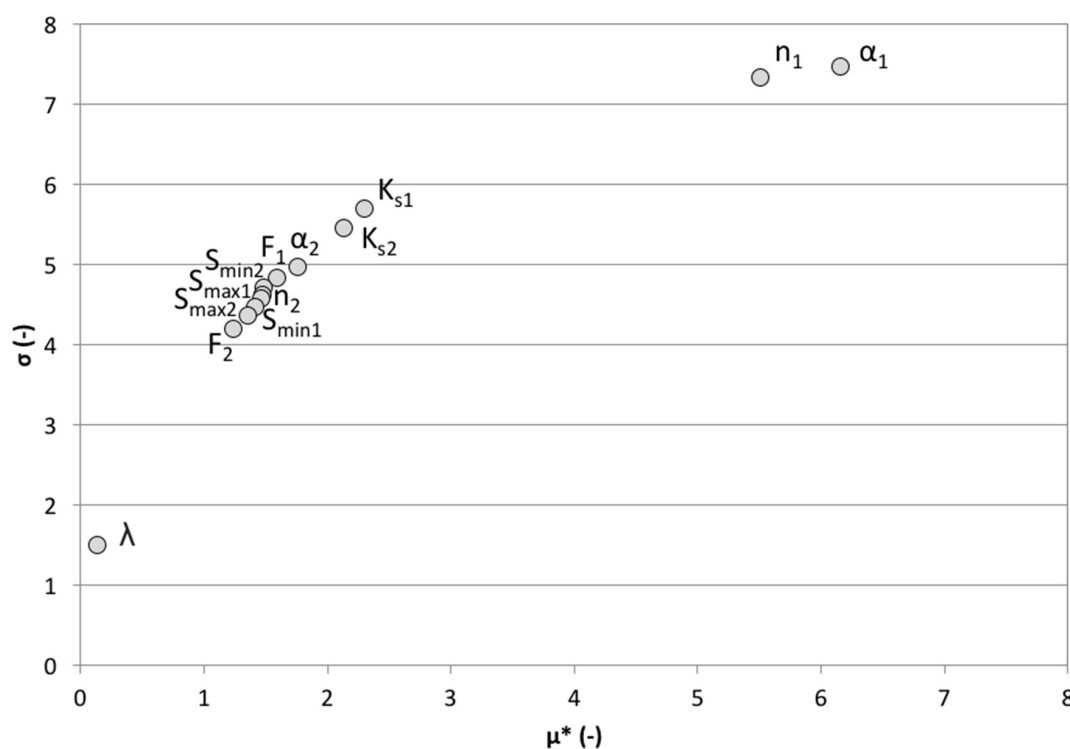


Figure 1. Results of the Morris method sensitivity analysis for output groundwater recharge.

Sobol's first-order index, S_1 , which represents the individual variance contribution of a given parameter to the total unconditional variance, and Sobol's total index, S_T , which represents the total impact of a given parameter, including its main effect and all its interaction effects with other parameters, were calculated for the groundwater recharge calculated in the synthetic case (Figure 2a). Only the retention curve shape parameters n_1 and α_1 exhibit a high S_1 value, and thus have a significant direct influence on groundwater recharge variance. All the other soil hydraulic parameters have a first-order index of less than 1%, which indicates that their main effect on the output variance is negligible. The sum of all first-order indices is less than one, which means that the model is non-additive. Only 62% of the variance is attributable to the first-order effects, with interactions between soil hydraulic parameters playing a fundamental role. Almost 86% of the variance in simulated groundwater recharge is caused

by n_1 , either by variation in the parameter itself (49%) or by its interactions with other parameters. The effect of the second most influential parameter, α_1 , represents only half of the n_1 effect (47%). It can be noted that all the other soil hydraulic parameters have a very low main effect, but a relatively high total effect. This indicates that they have a limited direct effect on the variance of the objective function, but an interaction effect with other parameters. All soil hydraulic parameters therefore influence the output variance either directly or through their interactions. No parameter other than dispersivity can be fixed without affecting the uncertainty of the output.

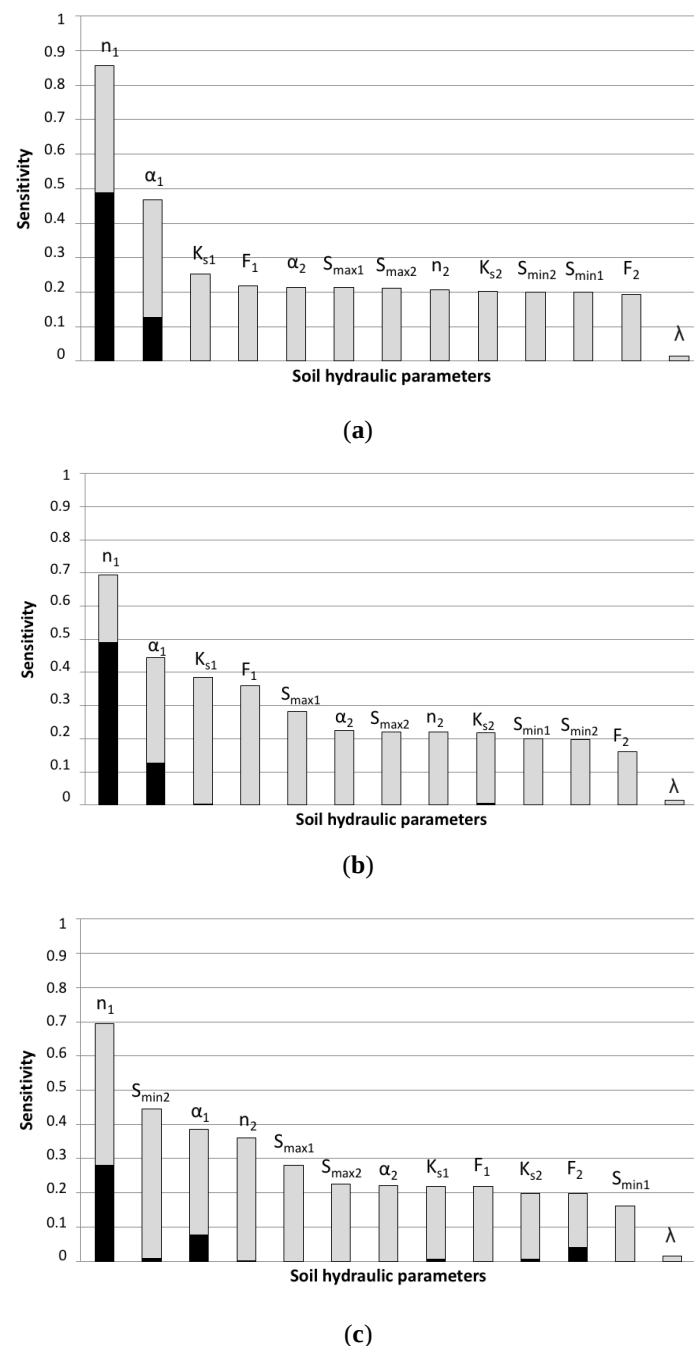


Figure 2. Results of the Sobol method sensitivity analysis for different model outputs: (a) groundwater recharge (1096 days of simulation); (b) water content profile after 1044 days of simulation*; and (c) pore water isotope profile after 1044 days of simulation*. S_1 is shown in black and S_T is shown in gray. Soil hydraulic parameters are ranked by decreasing influence. * 1044 days of simulation correspond to 9 November 2018. Results were checked to be independent of the chosen day.

The sensitivity analysis of the model reveals that the effect of horizon 1, the surface layer, strongly impacts the output. Within this layer, precipitation is partitioned into a vapor flux back into the atmosphere through evaporation. The accuracy of the upper boundary (e.g., precipitation and actual evaporation) and initial (e.g., water content and isotope content) conditions is therefore of great importance. However, these data are often not available or are associated with high uncertainties in outdoor experiments [50,51]. For example, various studies have shown that standard devices for precipitation measurement frequently underestimate the amount of rainfall [52,53], affecting the soil hydraulic property estimates [54]. [10] studied the impact of a less accurately defined upper boundary condition on simulated state variables (water content, matric potential, and $\delta^{18}\text{O}$) by comparing simulations that used daily precipitation measured with a rain gauge (tipping bucket method) with simulations in which precipitation was derived from lysimeter weights. The authors demonstrated that using less accurately defined boundary conditions clearly decreased the ability of the calibrated vadose zone model to simulate water content, matric potential, and drainage. Efforts are therefore needed to understand to what extent the collected records are consistent and representative of real field conditions.

Sobol's indices were calculated for one water content (Figure 2b) and pore water isotope composition (Figure 2c) depth profile collected at a single time (obtained from the synthetic case). The Sobol sensitivity analysis performed for the water content profile (Figure 2b) and groundwater recharge (Figure 2a) showed similar results in terms of the order of the most influential soil hydraulic parameters, and the main and total effects. Sobol's sensitivity analysis results for the isotope profile (Figure 2c) are significantly different. Even if n_1 remains the most influent parameter, $S_{\min 2}$, which plays a very minor role for the water content profile, is the second most influent parameter here. Inversely, Ks_1 , which was the third most influent parameter for the water content profile, has only a minor influence on the isotope profile. Information contained in the isotope and water content profiles is therefore complementary in its abilities to optimize soil hydraulic parameters.

3.2. Model Parametrization

The synthetic case was used in order to test four data types for model calibration: one water content profile at a single sampling time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a single sampling time (case 2); monthly water content and pore water isotope composition monitoring at a 15 cm depth, plus one depth profile of both the water content and pore water isotope composition at a single time (case 3); and daily water content monitoring at 10, 20, 50, and 100 cm depths, plus one depth profile of both the water content and pore water isotope composition at a given time (case 4). Table 2 presents the best set of soil hydraulic parameters obtained for each calibration procedure, depending on the type of data used. n_1 appears to be well-estimated, which is consistent with the Sobol sensitivity analysis results. However, if we compare each set of soil hydraulic parameters with those of the "synthetic case", we observe that no approach allows it to be accurately simulated, even if KGE_{tot} is superior to 0.9 in each case. This result is not surprising considering, on the one hand, the poor main effect of the parameters and their high interactions and, on the other hand, the relatively low number of sets of parameters tested (5000). Nonetheless, this highlights the existence of local minima and the difficulty of accurately calibrating soil models through a local inversion approach.

Cases 3 and 4 lead to the same best set of soil hydraulic parameters. Daily values of water content at different depths do not contain more information for the inversion procedure than one monthly measurement of the water content and pore water isotope composition in the first horizon.

It is difficult to determine which data type is most appropriate for groundwater recharge estimates when only looking at soil hydraulic parameter values. In Table 3, we compare the annual groundwater recharge values obtained through the different approaches for two simulation years (2017 and 2018) to the value obtained in the synthetic case. The use of pore water isotopic composition profile measurements for the calibration significantly improves the estimate accuracy. Comparing cases 1 and 2, the error for the annual value is reduced from 15% to 7% in 2017 and from 32% to 16% in 2018. The

use of temporal data for calibration also improves the accuracy of the groundwater recharge estimates, but less so; error is reduced from 16% to 9% in 2018 and is in the same range of values for 2017 (7%) based on cases 2 and 3, respectively. However, we can observe an overestimation of groundwater recharge for each case. If modeling is undertaken with the objective of estimating annual recharge values, using only water content profile and pore water isotopic composition profile data to calibrate the model leads to consistent results, even if the use of temporal data still remains the best approach.

Table 3. Comparison of groundwater recharge values obtained for two simulation years (2017 and 2018) using different types of data in the optimization procedure. The set of reference soil hydraulic parameters is the “synthetic case”. To calibrate the model, the other cases rely on one water content profile at a single time (case 1); one water content profile and one pore water isotope composition profile at a same single time (case 2); monthly water content and pore water isotope composition monitoring at a 15 cm depth, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 3); and daily water content monitoring at 10, 20, 50, and 100 cm depths, plus one water content and pore water isotope composition profile at a single time (case 4). Results are given in millimeters.

	Synthetic Case	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
2017	278	319	298	302	302
2018	152	201	177	166	166

We were also interested in the dynamics of groundwater recharge. As the annual time step is most relevant for groundwater recharge studies, we present annual cumulative curves in Figure 3. For each case, the annual groundwater recharge cumulative curve obtained is compared with the target curve (i.e., obtained with the set of soil hydraulic parameters from the synthetic case). The groundwater recharge dynamics are well-reproduced in all the tested cases ($KGE > 0.7$). The two groundwater recharge periods (spring and autumn) can be clearly identified. However, groundwater recharge always appears to be overestimated in autumn, especially in 2017. This might be caused by two important precipitation events (40 and 32 mm) occurring in October and only 21 days apart. The use of pore water isotopic composition profile measurements for the calibration significantly improves the accuracy of the simulated dynamics (from 0.90 to 0.97 in 2017 and from 0.71 to 0.83 in 2018 based on cases 1 and 2). The use of temporal data for calibration does not systematically improve the accuracy of groundwater recharge dynamics. If modeling is undertaken with the objective of estimating annual recharge values and identifying the seasonality of groundwater recharge, using only water content and pore water isotopic composition profile to calibrate the model is a reliable approach. Nonetheless, if daily groundwater recharge dynamics are needed for the study, the situation is different: only calibration methods including temporal data lead to reliable results. This highlights the need to select the data used for calibration based on the specific modeling objective.

In order to quantify the spread of groundwater recharge values around the optimal value (i.e., that obtained using the set of soil hydraulic parameters leading to the greatest KGE_{tot}), we also present groundwater recharge curves obtained with the five best sets of parameters (all KGE_{tot} are above 0.9) in Figure 3. The narrowest spread of groundwater recharge estimates is obtained for case 2, which means that the model response is constrained enough and strengthens the argument that this approach is suitable for calibrating soil models.

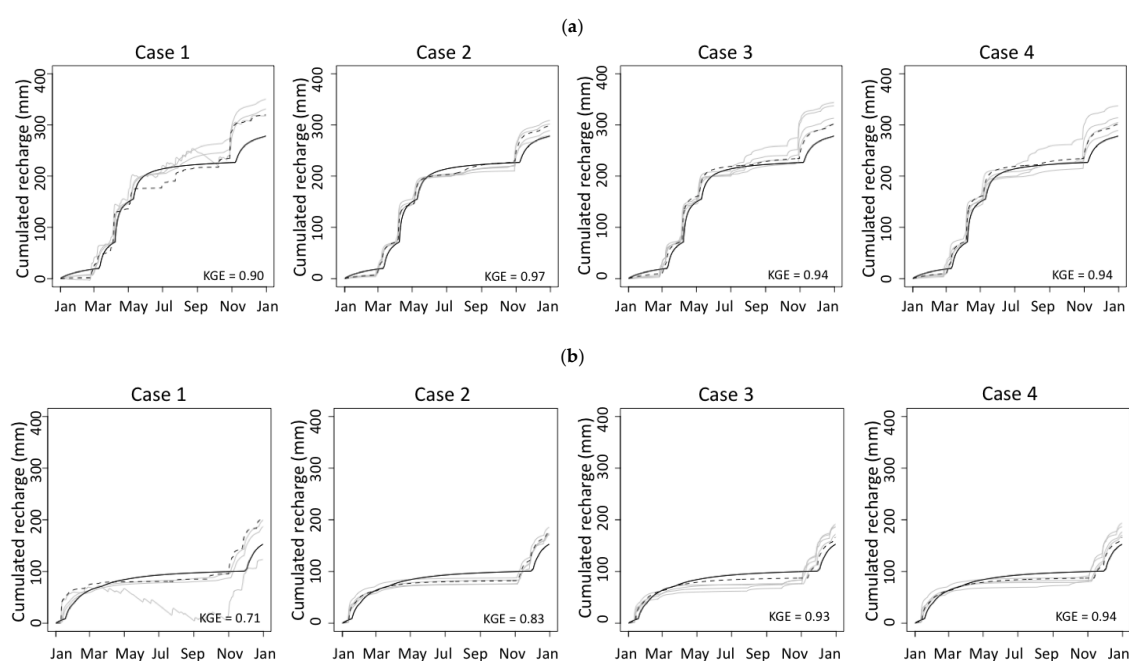


Figure 3. Annual cumulated groundwater recharge values for 2017 (a) and 2018 (b). Results of the synthetic case are presented as continuous black lines. The five best sets of parameter results are presented as gray lines. Kling–Gupta efficiency (KGE) is calculated for the synthetic case results and the best set of soil hydraulic parameter results (black dashed line).

3.3. Field Case Study

Under real conditions, using one water content and pore water isotope composition depth profile from a single time to calibrate the model was also found to be a reliable approach in this work. Water content profiles (KGE_{θ} from 0.56 to 0.77) and δ^2H profiles (KGE_c from 0.57 to 0.71) were satisfactorily reproduced (Figures 4 and 5). The KGE_{tot} values that were obtained for the validation model period (i.e., 2018) are of the same order of magnitude as those for the calibration period (i.e., 2017), for sites SLA and SLB. For SLA, if the first three measurements (which represent the first 15 cm below the surface level) are not considered, the KGE_{tot} increases from 0.57 to 0.75 in 2017 and from 0.69 to 0.83 in 2018, mainly due to KGE_c increasing. We suspect that the depleted values measured at 5 and 15 cm depths correspond to two small snowfall events (the first totally melted and the second partially melted on SLA), which occurred on 19 November and 16 November 2017, respectively, a few days before soil profile sampling. The monthly collection of precipitation isotope data does not allow the conditions in the top centimeters of the soil profile to be accurately reproduced. With an increasing infiltration depth, water gets mixed with the pore water previously present in the soil, leading to the following loss of its initial isotopic signal and the convergence toward a mean value, which explains the better results obtained at a greater depth. For SLB, we do not observe this increase in KGE_c . If we look more closely at the pore water isotope profile (Figure 5), the two snowfall events mentioned above are not evident; rather, measurements in the upper 15 cm are very close to the average precipitation composition in November ($\delta^2H = -75\text{‰}$). SLB is located in a pine forest. Interception by the trees, and the needles and biomass cover on the soil could explain these results, by their not allowing small precipitation events to directly infiltrate into the soil.

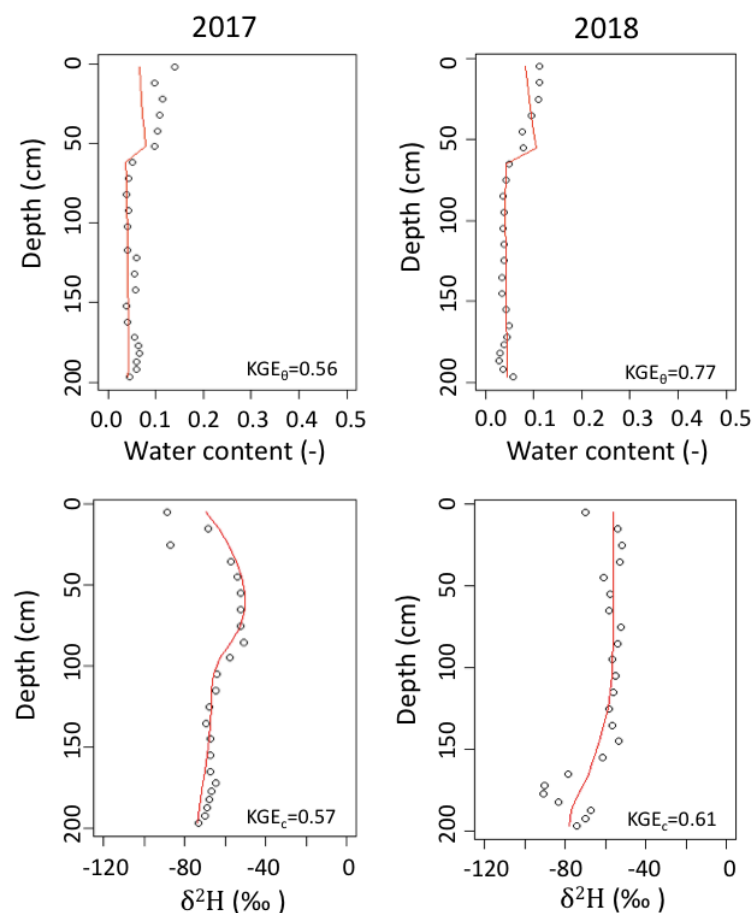


Figure 4. Observed (circles) and simulated (lines) water content (top) and δ^2H (bottom) soil profiles at site SLA, with the best parameter set.

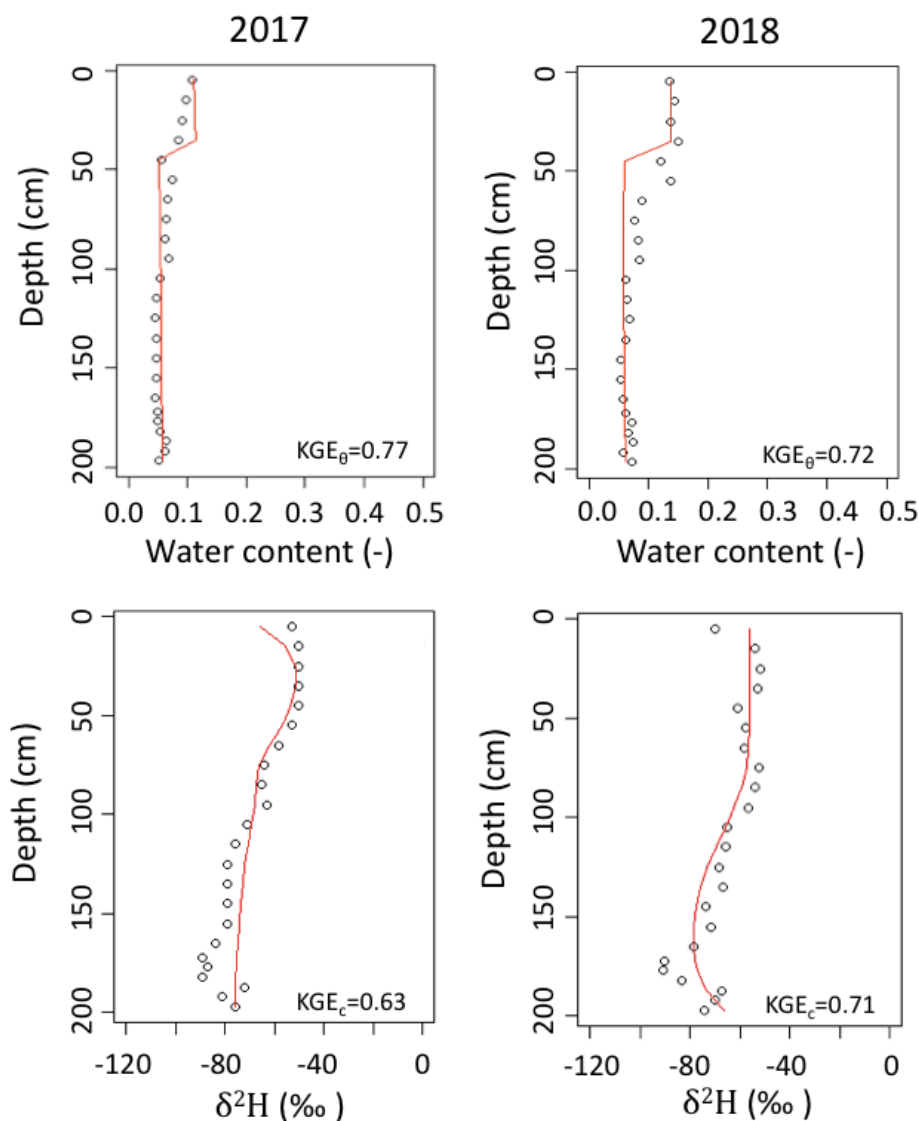


Figure 5. Observed (circles) and simulated (lines) water content (top) and $\delta^2\text{H}$ (bottom) soil profiles at site SLB with the best parameter set.

The soil hydraulic parameters obtained for sites SLA and SLB are different for the two horizons considered (Table 4), even if, for both sites, horizon 2 had no organic matter and the same granulometry. Vegetation affects the soil structure and its stability at different scales and through various direct and indirect mechanisms [55]. By penetrating the soil, roots form macropores which favor fluid transport. They also create failure zones, which contribute to fragmentation of the soil and the formation of aggregates, thus modifying soil hydraulic properties.

Table 4. Best set of soil hydraulic parameters obtained for sites SLA and SLB.

		n	α	K_s	F	$S_{\min}$	$S_{\max}$	λ
		(-)	(m^{-1})	(ms^{-1})	(-)	(-)	(-)	(m)
SLA	Horizon 1	1.87	11.32	5.46×10^{-3}	0.21	0.02	0.44	0.01
	Horizon 2	1.89	26.3	2.74×10^{-3}	0.36	0.02	0.24	0.01
SLB	Horizon 1	1.51	20.35	8.26×10^{-3}	0.28	0.04	0.54	0.01
	Horizon 2	2.16	10.61	9.49×10^{-3}	0.39	0.04	0.37	0.01

The mean annual groundwater recharge values obtained for sites SLA and SLB using the proposed method (Table 5), 345 mm and 357 mm, respectively, are consistent with previous studies [24]. As expected, recharge values and the repartition between evaporation and transpiration are different between the sites due to differences in vegetation. The role of evaporation is greater at site SLA, which is located in grassland, and the role of transpiration is greater at site SLB, which is located in a pine forest.

Table 5. Annual simulated groundwater recharge, evaporation, and transpiration values for sites SLA and SLB.

		Recharge (mm)	Evaporation (mm)	Transpiration (mm)
SLA	2017	429	307	117
	2018	261	220	75
SLB	2017	456	215	217
	2018	257	181	118

4. Conclusions

In this study, we investigated the possibility of calibrating a soil water transport model to estimate groundwater recharge using only one water content and pore water isotope composition depth profile from a single sampling time. By conducting sensitivity analyses, we highlighted the difficulties in accurately calibrating the soil model. Indeed, the interactions between soil hydraulic parameters play a fundamental role, and various combinations can lead to similar groundwater recharge simulations. Combining water content and tracer data in a multi-objective calibration approach helped to constrain soil hydraulic property determination, as the influence of soil hydraulic parameters for the two types of data was found to differ. The value of pore water isotope information for appropriate soil water transport model parameterization was demonstrated. For sandy soils, accurate calibration is possible without temporally-continuous monitoring data, using only water content and pore water isotopic composition profiles measured on a single date. However, even if not continuous, multi-temporal data improve model calibration, especially pore water isotope data. Indeed, monthly water content and pore water isotope composition monitoring in the first horizon provides as much information as daily water content monitoring in both horizons. We therefore encourage field monitoring methods to develop in this direction. More generally, it is important that the choice of data used for soil hydraulic parameter calibration be made in accordance with the objectives of the model.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4441/12/2/393/s1>, Figure S1: Measured $\delta^2\text{H}$ in precipitation at Mont Saint-Bruno, Quebec, Canada.

Author Contributions: Conceptualization, A.M., P.G., F.B., Y.C. and S.G.; data curation, F.B. and P.G.; methodology, A.M., P.G., F.B., S.W. and S.G.; investigation, A.M., F.B., P.G. and S.G.; resources, A.M., P.G. and S.W.; software, A.M., P.G. and S.W.; writing—original draft preparation, A.M.; supervision, P.G., Y.C., F.B. and S.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by an NSERC discovery grant to Florent Barbecot.

Acknowledgments: We thank V. Horoi for help with the field work and T. Romary for the interesting discussions. We also thank the four anonymous referees and the editors, Polona Vreča and Zoltan Kern, for their careful reading of the manuscript and their many insightful comments and suggestions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Aeschbach, W.; Gleeson, T. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nat. Geosci.* **2012**, *5*, 853–861. [CrossRef]

2. Taylor, R.; Scanlon, B.; Doell, P.; Rodell, M.; van Beek, R.; Wada, Y.; Longuevergne, L.; Leblanc, M.; Famiglietti, J.S.; Edmunds, M.; et al. Ground water and climate change. *Nat. Clim. Chang.* **2013**, *3*, 322–329. [[CrossRef](#)]
3. Famiglietti, J. The global groundwater crisis. *Nat. Clim. Chang.* **2014**, *4*, 945–948. [[CrossRef](#)]
4. Farthing, M.W.; Ogden, F. Numerical Solution of Richards' Equation: A Review of Advances and Challenges. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2017**, *81*, 1257–1269. [[CrossRef](#)]
5. Corwin, D.L.; Hopmans, J.; de Rooij, G.H. From Field- to Landscape-Scale Vadose Zone Processes: Scale Issues, Modeling, and Monitoring. *Vadose Zo. J.* **2006**, *5*, 129–139. [[CrossRef](#)]
6. Mermoud, A.; Xu, D. Comparative Analysis of Three Methods to Generate Soil Hydraulic Functions. *Soil Tillage Res.* **2006**, *87*, 89–100. [[CrossRef](#)]
7. Isch, A.; Montenach, D.; Hammel, F.; Ackerer, P.; Coquet, Y. A Comparative Study of Water and Bromide Transport in a Bare Loam Soil Using Lysimeters and Field Plots. *Water* **2019**, *11*, 1199. [[CrossRef](#)]
8. Ritter, A.; Hupet, F.; Muñoz-Carpena, R.; Lambot, S.; Vanclooster, M. Using inverse methods for estimating soil hydraulic properties from field data as an alternative to direct methods. *Agric. Water Manag.* **2003**, *59*, 77–96. [[CrossRef](#)]
9. Mertens, J.; Stenger, R.; Barkle, G.F. Multiobjective Inverse Modeling for Soil Parameter Estimation and Model Verification. *Vadose Zo. J.* **2006**, *5*, 917–933. [[CrossRef](#)]
10. Groh, J.; Stumpp, C.; Lücke, A.; Pütz, T.; Vanderborght, J.; Vereecken, H. Inverse Estimation of Soil Hydraulic and Transport Parameters of Layered Soils from Water Stable Isotope and Lysimeter Data. *Vadose Zo. J.* **2018**, *17*. [[CrossRef](#)]
11. Pachepsky, Y.; Smettem, K.; Vanderborght, J.; Herbst, M.; Vereecken, H.; Wösten, H. Reality and Fiction of Models and Data in Soil Hydrology. In *Unsaturated-zone Modeling: Progress, Challenges and Applications*; Feddes, R.A., de Rooij, G.H., van Dam, J.C., Eds.; Springer: New York, NY, USA, 2004; Volume 6, pp. 233–260.
12. Lu, X.; Jin, M.; van Genuchten, M.T.; Wang, B. Groundwater Recharge at Five Representative Sites in the Hebei Plain, China. *Groundwater* **2011**, *49*, 286–294. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Wang, T.; Franz, T.E.; Yue, W.; Szilagyi, J.; Zlotnik, V.A.; You, J.; Chen, X.; Shulski, M.D.; Young, A. Feasibility analysis of using inverse modeling for estimating natural groundwater recharge from a large-scale soil moisture monitoring network. *J. Hydrol.* **2016**, *533*, 250–265. [[CrossRef](#)]
14. Wohling, T.; Vrugt, J.A.; Barkle, G.F. Comparison of Three Multiobjective Optimization Algorithms for Inverse Modeling of Vadose Zone Hydraulic Properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2008**, *72*, 305–319. [[CrossRef](#)]
15. Groh, J.; Puhlmann, H.; Wilpert, K. Calibration of a soil-water balance model with a combined objective function for the optimization of the water retention curve. *Hydrol. Wasserbewirtschaft.* **2013**, *57*, 152–162.
16. Abbasi, F.; Simunek Jirka, J.; Feyen, J.; Shouse, P.J. Simultaneous Inverse Estimation of Soil Hydraulic and Solute Transport Parameters from Transient Field Experiments: Homogeneous Soil. *Am. Soc. Agric. Eng.* **2003**, *46*, 1085–1095. [[CrossRef](#)]
17. Stumpp, C.; Stichler, W.; Kandolf, M.; Šimunek, J. Effects of Land Cover and Fertilization Method on Water Flow and Solute Transport in Five Lysimeters: A Long-Term Study Using Stable Water Isotopes. *Vadose Zone J.* **2012**, *11*. [[CrossRef](#)]
18. Sprenger, M.; Volkmann, T.H.M.; Blume, T.; Weiler, M. Estimating flow and transport parameters in the unsaturated zone with pore water stable isotopes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2015**, *19*, 2617–2635. [[CrossRef](#)]
19. Koeniger, P.; Leibundgut, C.; Link, T.; Marshall, J.D. Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 31–40. [[CrossRef](#)]
20. Zimmermann, U.; Münnich, K.O.; Roether, W. Downward Movement of Soil Moisture Traced by Means of Hydrogen Isotopes. In *Isotopes in Hydrology*; IAEA, Isotopes in Hydrology: Vienna, Austria, 14–18 November 1966; International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 1967; pp. 567–585.
21. Gehrels, J.C.; Peeters, J.E.M.; Vries, J.J.D.E.; Dekkers, M. The mechanism of soil water movement as inferred from ¹⁸O stable isotope studies. *Hydrol. Sci. J.* **1998**, *43*, 579–594. [[CrossRef](#)]
22. Souchez, R.; Lorrain, R.; Tison, J.L. Stable water isotopes and the physical environment. *Belgeo. Revue Belge Géographie* **2002**, *2*, 133–144. [[CrossRef](#)]
23. Goblet, P. *Simulation D'écoulement et de Transport Miscible en Milieu Poreux et Fracturé*; Manual: Fontainebleau, France, 2010.
24. Campolongo, F.; Cariboni, J.; Saltelli, A. An effective screening design for sensitivity analysis of large models. *Environ. Model. Softw.* **2007**, *22*, 1509–1518. [[CrossRef](#)]

25. Sobol, I.M. Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. *Math. Comput. Simul.* **2001**, *55*, 271–280. [[CrossRef](#)]
26. Larocque, M.; Meyzonnat, G.; Ouellet, M.A.; Graveline, M.H.; Gagné, S.; Barnette, D.; Dorner, S. *Projet de connaissance des eaux souterraines de la zone de Vaudreuil-Soulanges*; Rapport Final déposé au Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte Contre les Changements Climatiques: Quebec, QC, Canada, 2015.
27. Mattei, A.; Barbecot, F.; Guillon, S.; Goblet, P.; Hélie, J.-F.; Meyzonnat, G. Improved accuracy and precision of water stable isotope measurements using the direct vapour equilibration method. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2019**, *33*, 1613–1622. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Mesinger, F.; DiMego, G.; Kalnay, E.; Mitchell, K.; Shafran, P.C.; Ebisuzaki, W.; Jović, D.; Woollen, J.; Rogers, E.; Berbery, E.H.; et al. North American Regional Reanalysis. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2006**, *87*, 343–360. [[CrossRef](#)]
29. Folk, R.L.; Ward, W.C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment. Petrol.* **1957**, *27*, 3–26. [[CrossRef](#)]
30. Mualem, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* **1976**, *12*, 513–522. [[CrossRef](#)]
31. Van Genuchten, M.T. A Closed Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils 1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, *44*, 892–898. [[CrossRef](#)]
32. Feddes, R.A.; Kowalik, P.; Kolinska-Malinka, K.; Zaradny, H. Simulation of field water uptake by plants using a soil water dependent root extraction function. *J. Hydrol.* **1976**, *31*, 13–26. [[CrossRef](#)]
33. Šimůnek, J.; Šejna, M.; Saito, H.; Sakai, M.; van Genuchten, M.T. *The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*; University of California Riverside: Riverside, CA, USA, 2013.
34. Hargreaves, G.H.; Samani, Z.A. Estimating Potential Evapotranspiration. *Appl. Eng. Agric.* **1982**, *1*, 96–99.
35. Ritchie, J.A. Model for Predicting Evaporation From a Low Crop With Incomplete Cover. *Water Resour. Res.* **1972**, *8*, 1204–1213. [[CrossRef](#)]
36. Sutanto, S.; Wenninger, J.; Coenders-Gerrits, M.; Uhlenbrook, S. Partitioning of evaporation into transpiration, soil evaporation and interception: A comparison between isotope measurements and a HYDRUS-1D model. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2012**, *16*, 2605–2616. [[CrossRef](#)]
37. Valéry, A. *Modélisation Précipitations-Débit sous Influence Nivale: Elaboration d'un Module Neige et Evaluation sur 380 Bassins Versants*. Ph.D. Thesis, AgroParisTech, Antony, France, 2010.
38. Vanderborght, J.; Vereecken, H. One-Dimensional Modeling of Transport in Soils with Depth-Dependent Dispersion, Sorption and Decay. *Vadose Zone J.* **2007**, *6*, 140–148. [[CrossRef](#)]
39. Gonfiantini, R. Chapter 3—Environmental isotopes in lake studies. In *The Terrestrial Environment*, B; Fritz, P., Fontes, J.C., Eds.; Handbook of Environmental Isotope Geochemistry; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1986; pp. 113–168. ISBN 978-0-444-42225-5.
40. Skrzypek, G.; Mydłowski, A.; Dogramaci, S.; Hedley, P.; Gibson, J.J.; Grierson, P.F. Estimation of evaporative loss based on the stable isotope composition of water using Hydrocalculator. *J. Hydrol.* **2015**, *523*, 781–789. [[CrossRef](#)]
41. Gat, J.R.; Levy, Y. Isotope hydrology of inland Sabkhas in the Bardawil area. *Sinai. Limnol. Oceanogr.* **1978**, *23*, 841–850. [[CrossRef](#)]
42. Gibson, J.J.; Birks, S.J.; Edwards, T.W.D. Global prediction of δA and δ^{2H} - δ^{18O} evaporation slopes for lakes and soil water accounting for seasonality. *Glob. Biogeochem. Cycles* **2008**, *22*, GB2031. [[CrossRef](#)]
43. Horita, J.; Wesolowski, D.J. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 3425–3437. [[CrossRef](#)]
44. Gat, J.R. *Stable Isotopes of Fresh and Saline Lakes BT—Physics and Chemistry of Lakes*; Lerman, A., Imboden, D.M., Gat, J.R., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1995; pp. 139–165. ISBN 978-3-642-85132-2.
45. Beven, K. A manifesto for the equifinality thesis. *J. Hydrol.* **2006**, *320*, 18–36. [[CrossRef](#)]
46. Saltelli, A. Sensitivity Analysis for Importance Assessment. *Risk Anal.* **2002**, *22*, 579–590. [[CrossRef](#)]
47. Usher, W.; Herman, J.; Mutel, C. SALib: Sensitivity Analysis Library in Python (Numpy). Contains Sobol, Morris, Fractional Factorial and FAST methods. 2015. Available online: <http://SALib.github.io/SALib/> (accessed on 1 March 2019).

48. Kling, H.; Fuchs, M.; Paulin, M. Runoff conditions in the upper Danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *J. Hydrol.* **2012**, *424–425*, 264–277. [[CrossRef](#)]
49. McKay, M.D.; Beckman, R.J.; Conover, W.J. A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code. *Technometrics* **1979**, *21*, 239–245.
50. Vrugt, J.A.; ter Braak, C.J.F.; Clark, M.P.; Hyman, J.M.; Robinson, B.A. Treatment of input uncertainty in hydrologic modeling: Doing hydrology backward with Markov chain Monte Carlo simulation. *Water Resour. Res.* **2008**, *44*, W00B09. [[CrossRef](#)]
51. Mannschatz, T.; Dietrich, P. Model Input Data Uncertainty and Its Potential Impact on Soil Properties. In *Sensitivity Analysis in Earth Observation Modelling*; Petropoulos, G., Srivastava, P.K., Eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2017; pp. 25–52.
52. Gebler, S.; Franssen, H.-J.; Pütz, T.; Post, H.; Schmidt, M.; Vereecken, H. Actual evapotranspiration and precipitation measured by lysimeters: A comparison with eddy covariance and tipping bucket. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2015**, *19*, 2145–2161. [[CrossRef](#)]
53. Hoffmann, M.; Schwartengraber, R.; Wessolek, G.; Peters, A. Comparison of simple rain gauge measurements with precision lysimeter data. *Atmos. Res.* **2016**, *174–175*, 120–123. [[CrossRef](#)]
54. Peters-Lidard, C.; Mocko, D.M.; Garcia, M.; Santanello, J.; Tischler, M.A.; Susan Moran, M.; Wu, Y. Role of precipitation uncertainty in the estimation of hydrologic soil properties using remotely sensed soil moisture in a semiarid environment. *Water Resour. Res.* **2008**, *44*, W05S18. [[CrossRef](#)]
55. Angers, D.A.; Caron, J. Plant-induced Changes in Soil Structure: Processes and Feedbacks. *Biogeochemistry* **1998**, *42*, 55–72. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

RÉSUMÉ

La zone critique, interface complexe et réactive entre les roches, le sol, l'eau et l'atmosphère, est actuellement soumise à une perturbation d'ampleur globale qu'il est essentiel de mieux comprendre pour mieux la modéliser et mieux appréhender l'avenir des services procurés à l'humanité. Une approche pluri-disciplinaire est développée pour caractériser le fonctionnement biogéochimique de la zone critique, en intégrant des observations à différentes échelles de temps et d'espace, et la modélisation comme outil de prédiction mais également d'aide à la gestion. Les isotopes stables de l'eau permettent de tracer les écoulements et de quantifier les flux d'eau depuis l'échelle locale jusqu'à celle du bassin versant. Le métabolisme des écosystèmes aquatiques est un indicateur fonctionnel qui traduit aussi leur capacité de réponse à des perturbations. Les séries temporelles haute fréquence d'oxygène dissous ont été utilisées pour calculer le métabolisme de lacs (casiers Girardon, gravière, lacs expérimentaux de la plateforme PLANAQUA) de rivière (Seine, Orgeval). Le suivi des isotopes du carbone inorganique est utilisé pour distinguer les sources d'origine biotique (minéralisation de la matière organique du sol ou en rivière) et abiotique (précipitation ou dissolution des carbonates, dégazage), à partir de l'exemple du bassin versant de l'Orgeval. Le fractionnement isotopique, à l'équilibre et cinétique, a été intégré dans le code de transport réactif HYTEC, développé à MINES ParisTech, avec une application aux isotopes du carbone dans le sol.

MOTS CLÉS

Zone Critique, Isotopes, Modélisation numérique, Recharge, Métabolisme, Cycle du Carbone

ABSTRACT

The critical zone, a complex and reactive interface between rocks, soil, water and atmosphere, is currently facing global scale perturbations, that need to be better understood in order to improve modeling of current and future functioning and of all services that it provides to Humanity. A multidisciplinary approach is developed to characterize the biogeochemical functioning of the critical zone, integrating field observations at several temporal and spatial scales as well as numerical modeling as a tool for predictions but also to help management. Water stable isotopes allow tracing flowpaths and to quantify water fluxes from the locale to the watershed scale. Aquatic ecosystems metabolism is a functional indicator that also inform on the resilience to perturbations. High frequency time series of dissolved oxygen were used to quantify ecosystem metabolism in lakes (casiers Girardon, gravel pit, experimental lakes of the PLANAQUA platform) and streams (Seine, Orgeval). Inorganic carbon isotopes monitoring help distinguishing carbon sources of biotic (organic matter mineralization in soil or stream) and abiotic (carbonates precipitation or dissolution, degassing) origins, based on the example of the Orgeval watershed. Isotope fractionation, both kinetic and at equilibrium, was implemented in reactive transport HYTEC code, developed at MINES ParisTech, with an application case for carbone isotopes in soil.

KEYWORDS

Critical Zone, Isotopes, Numerical Modeling, Recharge, Metabolism, Carbon Cycle