

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA SOCIÉTÉ : TERRITOIRES, ÉCONOMIE, DROIT

Centre d'Etudes pour le Développement des Territoires et l'Environnement

THÈSE

présentée par :

Amina HAOUCHINE

soutenue le : **25 février 2026**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Géographie, Aménagement, Environnement

**BIOGEOCHIMIE REACTIVE DE LA MATIERE ORGANIQUE ET
DES NUTRIMENTS ET LE FLUX ASSOCIE DANS LA COLONNE
D'EAU ET A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT :
APPLICATION AUX ETANGS DE LA BRENNE**

THÈSE dirigée par :

M. NEDJAI Rachid

Professeur, Université d'Orléans

THÈSE co-dirigée par :

M. MOTELICA-HEINO Mikael

Professeur, Université d'Orléans / ISTO

RAPPORTEURS :

Mme GASSAMA Nathalie

Maîtresse de conférences HDR, Université de Tours

M. CHAPRON Emmanuel

Professeur, Université de Toulouse – Jean Jaurès

JURY :

M. DUMAS Dominique

Professeur, Université de Lyon 3, Président du jury

Mme GASSAMA Nathalie

Maîtresse de conférences HDR, Université de Tours

M. CHAPRON Emmanuel

Professeur, Université de Toulouse - Jean Jaurès

M. NEDJAI Rachid

Professeur, Université d'Orléans

M. MOTELICA-HEINO Mikael

Professeur, Université d'Orléans / ISTO

Amina HAOUCHINE

Biogéochimie réactive de la matière organique et des nutriments et le flux associé dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment : application aux étangs de la Brenne

Résumé :

Les étangs de la Brenne constituent un réseau de petits hydrosystèmes remarquablement denses, mais particulièrement vulnérables aux pressions climatiques et anthropiques. Leur fonctionnement repose sur des processus biogéochimiques complexes, encore peu documentés malgré leur rôle essentiel dans la régulation des flux de nutriments, de matière organique et d'éléments traces.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, dont l'objectif général est de décrypter les mécanismes qui contrôlent la dynamique et la réactivité de la matière organique, des nutriments et des éléments traces dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment des étangs étudiés. Les travaux ont mobilisé des suivis physico-chimiques mensuelles, des caractérisations géochimiques approfondies, des approches spectroscopiques et des outils de modélisation prédictive afin d'évaluer l'influence des facteurs physiques, biologiques et hydrologiques sur le fonctionnement de ces écosystèmes.

Les résultats soulignent le rôle déterminant des facteurs physiques, et plus spécifiquement de la température, dans l'organisation des processus biogéochimiques. Celle-ci conditionne en effet l'installation d'une stratification thermique éphémère, généralement observée entre la fin du printemps et le début de l'automne. Cette organisation, souvent instable, structure fortement l'oxygénation de la colonne d'eau et conditionne les processus internes : recyclage du phosphore depuis les sédiments, accumulation saisonnière de l'azote dans les couches profondes, et modulation de la production phytoplanctonique. L'étude de la matière organique dissoute fluorescente révèle des signatures contrastées selon les étangs. Mise en parallèle avec la composition de la matière organique sédimentaire (Rock-Eval, CHNS), elle met en évidence un continuum diagenétique entre colonne d'eau et sédiments. L'ensemble souligne à la fois l'influence des apports du bassin versant mais aussi la contribution majeure des processus internes. L'analyse des sédiments a également permis de caractériser la distribution des éléments traces métalliques (ETMs) et d'évaluer les degrés de contamination et les risques écologiques. Les contrastes observés reflètent la morphométrie, les conditions redox, le degré d'ouverture hydrologique et les pressions diffuses liées aux apports terrigènes. Enfin, les modèles ELM ont été utilisés comme outil d'appui, afin d'examiner la capacité prédictive de certains paramètres clés (DBO₅, Chl-a, DCO). Leur performance variable met en évidence non seulement la complexité des processus biogéochimiques, mais aussi la nécessité d'articuler observations de terrain, analyses géochimiques et modélisation pour produire un diagnostic écologique robuste.

Dans leur ensemble, ces travaux apportent une base de données nouvelle et structurante sur le fonctionnement biogéochimique des étangs de la Brenne, éclairant les mécanismes qui gouvernent leur état écologique et leur résilience. Ils renforcent la compréhension du rôle des interfaces réactives et mettent en évidence la nécessité d'une approche intégrée articulant les processus de la colonne d'eau et ceux des sédiments, pour accompagner leur gestion et leur adaptation face aux pressions climatiques et anthropiques.

Mots clés : Étangs de la Brenne, biogéochimie, nutriments, sédiment, qualité de l'eau

Reactive biogeochemistry of organic matter and nutrients and their associated fluxes in the water column and at the water–sediment interface: application to the Brenne ponds

Abstract :

The Brenne ponds form a remarkably dense network of small hydrosystems, yet they are particularly vulnerable to climatic and anthropogenic pressures. Their functioning relies on complex biogeochemical processes that remain insufficiently documented, despite their essential role in regulating nutrient, organic matter, and trace element fluxes.

This thesis aims to decipher the mechanisms controlling the dynamics and reactivity of organic matter, nutrient, and trace elements within the water column and at water-sediment interface of the studied ponds. To this end, the work combined monthly physico-chemical monitoring, comprehensive geochemical characterisation, spectroscopic approaches, and predictive modelling tools to assess the influence of physical, biological, and hydrological factors on the functioning of these ecosystems.

The results highlight the decisive role of physical factors (most notably temperature) in organising biogeochemical processes. Temperature governs the establishment of an ephemeral thermal stratification, generally observed from late spring to early autumn. This often unstable structure strongly shapes the oxygenation of the water column and drives key internal processes, including phosphorus recycling from the sediments, seasonal nitrogen accumulation in deeper layers, and the modulation of phytoplankton production. The analysis of fluorescent dissolved organic matter reveals contrasting signatures among the ponds. When compared with the composition of sedimentary organic matter (Rock-Eval, CHNS), these signatures point to a diagenetic continuum linking water column and sediments. Together, these results underscore the combined influence of catchment inputs and the major contribution of internal processes. Sediment analyses further enabled the characterisation of trace metal distributions and the assessment of contamination levels and ecological risks. The observed contrasts reflect pond morphometry, redox conditions, hydrological openness, and diffuse pressures associated with terrigenous inputs. Finally, ELM models were used as a support tool to evaluate the predictive capacity of key parameters (BOD₅, Chl-a, COD). Their variable performance highlights not only the complexity of biogeochemical processes but also the need to integrate field observations, geochemical analyses, and modelling in order to produce a robust ecological diagnosis.

Overall, this work provides a new and structuring dataset on the biogeochemical functioning of the Brenne ponds, shedding light on the mechanisms governing their ecological status and resilience. It strengthens our understanding of the role of reactive interfaces and demonstrates the necessity of an integrated approach that links water-column and sediment processes, to support the management and adaptation of these systems to climatic and anthropogenic pressures.

Keywords : Brenne ponds, biogeochemistry, nutrients, sediment, water quality.

**Laboratoire CEDETE
10 Rue de Tours BP 46527
45065 Orléans cedex 2**

Remerciements

Il n'aurait pas été possible d'achever ce doctorat sans les conseils et le soutien précieux de nombreuses personnes, tant sur le plan académique que personnel. Même s'il est difficile de résumer toute ma gratitude en quelques lignes, je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ces travaux.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Rachid Nedjai, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer mes travaux, pour ses conseils tout au long de ces années, et pour le temps consacré à la relecture et à la correction de mes productions scientifiques et de ce manuscrit.

Je remercie également M. Mikael Motelica-Heino, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir accueillie durant ma période de terrain et d'analyses au sein de l'ISTO, et pour m'avoir permis d'accéder à l'ensemble des plateformes analytiques ainsi qu'à la formation sur les différents instruments utilisés dans le cadre de mes recherches.

J'adresse mes remerciements chaleureux aux membres de mon jury : Mme Nathalie Gassama (Maîtresse de conférences HDR à Université de Tours), M. Dominique Dumas (Professeur à l'Université de Lyon 3) et M. Emmanuel Chaperon (Professeur à l'Université de Toulouse - Jean Jaurès), pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie les élus de la Région Centre-Val de Loire, qui ont financé mes expérimentations dans le cadre du projet *Dynétangs*.

Je remercie également les équipes du PNR de la Brenne qui m'ont permis de recueillir les données sur le terrain et dont les agents, notamment Thibault et Théo, ont fait preuve d'une grande disponibilité. Mes remerciements vont également au naturaliste François Pinet ainsi qu'à Vincent Sauret, conservateur de la Réserve naturelle régionale Terres, pour leur accompagnement tout au long des campagnes d'échantillonnages.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Mme Geneviève Pierre, directrice du laboratoire CEDETE, pour l'aide qu'elle m'a apportée durant ma thèse, pour son soutien continu et ses conseils avisés, ainsi que pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé au sein du laboratoire.

Un grand merci aux enseignants-chercheurs du département de géographie de l'Université d'Orléans pour leurs conseils et les échanges enrichissants autour de ma thèse. J'ai également eu la chance de travailler à leurs côtés lors de mes activités d'enseignements en tant que vacataire puis ATER. Je pense particulièrement à Oumar Marega et Gaëtan Palka, qui m'ont accordé leur confiance, m'ont intégrée au sein du département et m'ont aidée à préparer mes cours. Leurs conseils m'ont été précieux et j'ai énormément appris grâce à eux.

Je remercie également l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, en particulier Claude Le Milbeau, responsable de la plateforme analytique géochimie organique et minérale, ainsi que le laboratoire CETRAHE - Polytech Orléans et son équipe, composée du directeur Christian Defarge, de Nevila Jozja, Ingénieure de recherche et directrice adjointe, et d'Audrey Dufour, Ingénieure d'études, pour leur précieuse aide dans la réalisation des analyses et pour les formations aux différents appareils d'analyse. Mes remerciements vont aussi à l'équipe de l'institut IRAMAT - CEB Orléans, qui m'a permis d'utiliser leur LA-ICP-MS pour mes analyses de métaux.

Je souhaite remercier chaleureusement Renata Zocatelli, ingénieure de recherche, pour sa disponibilité, sa grande aide dès le début de ma thèse, son accompagnement lors des premières analyses et des premiers travaux de terrain et pour avoir supervisé l'organisation générale des travaux durant cette période. Son soutien initial et sa bonne humeur m'ont permis d'aborder la suite de mes recherches avec autonomie et confiance.

Je tiens à remercier M. Abdelmadjid Boufekane, professeur à l'Université STHB, ainsi que Mohammed Rais, pour leur précieuse aide dans l'élaboration d'un article, tant sur le plan scientifique que rédactionnel.

J'adresse aussi un grand merci Zoubida Nemer, pour son aide essentielle dans la relecture et la traduction en anglais de mes articles.

Je remercie également mes collègues et amis de l'ISTO et du CEDETE : Hela, Cathy, Uyen, Anna, Alexandra, Chanel, Vanessa, Berintina, Konan-Maxime, Sadou, Séverin et Tarek ainsi que toutes celles et ceux que j'ai croisés au fil de ces années. Merci pour tous les échanges, votre soutien et votre convivialité, tant au laboratoire qu'en dehors. Je vous souhaite beaucoup de succès dans vos projets et dans l'accomplissement de vos thèses.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents et mon frère, sans qui je ne serais évidemment pas arrivée jusque-là. Leur soutien inconditionnel dans tous les choix qui m'ont amenée jusqu'à l'accomplissement de ce doctorat a été fondamental. Sans eux, je n'aurais jamais pu imaginer devenir DOCTEURE !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

I.	Les étangs de la Brenne : un écosystème dynamique très vulnérable	1
II.	Le projet « DynEtang » : résilience et gestion durable des étangs de la Brenne.....	2
III.	Présentation de la thèse.....	3

CHAPITRE I

LES ETANGS : FONDEMENTS SCIENTIFIQUES ET ETAT DES CONNAISSANCES

I.	Introduction	9
II.	Définition, caractéristiques et types d'étangs	10
III.	Biogéochimie et dynamique des nutriments.....	11
1.	Cycle des principaux éléments nutritifs	11
2.	La matière organique en milieu aquatique	17
3.	Quantification des matières oxydées.....	21
IV.	Dynamiques d'eutrophisation dans les milieux aquatiques	22
1.	Rôle des nutriments et dynamique d'assimilation dans processus d'eutrophisation....	22
2.	Facteurs, indicateurs et mécanismes de l'eutrophisation des plans d'eau	23
3.	Critères d'évaluation de l'eutrophisation	25
4.	Typologie trophique des étangs	25
V.	distribution, sources et mobilité des ETM dans les milieux aquatiques	27
1.	Origines et sources environnementales des métaux	27
2.	Métaux lourds dans les étangs et plans d'eau en France.....	28
VI.	État des connaissances des charges nutritives.....	30
1.	À l'échelle mondiale.....	30
2.	État des connaissances sur les nutriments dans les milieux aquatiques français.....	35

CHAPITRE II

SITE D'ETUDE, PROTOCOLE ECHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES

PARTIE A : CONTEXTE GEOGRAPHIQUE, PHYSIQUE ET SOCIO-ECONOMIQUE DE LA ZONE D'ETUDE

I.	Cadre naturel et physique du territoire.....	43
1.	Structure géomorphologique de la Grande Brenne : glacis cabossé et reliefs silicifiés.43	
2.	Hydrosystème brennou : un réseau de ruissellement et d'étangs	43
3.	Structure géologique et propriétés litho-pédologiques du territoire brennou	45
4.	Profil climatique du territoire : précipitations, températures et ensoleillement	47
II.	Présentation du territoire d'étude : Le Parc Naturel Régional de la Brenne	47
1.	Contexte et présentation du Parc.....	47
2.	Enjeux écologiques et limniques du PNR de la Brenne.....	48
3.	La Grande Brenne : cœur écologique et structuration paysagère du PNR.....	50
4.	Occupation des sols : une structuration en mosaïque écologique et paysagère.....	53
5.	Cadre juridique et réglementaire.....	54
III.	Présentation des étangs étudiés	55
1.	Sélection des étangs.....	55

2.	Caractéristiques des bassins versants	56
3.	Caractéristiques des étangs et typologie des couvertures terrestres :.....	56
4.	Réseau hydrographique des étangs étudiés	57

PARTIE B : PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES

I.	Introduction	58
II.	Compartiment aquatique : dispositif de prélèvement et analyses associées.....	59
1.	Description du réseau d'échantillonnage, fréquence et conditions de collecte des eaux brutes	59
2.	Echantillonnage, prétraitement et conservation des eaux	62
3.	Méthodes analytiques au laboratoire : préparation et protocole d'analyse.....	65
III.	Compartiment sédimentaire : dispositif d'échantillonnage et traitements analytiques....	69
1.	Echantillonnage, prétraitement et conservation des sédiments.....	69
2.	Traitement physique et analyses des échantillons.....	71

CHAPITRE III

STRATIFICATION THERMIQUE, OXYGENATION ET CYCLES NUTRITIFS

I.	Introduction	79
II.	Stratification thermique et oxygénation	82
1.	Organisation thermique et dynamique de stratification.....	82
2.	Dynamique de l'oxygène dissous	82
III.	dynamiques biogéochimiques.....	84
1.	Signatures chimiques et échanges eau-sédiments.....	84
2.	Matière organique et biomasse phytoplanctonique.....	86
3.	Nutriments et rapports C/N.....	86
4.	Synthèse intégrée des profils écologiques et trophiques des trois étangs	89
5.	Validation multivariée des contrastes entre étangs	89
IV.	Conclusion Partielle.....	93

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DE LA DYNAMIQUE SPATIO-TEMPORELLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE FLUORESCENTE (MODF) DES ETANGS DE LA BRENNE, PAR L'UTILISATION DU MODELE PARAFAC (PARALLEL FACTOR ANALYSIS)

I.	Introduction	97
II.	Résumé de l'article	98
III.	Présentation de l'article publié	99
IV.	Conclusion.....	111
V.	Annexes.....	112

CHAPITRE V

ETUDE INTEGREE DES SEDIMENTS D'ETANGS : CARACTERISTIQUES ORGANIQUES, STRUCTURATION SPATIALE DES METAUX ET IMPLICATIONS ECOLOGIQUES

I.	Introduction	119
----	--------------------	-----

PARTIE A : CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE

I.	Caractérisation par pyrolyse Rock-Eval.....	120
1.	Contribution relative du carbone organique.....	121
2.	Potentiel générateur et homogénéité de la MO.....	121
3.	Niveau d'oxydation et apports terrigènes.....	122
4.	Typologie, réactivité thermique et état de préservation de la matière organique.....	122
II.	Caractérisation par analyse élémentaire (ChNS)	123

PARTIE B : REPARTITION SPATIALE, RISQUE ECOLOGIQUE ET ANALYSE DES SOURCES DE METAUX TRACES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG THOMAS (BRENNE), FRANCE

I.	Résumé de l'article	125
II.	Présentation de l'article publié	127

CHAPITRE VI

MODELISATION PREDICTIVE PAR I.A. (EXTREME LEARNING MACHINE) DE LA QUALITE DE L'EAU DANS LES ETANGS DE LA BRENNE

I.	Introduction.....	146
II.	résumé de l'article	147
III.	Graphical abstract.....	147
IV.	Article soumis (en révision)	148
V.	Dynamiques et qualité des eaux dans les étangs de la Brenne	168

CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES DE RECHERCHE ET DE GESTION

RESSOURCES BIBLIOGRAPHIQUES



LISTE DES FIGURES

Figure 1: Principaux éléments d'un étang piscicole	10
Figure 2: Différents types d'étangs.....	11
Figure 3: Cycle de l'azote dans les étangs	14
Figure 4: Cycle du phosphore, selon (Labroue et al., 1995).....	16
Figure 5 : Provenance des métaux traces dans les sols (Robert et Juste, 1999).....	27
Figure 6: Distribution mondiale des densités des lacs.....	30
Figure 7: Répartition mondiale des zones d'appauvrissement en oxygène	31

Figure 8: Cartographie de l'état d'eutrophisation des zones côtières.....	31
Figure 9: Localisation du golfe de Guinée.....	32
Figure 10: Localisation du bassin versant de la baie Missisquoi	33
Figure 11: Concentrations moyennes en phosphore de 1992 à 2017 à la station 50.	34
Figure 12: Evolution sur des sources des apports d'azote (a) et de phosphore (b)	35
Figure 13: Densité de plans d'eau de plus d'un hectare par commune.....	35
Figure 14: Principales régions des étangs piscicoles en France.....	36
Figure 15: Evolution des nitrates en France de 2016 à 2018.....	37
Figure 16: Evaluation de la qualité des cours d'eau français (en nitrates).....	38
Figure 17: Teneurs médianes en phosphore sur la période 2016-2018	38
Figure 18: Réseau hydrographique de la Brenne.....	44
Figure 19: Carte Géologique De La Région Centre-Val de Loire	46
Figure 20: Carte Pédologique Du Parc Naturel Régional de la Brenne.....	46
Figure 21: Localisation du parc naturel régional de la Brenne.....	48
Figure 22: Entités paysagères du territoire d'étude.....	51
Figure 23: Caractéristiques morphométriques des bassins versants associés.....	56
Figure 24: Typologie des couvertures terrestres des trois étangs étudiés.....	57
Figure 25: Réseau hydrographique des étangs étudiés	58
Figure 26: Positionnement des points de prélèvements des trois étangs.....	61
Figure 27: Schéma illustré de la bonde et sa profondeur.....	63
Figure 28: Schéma descriptif d'un ICP-MS à couplage inductif.....	68
Figure 29: Dénomination des différentes fractions granulométriques.....	71
Figure 30: Schéma descriptif du dosage des éléments C, H, N et S.....	73
Figure 31 : Photographies des phases d'échantillonnage et d'analyses in-situ	74
Figure 32: Photographies des phases d'analyses au laboratoire	75
Figure 33: Variations temporelles de la température dans les étangs étudiés	83
Figure 34: Profils verticaux des variations temporelles de la température.....	83
Figure 35: Variations temporelles de l'oxygène dissous	84
Figure 36: Dynamiques temporelles de la conductivité, de la DCO et de la DBO ₅	85
Figure 37: Variations temporelles de la chlorophylle-a, des TSS et NPOC.....	87
Figure 38: Dynamiques temporelles du phosphate, de l'azote total et du rapport C/N.....	88
Figure 39: Biplot de l'Analyse en Composantes Principales	90
Figure 40: Dendrogramme issu de la Classification Ascendante Hiérarchique	92
Figure 41 : corrélation entre le carbone total et le carbone organique total	121
Figure 42: corrélation hydrocarbures thermo-dégradable (S2) vs (TOC).....	121
Figure 43: corrélation composés oxygénés (S3) vs carbone organique total (TOC)	122
Figure 44: Diagramme pseudo-van Krevelen (HI vs. OI).....	123
Figure 45: Diagramme indice d'hydrogène (HI) en fonction de la température T _{pick}	123
Figure 46: Boxplot des rapports C/N, H/C et H/S dans les sédiments des étangs	124

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Demi-réactions d'oxydo-réduction de la MO	18
Tableau 2: Réactions secondaires décrites dans la littérature	18
Tableau 2 (suite): Réactions secondaires décrites dans la littérature.....	19
Tableau 3: Classification trophique des lacs (OCDE, 1982)	26
Tableau 4: Statut trophique en fonction de chl. a, phosphore total et transparence.....	26
Tableau 5: Mobilité des éléments traces métalliques.....	27
Tableau 6: Les sources anthropiques potentielles de certains ETM	28
Tableau 7: Classification DCE des plans d'eau	39
Tableau 8: Caractéristiques des étangs étudiés	57
Tableau 9: caractéristiques des points de prélèvements	60
Tableau 10: Descriptif du matériel utilisé lors des campagnes d'échantillonnage	62
Tableau 11: Prétraitement des échantillons d'eau issus des trois étangs.....	64
Tableau 12: Statistique des paramètres physico-chimiques de l'eau des étangs.....	81
Tableau 13 : Codes et correspondances des points d'échantillonnage et campagnes	90
Tableau 14: Statistiques descriptives de la composition (CHNS) et rapports associés.....	123

I. LES ETANGS DE LA BRENNE : UN ECOSYSTEME DYNAMIQUE TRES VULNERABLE

À l'échelle mondiale, les écosystèmes lenticques, qu'ils soient naturels ou artificiels, jouent un rôle déterminant dans la régulation du cycle de l'eau, du carbone et des nutriments, ainsi que dans le maintien de la biodiversité continentale (Downing et al., 2006 ; Tranvik et al., 2009 ; Duarte et al., 2008). Ces milieux, longtemps sous-estimés dans les bilans planétaires, sont désormais reconnus comme des zones actives de transformation biogéochimique, jouant un rôle clé dans le stockage du carbone organique et les échanges de gaz à effet de serre (Bastviken et al., 2004 ; Cole et al., 2007 ; Girard et al., 2024 ; Chen et al., 2025).

Des travaux pionniers menés dans différents contextes géographiques — notamment en Europe, en Amérique du Nord et en Asie — ont montré que ces plans d'eau contribuent significativement aux services écosystémiques tels que la régulation hydrologique, la rétention des nutriments, la séquestration du carbone et la préservation des habitats aquatiques (Mitsch et Gosselink, 2015 ; Schindler, 2008 ; Dearing et al., 2012 ; Gou et al., 2024).

En Suisse, les travaux de Hinden et al. (2005) et d'Oertli et al. (2008) ont démontré la contribution essentielle des petits plans d'eau à la diversité biologique et à la stabilité fonctionnelle des paysages alpins. Aux États-Unis, les études de Hanson et al. (2007) et Sobek et al. (2005) ont mis en lumière la prédominance des petits lacs dans les flux de carbone et les processus de dégazage à l'interface eau-atmosphère. En Chine, Dearing et al. (2012) ont proposé une lecture paléoécologique de la résilience des écosystèmes lacustres face aux pressions anthropiques croissantes.

Ces constats soulignent la valeur écologique, scientifique et socio-économique des écosystèmes lenticques dans un contexte de changement global, et justifient la nécessité d'études régionales approfondies.

En France, les étangs constituent des écosystèmes lenticques d'une importance écologique, hydrologique et patrimoniale majeure. Leur présence est particulièrement marquée dans certaines régions comme la Brenne, surnommée « le pays des mille étangs », où ces milieux façonnent depuis des siècles les paysages, les pratiques agricoles et les dynamiques territoriales (Benarrous, 2009).

Ces plans d'eau, comprenant plusieurs milliers d'étangs dont une majorité artificielle (Bartout et Touchart, 2013 ; Gaillard 2014), jouent un rôle fonctionnel majeur dans la préservation de la biodiversité, la régulation des flux hydrologiques des bassins versants, la séquestration du carbone ainsi que la réduction des pollutions diffuses, dont l'importance s'accroît dans un

contexte de réchauffement climatique (Oertli et al., 2005 ; EauFrance et ACTeon et EcoVia, 2011).

Outre leur valeur scientifique indéniable, ces milieux présentent une forte dimension socio-culturelle et historique, liée au « rôle qu'ils jouent dans le développement et le maintien des liens entre la population et la nature » (EPCN, 2009).

Cependant, cette richesse écologique est aujourd'hui soumise à de multiples pressions anthropiques et climatiques. En tant que milieux semi-naturels, les étangs de la Brenne, comme ailleurs, sont historiquement liés à des pratiques agro-pastorales et piscicoles qui ont façonné leur morphologie, leur régime hydrique et leur dynamique écologique (ACTeon et EcoVia, 2011). L'abandon ou la transformation de ces usages traditionnels entraîne une perte de fonctionnalité écologique, accentuée par des phénomènes tels que :

- La pollution diffuse, liée au ruissellement agricole et à la lixiviation des sols, provoque des apports en nutriments, pesticides et métaux lourds dégradant la qualité de l'eau et perturbent les communautés aquatiques par accumulation dans les sédiments (Van Meter et al., 2016 ; Carvalho et al., 2019 ; Schäfer et al., 2012 ; Liu et al., 2022)
- L'eutrophisation (prolifération d'algues, diminution de l'oxygène dissous) qui se traduit par un enrichissement excessif en éléments nutritifs, l'accumulation de matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments, et le relargage subséquent de nutriments depuis les sédiments vers la colonne d'eau (Billerbeck et al., 2006 ; Gaillard, 2014).
- Les effets du changement climatique. En effet, les épisodes de sécheresse, la modification des régimes pluviométriques et la hausse des températures affectent la dynamique hydrologique des étangs, leur fonctionnement biogéochimique et les communautés biologiques qu'ils abritent (Lamouille-Hébert, 2025).

Face à ces enjeux, il devient impératif de mieux comprendre les fonctions écologiques des étangs, leur vulnérabilité aux perturbations anthropiques et climatiques, ainsi que les leviers de gestion durable à mobiliser. Cette gestion durable nécessite en effet une meilleure compréhension de leur fonctionnement global, qu'il soit hydrologique, hydro-sédimentaire, géochimique ou biologique, ainsi que des interactions qu'ils entretiennent avec les sociétés humaines.

II. LE PROJET « DYNETANG » : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA RESILIENCE ET DE LA GESTION DURABLE DES ETANGS DE LA BRENNNE.

Affilié au laboratoire CEDETE de l'université d'Orléans et à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), le projet «DynEtang» s'inscrit dans cette dynamique de recherche, en proposant une analyse intégrée des étangs de la Brenne à travers une approche pluridisciplinaire croisant hydrologie, géochimie, écologie, géographie et socio-économie. Il vise à identifier les facteurs de résilience de ces milieux et à formuler des pistes de gestion adaptative face aux défis contemporains (changement climatiques, pression sur la ressource en eau, évolution des pratiques agricoles et piscicoles)

Ce projet se veut fédérateur, en mobilisant une diversité d'expertises scientifiques et techniques autour de l'étude de ces milieux aquatiques. Il réunit ainsi :

- Des partenaires académiques :
 - CEDETE (Centre d'Etudes pour le Développement des Territoires et l'Environnement / Université d'Orléans),
 - CITERES (Cités, Territoires, Environnement et Sociétés / Université François Rabelais de Tours / CNRS),
 - ISTO UMR 7327 (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans / CNRS / Université d'Orléans / BRGM),
 - CETRAHE (Cellule RetD d'expertise et de transfert en traçages appliqués à l'hydrogéologie et à l'environnement / Université d'Orléans) ;
- Un partenaire privé : la société 3ZA Intech ;
- Des naturalistes : le Parc Naturel Régional de la Brenne.

Les travaux de «DynEtang» portent ainsi sur l'observation et l'analyse de plusieurs «étangs sentinelles» du Parc de la Brenne et de leurs bassins versants, dans le but d'identifier les processus physiques et biogéochimiques majeurs (comme le transfert et la remobilisation à l'interface eau-sédiment) susceptibles d'induire une désoxygénation de ces milieux. L'objectif est de mieux comprendre les conséquences de ce phénomène sur la résilience des écosystèmes et d'apporter des connaissances utiles à leur gestion. Pour y parvenir, le projet combine investigations de terrain, modélisation et approches prédictives, et prévoit également le développement de solutions de remédiation fondées sur des techniques écologiques. L'ensemble de ces travaux vise à améliorer la gestion durable de ces plans d'eau et à renforcer leur capacité d'adaptation face aux changements globaux.

C'est dans ce cadre et dans l'optique de contribuer activement à la connaissance de cet écosystème très vulnérable que notre thèse a été définie

III. PRESENTATION DE LA THESE

Objectifs et portée de la thèse

Quels sont les mécanismes biogéochimiques qui contrôlent la dynamique et la réactivité des nutriments et de la matière organique dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment des étangs de la Brenne, et comment ces processus influencent-ils la qualité de l'eau et la résilience de ces écosystèmes face aux pressions climatiques et anthropiques ? Telle est la question fondamentale autour de laquelle s'articule notre thèse intitulée : « **Biogéochimie réactive de la matière organique et des nutriments et le flux associé dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment : application aux étangs de la Brenne** ».

Elle vise donc à explorer les processus biogéochimiques impliqués dans la mobilisation et/ou l'immobilisation des macro-nutriments ainsi que des éléments traces (micro-nutriments) au sein des étangs de la Brenne et à décrypter les mécanismes fins (microscopiques, temporels, spatiaux, physico-chimiques, biologiques) qui expliquent ces dynamiques dans ces étangs très réactifs mais encore peu étudiés de ce point de vue mécanistique. Les objectifs étant de :

- Caractériser les flux et la dynamique de la matière organique et des nutriments (macro et micro) dans la colonne d'eau des étangs de la Brenne, en tenant compte des variations saisonnières et spatio-temporelles (saisons, différents étangs).

- Étudier les processus biogéochimiques à l'interface eau-sédiment, notamment les mécanismes d'immobilisation, de remobilisation, de transformation et de recyclage des nutriments et de la matière organique.
- Identifier et quantifier les facteurs abiotiques (physico-chimiques, géologiques, hydrodynamiques) et biotiques (production photosynthétique, activité microbienne) qui contrôlent la réactivité et la dynamique des nutriments et du carbone organique.
- Analyser les mécanismes de désoxygénation des couches profondes de la colonne d'eau, leurs causes, leur temporalité et leurs conséquences sur la qualité physico-chimique des eaux.
- Évaluer l'impact des variations environnementales et des pressions anthropiques (changements climatiques, usage des sols dans les bassins versants) sur la dynamique biogéochimique des étangs, en particulier sur les processus liés aux interfaces réactives.
- Fournir des connaissances fondamentales pour améliorer la gestion et la résilience des écosystèmes aquatiques des étangs de la Brenne, en lien avec les gestionnaires locaux et les politiques environnementales.



Organisation du manuscrit

La démarche méthodologique adoptée repose sur deux volets complémentaires : d'une part, les investigations de terrain, comprenant les mesures in situ et les opérations d'échantillonnage ; d'autre part, les analyses en laboratoire, menées sur les compartiments aquatique (eaux) et sédimentaire (sédiments superficiels) des étangs étudiés. En parallèle, la thèse intègre les avancées récentes en imagerie géochimique quantitative pour caractériser la matière organique (EEM-PARAFAC). Elle mobilise également des outils de modélisation fondés sur l'intelligence artificielle, notamment les modèles ELM (Extreme Learning Machine), afin de prédire les paramètres indicateurs de la qualité des eaux.

Le présent travail s'articule alors autour de six grands chapitres :

Le **premier chapitre** sera consacré à l'état des connaissances sur les charges nutritives dans les plans d'eau, en intégrant les processus liés à la matière organique et aux éléments traces métalliques, ainsi que les principaux cycles biogéochimiques des nutriments. Ce chapitre se clôt par une revue des facteurs environnementaux et anthropiques influençant ces processus, ainsi que les mécanismes associés à l'eutrophisation.

Le **deuxième chapitre** fera un focus sur le contexte géographique, physique et socio-économique de la zone d'étude dans une première partie, en présentant le territoire étudié, son historique, son organisation sociale et dynamique économique ainsi que son cadre juridique et réglementaire, suivi du cadre naturel et physique du territoire (morphologie, hydrologie, géologie et climat) ainsi que des caractéristiques détaillées des étangs étudiés et de leur bassins versants. La deuxième partie de ce chapitre portera une attention particulière au protocole d'échantillonnage adopté lors des travaux de terrain et aux méthodes analytiques que nous avons pratiqué dans les différents laboratoires.

Le **troisième chapitre** examinera spécifiquement le phénomène de la stratification thermique afin d'en évaluer l'existence, la fréquence et la persistance ainsi que son influence

sur le fonctionnement biogéochimique (oxygénation, production de la matière organique et dynamique des nutriments) dans ces systèmes peu profonds.

le **quatrième chapitre** sera consacré à présenter les deux grandes stratégies qui ont été développées afin de déterminer les sources de la matière organique, d'en caractériser la composition et de suivre ses transformations. En effet, dans un premier temps, nous nous intéresserons à mettre en évidence la diversité des fluorophores présents dans la matière organique dissoute par l'acquisition des matrices d'excitation-émission et par le biais de la modélisation PARAFAC. Dans un second temps, nous analyserons la variabilité spatio-temporelle de ces composantes à l'échelle saisonnière et entre les différents étangs.

À la suite de l'analyse de la colonne d'eau dans les chapitres précédents, le **cinquième chapitre** se concentre sur le compartiment sédimentaire, à la fois archive des apports organiques et minéraux, et acteur majeur des cycles biogéochimiques. Dans ce cadre, la première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation géochimique de la matière organique sédimentaire par le biais des analyses combinées Rock-Eval et CHNS. La deuxième partie s'intéressera à la distribution spatiale des ETMs (éléments traces métalliques) et à la problématique des risques écologiques qui y sont associés.

Le **sixième chapitre**, quant à lui, propose de prolonger les enseignements acquis lors des chapitres précédents et qui s'appuyaient sur des approches analytiques et expérimentales, en mobilisant une approche de modélisation prédictive de la qualité des eaux afin de traduire ces constats en outils de gestion et de prospective.

Une **conclusion générale** viendra ponctuer l'ensemble du travail en proposant un récapitulatif approfondi des résultats obtenus, accompagnée d'une discussion critique et d'une analyse réflexive, tout en esquissant des perspectives futures de recherche ou d'application.

LES ETANGS : FONDEMENTS SCIENTIFIQUES ET ETAT DES CONNAISSANCES



Crédit Photo : Tuul et Bruno Morandi

I. INTRODUCTION

Les milieux aquatiques, qu'ils soient continentaux (cours d'eau, lacs, réservoirs) ou marins, jouent un rôle central dans le fonctionnement biogéochimique de la planète. Interconnectés le long d'un continuum hydrologique et biogéochimique, ces écosystèmes assurent des fonctions essentielles de production primaire, de transfert de matière et d'énergie, et de régulation des grands cycles du carbone, de l'azote, du phosphore, du soufre et des métaux traces (Falkowski et al., 2000 ; Regnier et al., 2013). Les cours d'eau et les rivières agissent comme des vecteurs dynamiques reliant les bassins versants aux milieux côtiers, tandis que les lacs et réservoirs constituent des zones de rétention, de transformation et de stockage de la matière (Downing et al., 2006 ; Wetzel, 2001). Ce rôle de connectivité et de transformation progressive de la matière le long des réseaux fluviaux a notamment été théorisé par le concept de continuum fluvial (Vannote et al., 1980), qui décrit comment l'énergie et la matière s'organisent longitudinalement de l'amont vers l'aval, en considérant également les interactions latérales avec les versants des bassins versants et les apports dits "occultes", déterminants dans les échanges biogéochimiques et hydrologiques (Ward et al., 2011).

Bien que couvrant une faible part de la surface terrestre, les systèmes aquatiques continentaux exercent une influence disproportionnée sur les bilans globaux : ils piègent d'importantes quantités de matière organique et de sédiments, tout en étant des sites majeurs d'émission de gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O) (Cole et al., 2007 ; Tranvik et al., 2009 ; Bastviken et al., 2010 ; Raymond et al., 2013). Ils modulent également les flux d'azote et de phosphore exportés vers les zones côtières, jouant un rôle de carrefour biogéochimique entre les bassins versants et l'océan (Seitzinger et al., 2010 ; Harrison et al., 2009).

Ces écosystèmes aquatiques constituent également des réservoirs majeurs de biodiversité (Dudgeon et al., 2006), essentielle à la régulation des processus biogéochimiques. Toutefois, ce capital écologique demeure fortement vulnérable aux pressions anthropiques croissantes (agriculture, urbanisation, industrialisation) et aux changements globaux (réchauffement climatique, altérations hydrologiques).

L'enrichissement en nutriments, en particulier, a largement modifié leur fonctionnement : l'eutrophisation est devenue l'une des principales causes de dégradation de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale (Smith et Schindler, 2009 ; Conley et al., 2009). Elle se traduit par des proliférations algales, une désoxygénation des eaux, et une perte de biodiversité et des perturbations dans les cycles biogéochimiques. À ces pressions nutritives s'ajoute la contamination par les éléments traces métalliques (ETM), dont le devenir dépend étroitement des interactions avec la matière organique et les conditions physico-chimiques locales (Förstner et Wittmann, 1981 ; Salomons et Förstner, 1984 ; Luoma et Rainbow, 2008).

Dans ce contexte, ce chapitre propose une revue bibliographique générale sur le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques. Il présente d'abord les bases conceptuelles sur les principaux compartiments et leurs interactions, avant de détailler les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore, et les processus qui régissent la production, la transformation et le devenir de la matière organique dissoute et particulaire. Il aborde ensuite les principaux paramètres de qualité de l'eau utilisés pour caractériser ces milieux, les sources et dynamiques des apports nutritifs et contaminants, ainsi que les mécanismes de leur transfert entre les compartiments. Enfin, il met en lumière les connaissances acquises sur les

pressions anthropiques et les perturbations climatiques qui influencent ces cycles à différentes échelles.

II. DEFINITION, CARACTERISTIQUES ET TYPES D'ETANGS

La définition d'un étang demeure variable selon les disciplines et les époques, mais certains critères permettent de le distinguer des mares, lacs ou réservoirs. Généralement, un étang se caractérise par une superficie supérieure à 5000 m² et une faible profondeur, inférieure à 8 m (Oertli et Frossard, 2013 ; Oertli, 2013). Cette faible profondeur influence les caractéristiques physico-chimiques et hydrodynamiques, notamment la stratification thermique, qui, lorsqu'elle existe, reste temporaire et instable contrairement aux lacs ou réservoirs (Le Bihan et Font, 2008 ; Touchart, 2007). Elle favorise également le développement de ceintures d'hélophytes et d'hydrophytes, créant des habitats hygrophiles riches et diversifiés, et conférant aux étangs des spécificités biologiques et écologiques originales (Felzines, 1997).

En France, la majorité des étangs sont artificiels et historiquement créés pour la pisciculture, notamment pour la production de carpes, apportant des bénéfices alimentaires, économiques et environnementaux (Billard, 1981 ; FLAC, 2016). Leur usage s'est diversifié au fil du temps, intégrant des fonctions récréatives, agricoles et hydrologiques, tout en conservant une production piscicole extensive pour le ré-empoissonnement des cours d'eau (Barbe et al., 2000 ; Schlumberger et Bouretz, 2002 ; Lazartigues et al., 2012).

Les étangs piscicoles se distinguent des autres plans d'eau peu profonds par la présence d'ouvrages hydrauliques tels que : moine(s), bonde(s) et déversoir(s), assurant le contrôle de l'eau et la capture des poissons (figure 1).

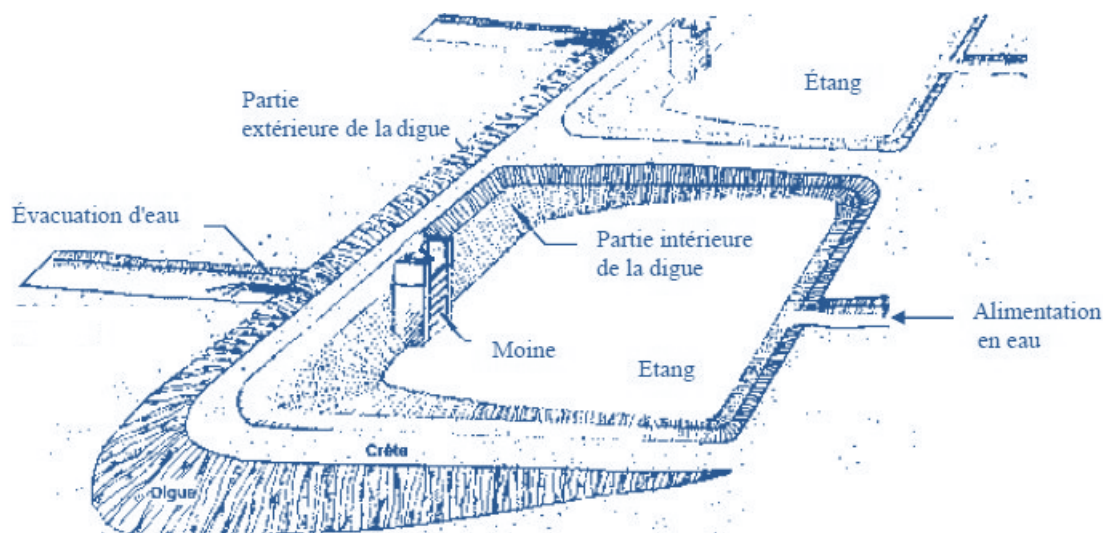


Figure 1: Principaux éléments d'un étang piscicole (FAO, 1984)

Selon leur mode d'alimentation en eau, plusieurs types d'étangs sont identifiés (figure 2): étangs de source, étangs d'eau pluviale, étangs de barrage et étangs de dérivation, chacun offrant des conditions hydrologiques et de gestion spécifiques (FAO, 1984).

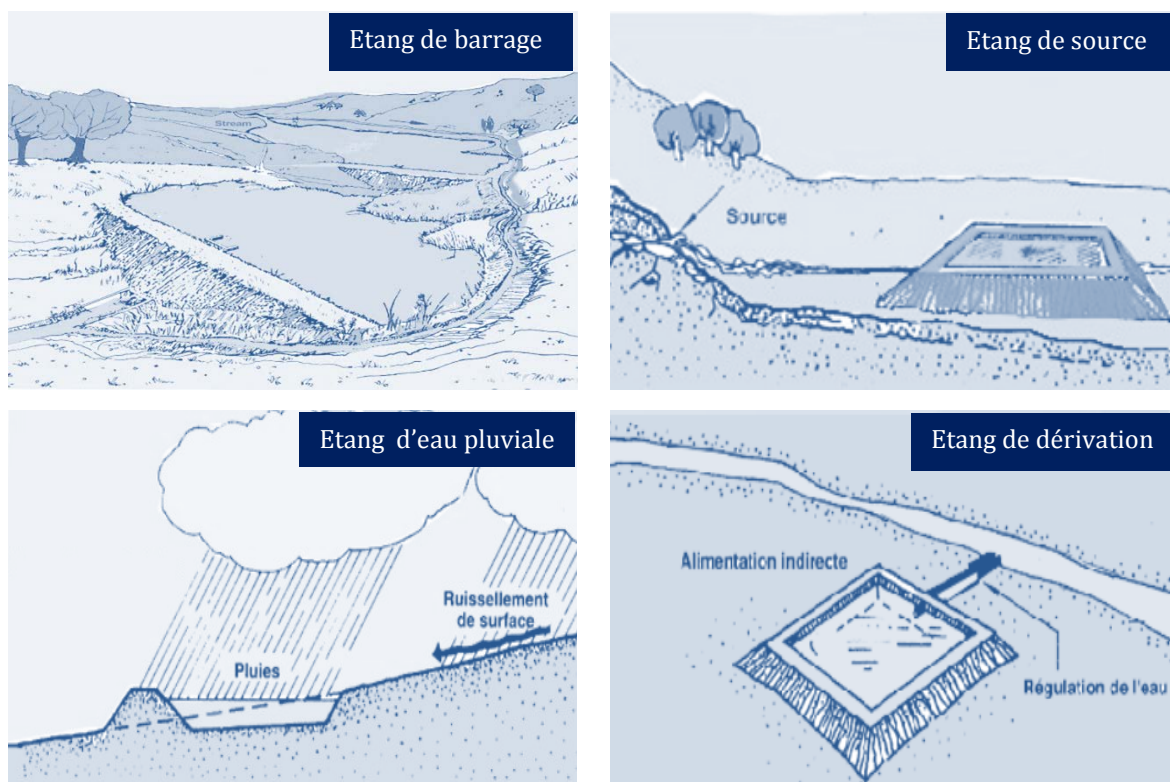


Figure 2: Différents types d'étangs (FAO, 1984)

La connaissance fine des caractéristiques des plans d'eau constitue un prérequis pour évaluer l'ampleur et la nature des charges nutritives qu'ils reçoivent.

III. BIOGEOCHIMIE ET DYNAMIQUE DES NUTRIMENTS

Les processus biogéochimiques impliquent une série de réactions caractérisées, d'une part, par la conversion du carbone inorganique en carbone organique au cours de la production primaire, et, d'autre part, par la réaction inverse lors de la respiration. Ces processus se traduisent également par l'assimilation des nutriments minéraux pendant la production biologique, suivie de leur reminéralisation au moment de la respiration. Lorsque les conditions favorisant la production primaire sont accentuées, un phénomène d'eutrophisation peut survenir. Celui-ci se manifeste par une production biologique excessive, qui engendre une intensification de la respiration et peut conduire à l'apparition de conditions anoxiques dans la colonne d'eau (ce point sera vérifié dans notre étude à partir des mesures disponibles). Dans cette section, nous proposons une synthèse des principaux processus biogéochimiques impliquant les nutriments essentiels.

1. Cycle des principaux éléments nutritifs

Les organismes photosynthétiques produisent du carbone organique par le biais de la photosynthèse. Ce processus repose sur la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, stockée ensuite sous forme de matière organique.

La croissance de ces organismes autotrophes nécessite à la fois une source de lumière et un apport suffisant en nutriment, classés en macronutriments et micronutriments.

- Les macronutriments regroupent l'oxygène, l'hydrogène, le carbone, l'azote et le phosphore, essentiels au métabolisme des végétaux, mais également : K, Ca, Mg, S. Un élément est défini comme macronutriment lorsque sa concentration dépasse 0,1 % du poids sec (Bornette et al., 2017).
- Les micronutriments incluent notamment Fe, Cu, B, Mn, Ni, Mo, Zn, Cl (Raven et al., 2012 ; Reynolds, 2006). Leurs interactions avec le phytoplancton dépendent fortement de la spéciation des ions et de leur concentrations, paramètres eux-mêmes influencés par le pH et le potentiel redox, qui conditionnent leur biodisponibilité (Sunda, 1989).

La composition élémentaire des organismes phytoplanctoniques varie selon les groupes taxonomiques¹ considérés, mais aussi en fonction des conditions environnementales auxquelles ils sont soumis, telles que la disponibilité en nutriments, la lumière, la température, ou encore les concentrations en CO₂ dissous (Geider et La Roche, 2002 ; Finkel et al., 2010).

Dans ce cadre, l'étude des cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du phosphore est particulièrement pertinente. Ces deux derniers éléments jouent en effet un rôle central dans le développement des organismes autotrophes et constituent des facteurs limitants majeurs pour la croissance phytoplanctonique (Bonnet, 1998). Cette partie se propose donc de mettre en évidence l'importance de chacun de ces éléments dans le fonctionnement global de l'écosystème, en décrivant leurs cycles respectifs ainsi que leurs principales sources d'apport.

a) Cycle du carbone

Le Carbone organique

Le carbone organique se présente sous deux formes principales : dissoute (DOC) et particulaire (POC). Ces fractions subissent des processus de dégradation par l'action bactérienne, que ce soit dans la colonne d'eau ou au niveau des sédiments (Riemann et Sondergaard, 1986). Des travaux en mer Baltique (Saliot et al., 1986) ont analysé la transformation du DOC et du POC dans les sédiments côtiers, montrant que la dégradation bactérienne contribue fortement aux flux de CO₂ vers l'atmosphère et à la régénération des nutriments.

La matière organique allochtone provient essentiellement des apports externes liés à l'érosion des sols et au ruissellement depuis le bassin versant. Il s'agit du carbone qui n'a pas été retenu ni transformé par la respiration dans les sols ou les écosystèmes terrestres. Les exportations de matière organique particulaire (POC) restent limitées, représentant généralement entre 10 et 30 % du carbone exporté par les systèmes terrestres, la majorité étant minéralisée avant d'atteindre les plans d'eau (Schlesinger et Melack, 1981 ; Battin et al.,

¹ Le terme « **taxonomiques** » désigne les **catégories de classification biologique** (espèces, genres, familles, ordres, etc.). Ici, quand on parle de « *groupes taxonomiques phytoplanctoniques* », cela fait référence aux grands groupes de phytoplancton différenciés par leur classification (ex. diatomées, cyanobactéries, dinoflagellés, chlorophycées...).

2009). Cette matière allochtone est souvent réfractaire, avec un rapport C/N élevé (~40–60), traduisant une forte proportion de composés lignifiés et peu biodégradables (Lu, 2021).

À l'inverse, la matière organique dissoute autochtone, produite directement dans le plan d'eau, est plus labile et rapidement mobilisable par la chaîne trophique et les micro-organismes. Elle comprend le phytoplancton, le zooplancton, le zoobenthos, ainsi que des végétaux aquatiques comme les macrophytes, qui enrichissent le milieu en carbone organique biodisponible. Le rapport C/N de cette fraction est beaucoup plus faible (6–12), traduisant sa meilleure qualité nutritive et sa dégradabilité élevée (Wetzel, 1983 ; Meyers et Ishiwatari, 1993 ; Wetzel, 2001 ; Cole et al., 2007).

Le Carbone inorganique

Dans les eaux naturelles, le carbone inorganique se trouve principalement sous forme dissoute (CID), composée de dioxyde de carbone (CO_2aq), d'acide carbonique (H_2CO_3), d'ions bicarbonates (HCO_3^-) et d'ions carbonates (CO_3^{2-}). Ces différentes formes coexistent dans un état d'équilibre dont la stabilité est déterminée par la pression, la température et le pH², et qui est régi par des constantes thermodynamiques (Stumm et Morgan, 1996b).

Les processus responsables de la dynamique du système carbonique peuvent être d'origine physique, tels que la dissolution, les précipitations ou encore les échanges avec l'atmosphère, mais également d'origine biochimique, incluant la respiration et la production primaire.

L'acide carbonique joue un rôle déterminant dans l'altération des roches superficielles, en particulier de la calcite (Pickett et Andersson, 2015). Selon la teneur en dioxyde de carbone, cette interaction peut conduire à des phénomènes opposés :

- En cas de déficit de CO_2 , une précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3) se produit dans les couches superficielles de la colonne d'eau ;
- À l'inverse, un excès de CO_2 favorise la dissolution du CaCO_3 au voisinage des sédiments.

b) Cycle de l'azote dans les écosystèmes aquatiques

Les principales transformations du cycle terrestre de l'azote sont bien connues et largement étudiées (Lescure, 1987 ; Gordon et al., 2020 ; Kajgrova et al., 2024 ; Grabski et al., 2025). Toutefois, dans un milieu aquatique tel qu'un étang, ces processus apparaissent plus complexes en raison du degré d'oxydation induit par l'interaction constante entre les trois compartiments : sédiment, eau et atmosphère (Reddy et DeLaune, 2008).

Selon Wetzel (1984), l'azote est présent sous trois formes majeures :

- Formes minérales : N_2 dissous, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , retrouvées dans l'eau ou les sédiments ;
- Formes organiques : composés protéinés, acides aminés, composés humiques pauvres en azote ;
- Formes moléculaires N(-III) ; N(+III) ; N(+V) : issues des activités microbiennes. Il faut noter que l'azote moléculaire n'intervient qu'en présence de cyanobactéries.

² pH : généralement entre 6 et 9 dans les écosystèmes limniques (Hem, 1985 ; Drever, 1997)

Sources d'apport en azote

Les apports d'azote dans les milieux aquatiques sont de deux natures : abiotiques et biotiques.

- Les apports abiotiques : ils proviennent principalement des précipitations atmosphériques, dont la teneur en azote varie selon les conditions météorologiques, ainsi que des affluents hydriques (Labroue et al, 1995).
- Les apports biotiques : ils sont liés à l'action des cyanobactéries capables de fixer le diazote (N_2) et de le convertir en ammoniac (NH_3) qui est ensuite rapidement transformé en azote ammoniacal (NH_4^+).

La fixation de l'azote, assurée par des bactéries et cyanobactéries, peut être libre ou associée à la rhizosphère (Campbell, 1977 ; Beaupied, 1980 ; Labroue et al, 1995). Elle correspond globalement à la réaction suivante :



Il s'agit d'une réaction endothermique, nécessitant un apport énergétique (ATP), la présence d'un complexe enzymatique (nitrogénase) et d'un réducteur (Beaupied, 1980).

Transformations de l'azote dans les étangs

Le cycle de l'azote (figure 3) est intimement lié aux organismes vivants. Dans les étangs, il présente une grande complexité en raison de l'influence de nombreux paramètres : pH, disponibilité en oxygène, lumière, température, et caractéristiques physico-chimiques des sédiments (Beaupied, 1980 ; Banas, 2001 ; De Assunção et Von Sperling, 2013; Lü et al., 2023).

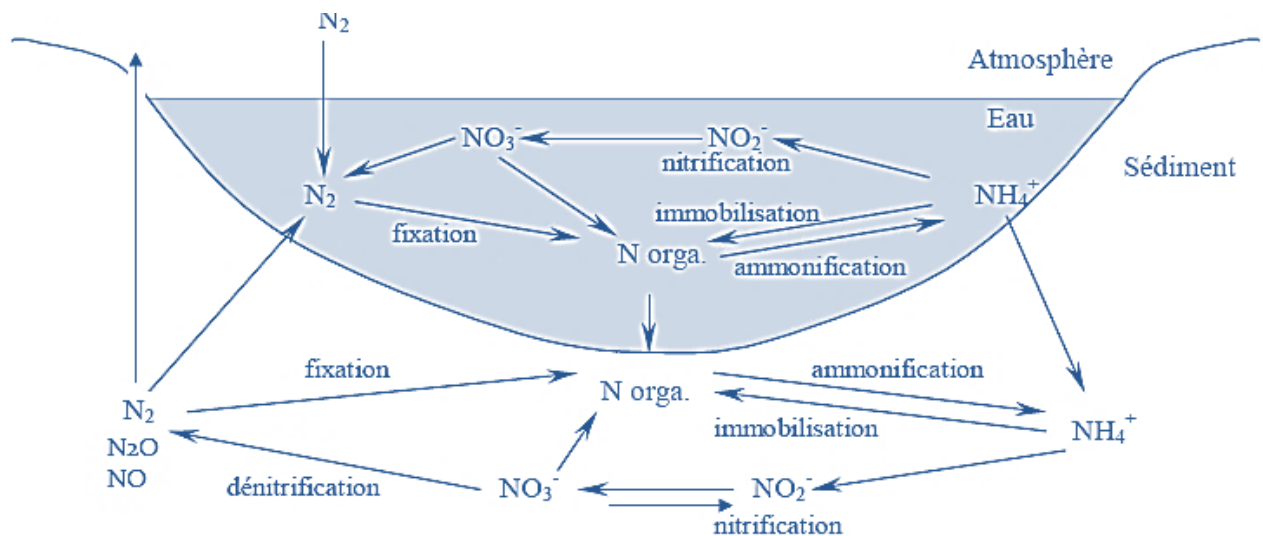


Figure 3: Cycle de l'azote dans les étangs (Beaupied, 1980)

Parmi les principales transformations :

- Ammonification (en conditions anaérobies) : réalisée par des bactéries hétérotrophes³, elle permet la dégradation de la matière organique et la formation d'azote ammoniacal. Ce processus s'opère en continu, aussi bien dans la colonne d'eau

³ Bactéries hétérotrophes : micro-organismes utilisant les composés organiques pour extraire la majeure partie ou la totalité du carbone dont ils ont besoin (Singleton P. et Sainsbury D., 2001)

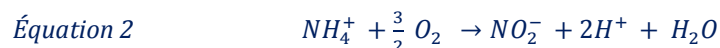
que dans les sédiments) (Beaupied, 1980) et l'interface eau-sédiment constitue le pivot où la matière organique déposée est transformée en azote ammoniacal, puis redistribuée vers la colonne d'eau ou transformée en autres formes d'azote. Les échanges se font par diffusion, advection et remaniements biologiques, et sont forts sensibles à l'oxygénation et à la dynamique physique (Aller, 1988 ; Seitzinger, 1988 ; Kristensen, 2000).

- Minéralisation et l'immobilisation : ces deux mécanismes fonctionnent simultanément et dépendent du rapport C/N (Chen et al., 2017 ; Gagnon, 2009 ; Jiménez-Montealegre et al., 2005 ; Labroue et al., 1995 ; Golterman, 1984).
 - Lorsque C/N > 40, l'azote minéral est assimilé par les micro-organismes, entraînant son Immobilisation.
 - Lorsque C/N < 40, un relargage de l'azote minéral se produit, favorisant sa disponibilité dans le milieu (principalement sous forme de NH_4^+).

Nitrification : transformation de l'azote ammoniacal N(-III) en nitrate

La nitrification correspond, entre autres, à l'oxydation en conditions aérobies de l'ion ammonium (NH_4^+) en nitrate (NO_3^-). Ce processus se déroule en deux étapes successives :

- 1) Oxydation de NH_4^+ en NO_2^- par des bactéries nitreuses (Nitrosomonas) :



- 2) Oxydation de NO_2^- en NO_3^- par des bactéries aérobies du genre nitrobacter :



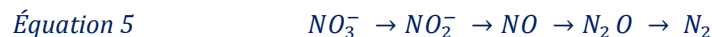
La réaction globale de la nitrification peut s'écrire ainsi :



Il s'agit d'un processus strictement aérobie, qui nécessite deux moles d'oxygène pour l'oxydation d'une mole de NH_4^+ . Ce mécanisme devient limité lorsque la concentration en oxygène dissous est inférieure à 0.3 mg. L^{-1} (Wetzel, 1984).

Dénitrification : élimination de l'azote réactif

La dénitrification correspond à la réduction, en conditions anaérobies, du nitrate (NO_3^-) en diazote (N_2), selon le chemin réactionnel suivant et en fonction des communautés bactériennes présentes :



En effet, cette réaction est assurée par les bactéries aérobies, notamment *Pseudomonas* et *Bacillus*, capables d'utiliser l'oxygène lié au nitrate comme accepteur d'électrons en conditions réductrices. Des études menées dans le monde montrent qu'elle peut supprimer jusqu'à 40 % de l'azote entrant, avec des taux dépassant $200 \mu\text{mol N/m}^2/\text{h}^1$ selon les conditions d'oxygénation, de température et de teneur en matière organique (Caijie et al., 2025 ; Brunet et al., 2021 ; Saunders et Kalff, 2001 ; Beaupied, 1980).

La dénitrification est particulièrement favorisée dans les sédiments riches en matière organique et pauvres en oxygène, où elle constitue un mécanisme majeur d'exportation et d'élimination de l'azote. Le NO_2^- ne s'accumule pas dans le milieu car il est rapidement réduit en N_2 , ce qui permet une perte nette d'azote réactif dans les écosystèmes aquatiques.

c) Dynamique et formes du phosphore dans les écosystèmes aquatiques

Le phosphore joue un rôle central dans les écosystèmes d'eau douce. Etant généralement l'élément limitant de la production biologique, il est reconnu comme le principal facteur déclencheur de l'eutrophisation (Schindler, 2008 ; Anderson et al., 2002). Le schéma ci-dessous illustre les principaux mécanismes du cycle du phosphore (Figure 4).

- *Diversité des formes du phosphore en milieu aquatique*

Le phosphore existe sous deux formes principales : particulaire (incluant colloïdes et cations) et dissoute (minoritaire). Chacune de ces formes peut être organique ou minérale. Les travaux de Syers et al. (1973) et Logan (1982) montrent que la fraction minérale est la plus abondante et représente le point de départ de la majorité des processus biogéochimiques.

Les orthophosphates (PO_4^{3-}), produits d'ionisation de l'acide phosphorique (H_3PO_4), constituent les principales formes minérales disponibles. A l'inverse, la fraction organique dissoute est rarement détectée dans l'eau et les sédiments, car elle est rapidement hydrolysée par les phosphatases libres (Nagedy, 1997 ; Oertli et al., 2013 ; Liu et al., 2017 ; Polauke et al., 2025).

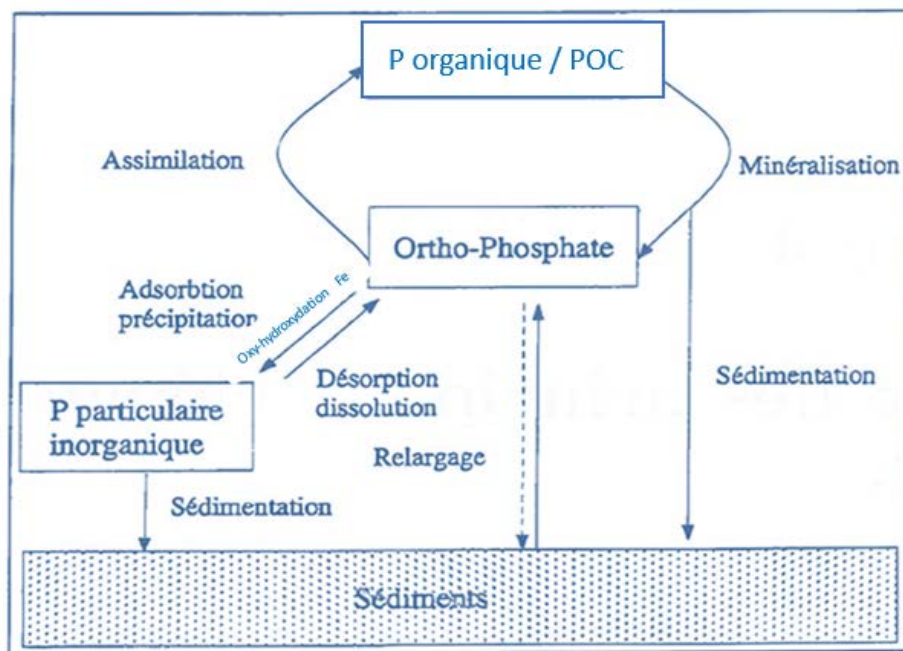


Figure 4: Cycle du phosphore, selon (Labroue et al., 1995)

- *Mécanismes d'adsorption et de désorption*

En milieu aquatique, le phosphore minéral circule principalement sous forme d'ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} . Lorsqu'il est particulaire, il peut être transporté par les matières en suspension et se déposer dans les sédiments.

L'équilibre entre phases dissoutes et particulaires est contrôlé par les phénomènes de sédimentation et de remise en suspension, eux-mêmes influencés par le pH et le potentiel redox (Despreaux, 1990 ; Kraal et al., 2015 ; Ye et al., 2024).

Selon Golterman (1998), la fixation et le relargage du P particulaire dans les sédiments reposent sur deux mécanismes :

- Adsorption des orthophosphates (PO_4^{3-}) sur l'hydroxyde ferrique (goethite) [$\text{Fe}(\text{OOH}) \approx \text{P}$] ;
- Précipitation avec le calcium sous forme d'apatite ($\text{CaCO}_3 \approx \text{P}$).

Lorsque la couche superficielle des sédiments est oxydée, l'hydroxyde ferrique favorise la précipitation du phosphore à l'interface eau-sédiment. En conditions réductrices (anoxie), ce phosphore est relargué massivement, enrichissant ainsi la colonne d'eau (Labroue et al., 1995). Ce relargage peut également résulter de la remise en suspension des sédiments par les remous (vent, courants) ou par l'activité animale, telle que la bioturbation (insectes aquatiques, vers, crustacés comme les écrevisses) (Mainstone, 1993 ; Oertli et al., 2013).

- *Origine des apports en phosphore dans les sédiments*

Les apports du phosphore vers les sédiments proviennent essentiellement de la sédimentation du phosphore lié aux particules en suspension (Kleiner et Stabel, 1989). Ces particules peuvent être de quatre origine distinctes : origines biologiques, origines minérales autochtones, origines minérales allochtones et origines algales.

2. La matière organique en milieu aquatique : dégradation, processus rédox associés et rôle dans la qualité de l'eau

a) Principes et processus principaux de dégradation de la matière organique

La respiration constitue le principal mécanisme déclenchant la dégradation de la matière organique (MO) en milieu aquatique. Ce processus, de nature oxydo-réductrice, se traduit par l'oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone (CO_2) (Tableau 1). Parallèlement, la réduction de l'oxygène (selon sa teneur en O_2 dissous), suivie successivement par la réduction des taux des nitrates, des oxydes de manganèse, des oxydes de fer, des sulfates, puis du dioxyde de carbone (Tableau 1) (Froelich et al., 1979), illustre deux types de séquences caractéristiques :

- Une séquence verticale bien établie des réactions rédox à l'interface eau-sédiment et au sein de la colonne d'eau.
- Une séquence temporelle observée dans les milieux aquatiques riches en carbone organique, correspondant à des variations rapides (voire journalières) de l'état rédox.

Ces successions de processus respiratoires microbiens, prévues par les principes thermodynamiques, ont été confirmées expérimentalement par Galloway et al. (2004), Lovley et Phillips (1988), Knowles (1982).

Lorsque l'ensemble des oxydants est consommé, la matière organique peut persister dans le milieu. Cependant, lorsque le carbone organique est oxydé en CO_2 , les autres constituants organiques subissent une minéralisation. Ce processus conduit notamment à :

- La libération du le phosphore organique sous forme d'ion phosphate (PO_4^{3-}).
- La libération de l'azote organique sous forme d'ammonium (NH_4^+), rapidement oxydé en nitrate (NO_3^-), en conditions aérobies.

La minéralisation de la MO demeure un processus complexe, en raison de la variabilité de l'état d'oxydo-réduction du carbone organique (Ren et al., 2022 ; LaRowe et Van Cappellen,

2011 ; Samuelsson, 2004) et des variations de proportions en éléments nutritifs majeurs tels que l'azote, le phosphore et le soufre (McGroddy et al., 2004 ; Geider et Roche, 2002 ; Elser et al., 2000 ; Fagerbakke et al., 1996 ; Brzezinski, 1985).

Tableau 1: Demi-réactions d'oxydo-réduction de la MO (processus primaire de la dégradation)

Oxydation	
1)	$CH_2O + H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e^-$
Réduction	
2)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
3)	$4/5 NO_3^- + 24/5 H^+ + 4e^- = 2/5 N_2 + 12/5 H_2O$
4)	$1/2 NO_3^- + 5H^+ + 4e^- = 1/2 NH_4^+ + 3/2 H_2O$
5)	$2 MnO_2 + 8 H^+ + 4e^- = 2 Mn^{2+} + 4 H_2O$
6)	$4 MnO(OH) + 12H^+ + 4e^- = 4 Mn^{2+} + 8 H_2O$
7)	$4 Fe(OH)_3 + 12H^+ + 4e^- = 4 Fe^{2+} + 12 H_2O$
8)	$4 FeO(OH) + 12H^+ + 4e^- = 4 Fe^{2+} + 8 H_2O$
9)	$1/2 SO_4^{2-} + 5 H^+ + 4e^- = 1/2 H_2S + 2 H_2O$
10)	$1/2 CO_2 + 4 H^+ + 4e^- = 1/2 CH_4 + H_2O$

b) Processus secondaires d'oxydo-réduction dans la dégradation de la matière organique

L'association de la réaction primaire de dégradation de la MO (réaction 1, Tableau 1) avec les réactions secondaires (réactions 2 à 10) décrit un réseau complexe de processus redox (Tableau 2). L'oxygène, en tant qu'oxydant, intervient dans l'oxydation de divers composés réduits tels que l'ammonium (nitrification), les formes réduites du soufre (H_2S , HS^-), ainsi que Mn^{2+} et Fe^{2+} (précipitation d'oxydes métalliques), ou encore dans la production de CO_2 . Certaines réactions peuvent contourner les voies métaboliques conventionnelles ; par exemple, l'oxydation directe du NH_4^+ en N_2 par les oxydes de MN sans étape de nitrification (Hyacinthe et al., 2001 ; Luther et al., 1997).

Tableau 2: Réactions secondaires décrites dans la littérature

Production de nitrate par nitrification	
(11)	$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$
Oxydation de Mn^{2+} avec l'oxygène	
(12)	$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 4H^+$ $4Mn^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4MnOOH + 8H^+$
Oxydation de Fe^{2+} avec l'oxygène	
(13)	$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+$

Tableau 3 (suite): Réactions secondaires décrites dans la littérature

Oxydation de S(-II) avec l'oxygène	
(14)	$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
Oxydation du CH ₄ avec le O ₂	
(15)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Oxydation de Mn ²⁺ avec le nitrate	
(16)	$5Mn^{2+} + 2NO_3^- + 4H_2O \rightarrow 5MnO_2 + N_2 + 8H^+$
	$10Mn^{2+} + 2NO_3^- + 14H_2O \rightarrow 10MnOOH + N_2 + 18H^+$
Oxydation de Fe ²⁺ avec le nitrate	
(17)	$5Fe^{2+} + NO_3^- + 12H_2O \rightarrow 5Fe(OH)_3 + 1/2 N_2 + 9H^+$
Oxydation du méthane avec le nitrate	
(18)	$5CH_4 + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 4N_2 + 5CO_2 + 14H_2O$
Oxydation de Fe ²⁺ avec les oxydes de Mn	
(19)	$Fe^{2+} + MnOOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + Mn^{2+}$
	$2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H_2O + 2Fe(OH)_3 + Mn^{2+} + 2H^+$
Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du diazote	
(20)	$3/2 MnO_2 + NH_4^+ + 2H^+ \rightarrow 3/2 Mn^{2+} + 1/2 N_2 + 3H_2O$
	$3 MnOOH + NH_4^+ + 5H^+ \rightarrow 3Mn^{2+} + 1/2 N_2 + 6H_2O$
Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du nitrate	
(21)	$8MnOOH + NH_4^+ + 14H^+ \rightarrow 8Mn^{2+} + NO_3^- + 13H_2O$
	$4MnO_2 + NH_4^+ + 6H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + NO_3^- + 5H_2O$
Oxydation de Mn(II) par l'iodate	
(22)	$Mn^{2+} + 1/6 IO_3^- + 3/2 H_2O \rightarrow MnOOH + 1/6 I^- + 2H^+$
Réduction des oxydes de Mn avec les SO ₄ ²⁻	
(23)	$8MnOOH + H_2S + 14H^+ \rightarrow 8Mn_2^+ + SO_4^{2-} + 12H_2O$
Réduction des oxydes de Mn et de Fe avec le méthane	
(24)	$8MnOOH + CH_4 + 16H^+ \rightarrow 8Mn_2^+ + CO_2 + 14H_2O$
(25)	$8Fe(OH)_3 + CH_4 + 16H^+ \rightarrow 8Fe^{2+} + CO_2 + 22H_2O$
Réduction du sulfate avec le méthane	
(26)	$SO_4^{2-} + CH_4 + \rightarrow H_2S + CO_2 + 2H_2O$
Précipitation des sulfures de fer	
(27)	$8Fe(OH)_3 + 9H_2S \rightarrow SO_4^{2-} + 8Fe(OH)_3 + 20H_2O + 2H^+$
Dénitrification avec les sulfures de fer	
(28)	$5FeS_2 + 14NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 5Fe^{2+} + 7N_2 + 10SO_4^{2-} + 2H_2O$

Pour finir, la production de CO₂ et la réduction des sulfates modifient le pH et l'alcalinité, entraînant la dissolution ou la précipitation des carbonates (Martin et Sayles, 1996 ; Berelson et al., 1990 ; Emerson et Bender, 1981)

c) Rapport C/N : indicateur de l'origine et de la réactivité de la matière organique

Le rapport molaire carbone/azote (C/N) de la matière organique phytoplanctonique constitue un indicateur fondamental de sa qualité biogéochimique, de son état de dégradation et de sa biodisponibilité dans les écosystèmes aquatiques. La biomasse phytoplanctonique fraîche présente généralement un rapport proche de la stoechiométrie de Redfield (C:N $\approx$ 6,6), caractéristique d'une matière organique riche en protéines, acides nucléiques et composés azotés labiles, facilement assimilables par les microorganismes hétérotrophes (Redfield, 1934 ; Redfield et al., 1963).

Cependant, lors de la sénescence cellulaire, de la lyse ou de la dégradation bactérienne, l'azote organique est reminéralisé préférentiellement plus rapidement que le carbone, ce qui conduit à une augmentation progressive du rapport C/N dans la matière résiduelle (Meyers, 1994 ; Lehmann et al., 2002). Cette évolution traduit un enrichissement relatif en fractions carbonées plus réfractaires, telles que les polysaccharides structuraux, lipides résistants ou composés humifiés, réduisant ainsi la dégradabilité globale de la matière organique.

Des rapports C/N faibles (<8) sont donc généralement associés à une origine algale récente et hautement biodégradable, tandis que des valeurs plus élevées témoignent d'une matière plus ancienne, transformée ou influencée par des apports terrigènes (Meyers, 1997).

Dans les milieux eutrophisés, cette dynamique influence directement les processus de minéralisation, la demande biologique en oxygène, ainsi que la régénération des nutriments, contribuant aux rétroactions biogéochimiques qui soutiennent l'eutrophisation. Ainsi, le suivi du rapport C/N constitue un outil essentiel pour évaluer la dégradation du phytoplancton, la réactivité de la matière organique particulaire et les trajectoires de transformation du carbone et de l'azote dans les systèmes aquatiques (Geider et La Roche, 2002).

d) La matière organique dissoute : origines, fractions et indicateurs de qualité de l'eau

La matière organique (MO) constitue un paramètre clé pour l'évaluation de la qualité de l'eau, provenant de multiples sources, principalement l'humus. Elle est présente dans les sols du bassin versant et dans la colonne d'eau sous forme dissoute par lixiviation et lessivage (Kononova, 1966).

La matière organique dissoute (MOD) est omniprésente dans tous les systèmes aquatiques et peut être d'origine allochtone ou pédogénique (provenant du lessivage des sols et des processus géologiques) et autochtone ou aquagénique (issue de la production biologique, notamment des algues) (Vouvé et al., 2009).

La MOD peut être classée en deux groupes : substances non humiques et substances humiques (SH) (Schnitzer et Khan, 1972). Les SH constituent un complexe macromoléculaire comprenant les acides humiques, les acides fulviques extractibles et l'humine inextractible (Kononova, 1966). Les activités anthropiques modifient la concentration et la composition de la MO dans les systèmes aquatiques, affectant ainsi la qualité chimique et biologique (Baker et al., 2003).

La spectrométrie de fluorescence 3D (matrice d'excitation et d'émission, MEEF) est un outil performant pour analyser et caractériser la MO (Baker et al., 2003). Les principaux composés

fluorescents identifiés dans les rivières et les eaux usées incluent les substances humiques (acides humiques et fulviques) ainsi que des acides aminés aromatiques fluorescents issus de protéines, tels que le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine (Baker et Spencer, 2004). Ces acides aminés servent de traceurs de l'activité microbienne et des rejets domestiques dans les cours d'eau (Carstea et al., 2009 ; Hudson et al., 2008)

3. Quantification des matières oxydées

Dans l'évaluation de la pollution organique des milieux aquatiques, deux indicateurs sont couramment utilisés : la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO₅). Ces paramètres permettent d'estimer respectivement la quantité totale de matière oxydable et la fraction biodégradable par voie microbienne. Leur combinaison, à travers le rapport DCO/ DBO₅, fournit une indication directe de la biodisponibilité des effluents et de leur impact potentiel sur la qualité de l'eau.

a) Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement l'ensemble de la matière oxydable contenue dans l'eau. Elle s'exprime en mg O₂/L. Des valeurs élevées de DCO traduisent une forte charge en matière oxydable, souvent associée à une contamination organique ou minérale. Cette charge peut provenir d'activités anthropiques ou de processus naturels riches en matière organique (Diab, 2016 ; Rodier et al., 2009 ; Metcalf et Eddy, 2014 ; Li et al., 2017 ; Zhou et al., 2015).

b) Demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO₅)

La DBO₅ quantifie la quantité d'oxygène consommée par les microorganismes pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans l'eau. Cette mesure est réalisée en conditions contrôlées (20°C, à l'obscurité, durant 5 jours). Exprimée en mg O₂/L, la DBO₅ reflète donc la concentration en composés organiques biodégradables dans le milieu aquatique (Rodier, 1996).

DCO et DBO₅ caractérisent la présence de consommateurs d'oxydants/matières oxydables : matière organique, N(-III), H₂S et autres sulfures.

c) Notion de biodisponibilité

Initialement utilisé pour caractériser les effluents urbains et industriels, le rapport DCO/DBO₅ est également employé pour évaluer la biodégradabilité de la matière organique dans les eaux naturelles et les apports diffus, notamment ceux issus des activités agricoles (Rodier et al., 2009 ; Molina et Le Bissonnais, 2009). Il renseigne alors sur la capacité de cette matière à être dégradée par les micro-organismes après son transfert vers les milieux aquatiques par ruissellement ou infiltration. Les seuils généralement admis sont les suivants (Bougherira et al., 2017) :

- (rapport DCO/DBO₅) < 2 : MO facilement biodégradable
- 2 < (rapport DCO/DBO₅) < 3 : MO modérément biodégradable
- (rapport DCO/DBO₅) > 3 : MO peu ou non biodégradable

IV. DYNAMIQUES D'EUTROPHISATION DANS LES MILIEUX AQUATIQUES : INTERACTIONS ENTRE APPORTS NUTRITIFS, HYDROLOGIE ET FONCTIONNEMENT ECOLOGIQUE

La création ou la mise en eau de réservoirs transforme des écosystèmes lotiques et terrestres en milieux lenticques, modifiant les fonctionnements physiques et biologiques et favorisant la sédimentation, l'allongement du temps de séjour de l'eau et la production phytoplanctonique (Félix-Faure et al., 2017).

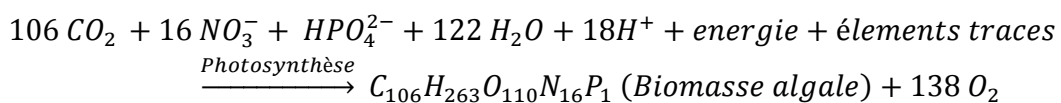
L'eutrophisation, phénomène majeur dans les plans d'eau, résulte d'un enrichissement excessif en nutriments, perturbant l'équilibre entre la disponibilité des éléments nutritifs et la biomasse du phytoplancton et des plantes aquatiques (Ji, 2008 ; Pinay et al., 2017). Elle se manifeste par la prolifération d'algues et de macrophytes, la diminution de la clarté de l'eau, l'anoxie, des phénomènes de toxicité et des pertes de biodiversité. Ces processus peuvent être progressifs ou brutaux et concernent l'ensemble des écosystèmes aquatiques, qu'ils soient d'eau douce, saumâtre ou salée.

L'eutrophisation est désormais reconnue comme un problème global de pollution affectant la qualité de l'eau et les usages industriels, récréatifs et potables des plans d'eau (Ansari et al., 2010 ; Diaz and Rosenberg, 2008 ; Smith, 2003 ; Dodds et al., 2008). Les charges nutritives élevées entraînent une production primaire excessive, qui constitue la principale cause des désordres associés à l'eutrophisation, plutôt que la seule concentration en nutriments (Jørgensen et al., 2005).

1. Rôle des nutriments et dynamique d'assimilation dans les processus d'eutrophisation

L'excès de nutriments constitue le principal moteur du processus d'eutrophisation, le phosphore jouant un rôle déterminant, suivi de l'azote, le carbone, ainsi que certains oligo-éléments et vitamines. Ce phénomène peut être décrit à l'aide de l'équation proposée par Redfield en 1934 (in Wen et al., 2016) :

Équation 6 :



L'équation met en évidence que le phosphore et l'azote constituent les principaux facteurs limitants de la production de biomasse phytoplanctonique dans les masses d'eau naturelles. Le drainage agricole, les rejets d'eau usées industrielles et domestique apportent d'importantes quantités de ces nutriments, favorisant ainsi une augmentation des concentrations en azote et phosphore et induisant une prolifération rapide des algues et des macrophytes. La biomasse algale maximale dépend conjointement de l'apport en nutriments et de la disponibilité lumineuse. Lorsqu'un nutriment essentiel devient indisponible, soit par épuisement de sa réserve, soit sous une forme non assimilable, la croissance algale est limitée par ce seul facteur (Robertson, 1997), conformément au principe du nutriment limitant, fondé sur la réaction de photosynthèse.

Dans les écosystèmes aquatiques, les successions phytoplanctoniques répondent essentiellement aux variations physico-chimiques du milieu, notamment la température,

l'ensoleillement et les concentrations en éléments nutritifs, qui modifient les conditions de croissance. Ces fluctuations favorisent ainsi le remplacement progressif de certaines espèces par d'autres mieux adaptées aux nouvelles conditions (Ji, 2008).

Les rapports relatifs entre nutriments peuvent fluctuer selon les saisons ou d'une année à l'autre, entraînant un changement du facteur limitant au cours du temps : un nutriment peut restreindre la biomasse algale à un moment donné, tandis qu'un autre devient limitant à une autre période (Jung, 2009). De manière générale, il est admis que l'azote constitue le facteur limitant prédominant dans les milieux marins côtiers, tandis que dans les systèmes d'eau douce, le phosphore joue le rôle principal (Howarth et Marino, 2006 ; Ji, 2008).

2. Facteurs, indicateurs et mécanismes de l'eutrophisation des plans d'eau

La biomasse phytoplanctonique dans un plan d'eau augmente généralement avec la charge en nutriments, jusqu'à un seuil au-delà duquel la croissance des algues se stabilise, indiquant que d'autres facteurs environnementaux peuvent limiter leur développement (Cowen et Lee, 1976 ; Jung, 2009). Parmi ces facteurs, la lumière est essentielle à la photosynthèse, mais une exposition trop intense ou une forte turbidité limitant la pénétration lumineuse peut freiner la croissance du phytoplancton (Scheffer et al., 1993). La température est un paramètre physique important parce qu'elle impacte la vitesse des réactions chimiques des nutriments, la vitesse de décomposition des matières organiques et la vitesse de croissance des algues. Elle a également des effets sur la quantité d'oxygène dissous que l'on retrouve dans le milieu (Jørgensen et al., 2013 ; Ji, 2008). Lorsque la température augmente, les périodes de l'année propices à la photosynthèse se rallongent, ce qui mène à des situations où le manque d'oxygène dans le milieu devient plus important (Portnoy, 1991). Cela cause des concentrations plus élevées en NH_4^+ toxiques pour les organismes aquatiques (Mulholland et al., 1997), stimule les décomposeurs et libère davantage de nutriments dans la colonne d'eau (Pant, 2001).

Echanges thermiques dans les plans d'eau et leur impact écologique :

Les échanges thermiques dans les étangs résultent d'interactions complexes entre l'atmosphère, la colonne d'eau et le substrat, et conditionnent de manière déterminante leur fonctionnement écologique. Sous l'effet du rayonnement solaire estival, la masse d'eau se stratifie en couches thermiquement distinctes, avec la formation d'un épilimnion superficiel chaud et bien mélangé, surmontant un hypolimnion plus froid et isolé, séparé par une thermocline marquée (Wetzel, 2001). Cette stratification saisonnière limite fortement les échanges verticaux de chaleur, mais également ceux d'oxygène et de nutriments, favorisant ainsi la désoxygénation progressive des couches profondes et l'accumulation de composés réduits (Kalff, 2002). À l'inverse, durant les périodes plus froides, le refroidissement de la surface et l'action du vent induisent un brassage complet de la colonne d'eau, rétablissant l'homogénéité thermique et permettant la remise en circulation des éléments nutritifs (Imberger et Patterson, 1990). Ces dynamiques thermiques influencent directement la distribution des organismes, la productivité primaire, la décomposition de la matière organique et, plus largement, la résilience de l'écosystème face aux perturbations climatiques (Moss, 2010). Ainsi, les régimes thermiques des étangs constituent un déterminant majeur de

leur équilibre écologique et de leur capacité à maintenir des communautés biologiques diversifiées.

Autres facteurs impactant le fonctionnement écologique des étangs :

En plus de la température, les précipitations et les vents sont également des facteurs importants dans les échanges auxquels sont soumis les milieux aquatiques. Des conditions météorologiques avec peu de précipitations, une température élevée et sans vent, tendent à la stagnation de la masse d'eau ainsi qu'au réchauffement de la couche superficielle par rapport aux couches profondes. Cette stratification thermique et chimique, lorsqu'elle se maintient, tend à favoriser le développement de l'eutrophisation en amplifiant les échanges entre nutriments et micro-organismes (Thuret-Benoist, 2019 ; Pinay et al., 2017). À l'inverse, le vent et des précipitations importantes favorisent les apports en nutriments par ruissellement et percolation des sols (Paerl et Huisman, 2009 ; Vinçon-Leite et Casenave, 2019). De plus, ces conditions ont pour effet de brasser la colonne d'eau qui va homogénéiser l'oxygène et les nutriments, favorisant le développement des cyanobactéries (Li et al., 2015).

Les phénomènes d'exondation et de mise en eau constituent également des processus hydrologiques centraux dans la dynamique des petits plans d'eau, modulant fortement leurs caractéristiques physiques, biogéochimiques et écologiques. Les phases d'exondation, souvent liées aux variations saisonnières du niveau d'eau ou aux épisodes de sécheresse, favorisent l'oxygénation et la minéralisation des sédiments, entraînant une libération accrue de nutriments lors de la remise en eau (Baldwin et Mitchell, 2000). À l'inverse, les périodes de submersion prolongée induisent une réduction des conditions oxydatives, favorisant l'accumulation de matière organique et la mobilisation d'éléments tels que le phosphore ou le fer (Reddy et DeLaune, 2008). Ces alternances influencent la structure des communautés végétales et microbiennes, la productivité primaire et la dynamique des gaz à effet de serre, en particulier dans les systèmes peu profonds où les interactions entre sédiments et colonne d'eau sont particulièrement étroites (Van Geest et al., 2005). Ainsi, les cycles d'exondation et de mise en eau jouent un rôle déterminant dans la trajectoire écologique des petits plans d'eau et leur réponse aux pressions climatiques et anthropiques. Dans le cas spécifique des étangs de Brenne, le fonctionnement hydrologique se caractérise par une phase d'isolement quasi complet d'une durée moyenne d'environ trois mois, induite par la fermeture de la bonde. Elle coïncide le plus souvent avec des conditions favorables au développement algal, contribuant ainsi à l'accentuation du risque d'eutrophisation. Toutefois, cette simultanéité n'est pas systématique et dépend du statut trophique initial et des conditions météorologiques.

En outre, les fluctuations piézométriques influencent fortement la dynamique biogéochimique des sédiments. En effet, l'assèchement temporaire des substrats modifie leurs propriétés physico-chimiques et favorise la libération des principaux nutriments (Bornette G. et al., 2017 ; Song et al., 2007). Toutefois, dans le cadre de notre étude, la nature argilo-gréseux du substrat réduit considérablement la probabilité d'occurrence de ce phénomène, comme le suggère l'analyse de la carte géologique.

Enfin, les processus d'érosion et de sédimentation constituent des mécanismes essentiels dans la régulation de la disponibilité et des flux de nutriments, tant pour les organismes aquatiques que terrestres, le long des cours d'eau et de leurs berges (Bornette G. et al., 2017 ; Stromberg J.C. et al., 2007). Ces dynamiques influencent notamment le transfert de particules

fines et de matière organique, pouvant enrichir ou appauvrir localement les milieux récepteurs. Dans notre contexte, leur rôle apparaît limité en raison de la faible superficie des bassins versant considérés, qui réduit l'ampleur des phénomènes érosifs et sédimentaires.

3. Critères d'évaluation de l'eutrophisation

L'évaluation du degré d'eutrophisation des plans d'eau repose sur plusieurs variables clés :

- Le phosphore total est l'indicateur principal de l'état trophique, car il limite la croissance des algues et reflète le potentiel de biomasse algale (Scholten et al., 2005 ; Carlson, 1977).
- La chlorophylle-a est un indicateur biologique fiable de la biomasse phytoplanctonique et de la qualité trophique, sa concentration augmente avec l'enrichissement en nutriments (Dennis, 2005).
- La transparence de l'eau, mesurée à l'aide du disque de Secchi, fournit une estimation simple et peu coûteuse de l'état trophique : elle diminue lorsque les particules en suspension, y compris les algues, augmentent. Cependant, cette mesure peut varier spatialement selon la distribution des algues et du vent (Dennis, 2005).
- L'oxygène dissous reflète la dégradation de la matière organique : dans les lacs eutrophes, l'hypolimnion peut devenir anoxique, affectant la faune aquatique (Preece et al., 2019 ; Jenny et al., 2016 ; Ansari et al., 2013 ; Müller et al., 2012).
- La demande biochimique en oxygène (DBO5) est étroitement corrélée à la biomasse algale, intégrant à la fois les apports externes et la production primaire dans le plan d'eau (Jørgensen, 2005 ; Xiao-long et al., 2007).

4. Typologie trophique des étangs

De nombreuses études consacrées aux impacts de l'eutrophisation se sont focalisées principalement sur trois phénomènes majeurs : les efflorescences algales (blooms), la diminution de la biodiversité et l'augmentation des situations d'anoxie ou d'hypoxie (Kajgrová et al., 2024 ; Touchart, 2020 ; Boynton et al., 1996 ; Cooper et Brush, 1993). Parmi ceux-ci, l'installation de conditions anoxiques est celle qui modifie le plus profondément les processus biogéochimiques. La survenue d'un déficit en oxygène dissous dans un milieu aquatique affecte directement les mécanismes biogéochimiques régulant, au sein de la colonne d'eau, les concentrations en nutriments, ainsi que la teneur en chlorophylle a (Conley et al., 2009).

Bien que les normes de l'OCDE aient été initialement développées pour les lacs, elles constituent un cadre utile pour l'analyse des étangs, qui, en tant que milieux lenticques, présentent des processus écologiques comparables (Grilli, F., et al., 2023 ; Eaufrance, 2023 ; Jacquet et al., 2014). L'application de ces normes aux étangs s'adapte aux caractéristiques propres à ces écosystèmes, telles que leur superficie limitée, la durée souvent courte de séjour de l'eau et une forte sensibilité aux apports diffus.

Les normes mises en place par l'OCDE (Tableau 3) permettent d'évaluer la capacité des lacs à produire des matières végétales (notamment le phytoplancton) et animales. Les niveaux de transparence (par la mesure au disque de Secchi), de chlorophylle a et de phosphore total influencent une classification allant d'un état ultra-oligotrophique (eaux claires, pauvres en nutriments et à production limitée) à un état hyper-eutrophique (eaux très turbides, très riches en nutriments et à production phytoplanctonique dominante) des plans d'eau.

Tableau 4: Classification trophique des lacs (OCDE, 1982) D'après Carvalho et al., 2006.

	Moyenne annuelle phosphore total (µg/l)	Moyenne annuelle chlorophylle a (µg/l)	Maximum annuel chlorophylle a (µg/l)	Moyenne annuelle de profondeur au disque de Secchi (m)
Ultra- oligotrophique	<4	<1	<2,5	>12
Oligotrophique	<10	<2,5	<8	>6
Mésotrophique	10-35	2,5-8	8-25	6-3
Eutrophique	35-100	8-25	25-75	3-1,5
Hyper- eutrophique	>100	>25	>75	<1,5

Par ailleurs, plusieurs auteurs (Wetzel, 2001 ; Wollenweider et Kerekes, 1982) ont proposé une classification en quatre états trophiques, allant de l'oligotrophie (faible niveau trophique) à l'hypertrophie (niveau très élevé), en passant par la mésotrophie et l'eutrophie. Ces stades sont synthétisés dans le tableau 4.

Tableau 5: Statut trophique en fonction des concentrations de chlorophylle a, phosphore total et transparence (Wetzel, 2001 ; Wollenweider et Kerekes, 1982)

	Statut trophique			
	Oligotrophe	Mésotrophe	Eutrophe	Hypertrophe
Phosphore total (mg/m ³)	< 10	10-35	35-100	> 100
Chlorophylle a (mg/m ³)	< 25	2.5-8	8-25	> 25
Transparence (m)	> 3	1.5-3	0.7-1.5	< 0.7

Le passage d'un faible niveau trophique à un niveau élevé se traduit par une augmentation notable de la productivité globale de l'écosystème, en particulier chez les producteurs primaires tels que les algues et les macrophytes (Oertli et al., 2013).

Outre les nutriments, principaux moteurs de l'eutrophisation, certains composés présents en faible concentrations, tels que les éléments traces métalliques, peuvent également jouer un rôle significatif dans la dégradation de la qualité chimique et écologique des milieux aquatiques.

V. DISTRIBUTION, SOURCES ET MOBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES MILIEUX AQUATIQUES : IMPLICATIONS POUR LA QUALITE ECOLOGIQUE

Les sols renferment naturellement divers éléments traces métalliques (ETM), dont certains sont essentiels à la croissance des plantes (Viard, 2006). Cependant, certains métaux, tels que le plomb, le mercure et le cadmium, présentent des risques écologiques importants (Larrose, 2011). Leur transfert vers les milieux aquatiques se fait par le ruissellement, le lessivage des sols ainsi que par les dépôts atmosphériques, sous différentes formes chimiques. Les activités humaines, notamment l'agriculture, l'exploitation minière, l'industrie et le trafic automobile, accentuent ce phénomène, augmentant la contamination des écosystèmes et posant des risques pour la santé humaine et l'environnement lorsque les concentrations dépassent les seuils critiques. (Larrose, 2011 ; Thevenon et al., 2011 ; Feyte et al., 2010 ; Coynel, 2009 ; Devez, 2005 ; Monna et al., 2000).

Le tableau 5 synthétise les groupes d'ETM et leur mobilité dans les milieux.

Tableau 6: Mobilité des éléments traces métalliques (Drever, 2005).

Eléments traces métalliques	Mobilité
Zr, Ti, Ta	Plus immobiles
Zn, Cr, V, Th, Pb	Non-mobiles
As, Sb, Mo, Cd	Très mobiles
U, Co, Cu, Ni	Modérément mobiles

1. Origines et sources environnementales des métaux

La contamination métallique des sédiments résulte de sources naturelles et anthropiques. (Figure 5) :

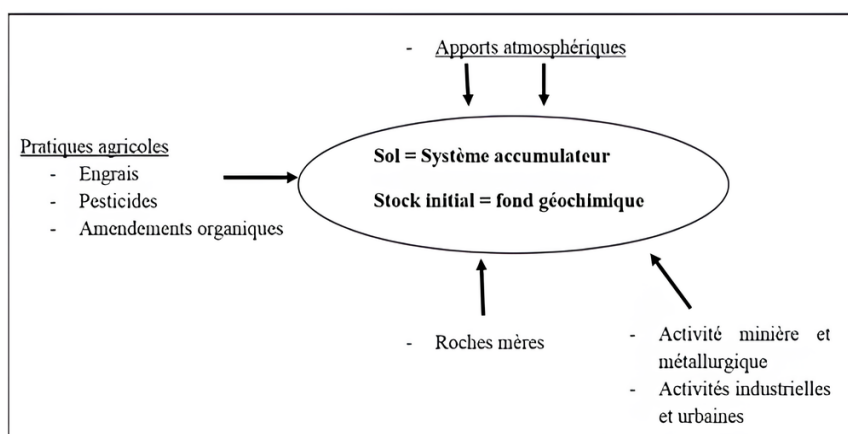


Figure 5 : Provenance des métaux traces dans les sols (Robert et Juste, 1999)

- **Origine naturelle** : les métaux peuvent provenir de sources géologiques et pédologiques. L'altération des roches et des sols constitue le principal mécanisme naturel de libération des métaux vers les milieux aquatiques. Les minéraux (sulfures, oxydes, carbonates ou silicates) se décomposent progressivement sous l'action de processus physico-chimiques tels que l'oxydation, l'hydrolyse, la dissolution et le lessivage par l'eau de pluie. Ces processus

entraînent la libération d'éléments comme le zinc, le cuivre, le nickel ou le cadmium dans le sol, et par ruissellement ou infiltration, dans les plans d'eau (Bourrelier et Berthelin, 1998).

D'autres sources naturelles, moins importantes, comprennent le cycle biogéochimique sols-plantes (absorption et redéposition des métaux par la végétation), l'érosion et le lessivage des sols, ainsi que les émissions volcaniques (Mouloubou, 2015).

- Origine anthropique : Le développement urbain, industriel et agricole a entraîné une augmentation significative des métaux traces dans les sédiments, estimée mondialement à 22 000 t de cadmium, 939 000 t de cuivre, 783 000 t de plomb et 1 350 000 t de zinc (Sahli et al. 2025 ; Singh et al., 2003 ; Nriagu et Pacyna, 1988). Les principales sources anthropiques sont : la pollution atmosphérique (rejet industriels, gaz d'échappement, poussières), la pollution agricoles (engrais, pesticides, boues de station d'épuration contenant Cu, Pb, Zn), et la pollution industrielle (rejets des industries chimiques, métallurgiques et minières, ainsi que des centrales nucléaires). Ces métaux sont non biodégradables, et leur accumulation dans les sédiments peut affecter l'écosystème et la santé humaine via la chaîne trophique (Huynh, 2009).

Le tableau 6 synthétise les sources potentielles de certains éléments étudiés selon différents auteurs.

Tableau 7: Les sources anthropiques potentielles de certains éléments traces métalliques

ETM	Origines anthropiques potentiels
Cu	• Béton et asphalte • Usure de matériaux : roulements, brosses, garnitures de freins • Corrosion de métaux : plomberie en cuivre • Produits chimiques : fongicides, insecticides, antisalissures, algicides
Ni	Lubrifiant, placage de métal, usure de frein, carburant diesel et échappement de véhicule
Pb	• Sources anthropiques d'ETM : Carburants, pneumatiques, lubrifiants, matériaux de construction, produits chimiques, déchets industriels. • Polluants métalliques d'origine humaine : Issus des transports, de l'industrie, de l'agriculture et des déchets.
Zn	• Industrie automobile : pneus, huiles et graisses, freins. • Industrie chimique : Fabrication de batteries, de peintures, de pesticides. • Métallurgie : Galvanisation, placage, fonte. • Construction : Béton, asphalte, revêtements. • Énergie : Combustion du charbon, incinération et combustion du bois. • Agriculture : Engrais phosphatés, boues d'épuration.
Cd	Lubrifiants, combustibles fossiles, pneus, industries métallurgiques, agriculture, traitement des eaux usées, peintures, batteries, pesticides.

2. Métaux lourds dans les étangs et plans d'eau en France

Diverses études (Pena, 1989 ; Durand et al., 2004 ; Portet-Koltalo et al., 2019) ont porté sur la distribution et la mobilité des métaux lourds dans les sédiments d'étangs français. Elles ont révélé de fortes interactions entre métaux, caractéristiques des milieux étudiés et apports anthropiques.

Dans l'étang de Thau, une lagune méditerranéenne, Pena (1989) a analysé treize métaux, parmi lesquels le cadmium, le cuivre, le plomb ou encore le zinc, et a montré que la

concentration en métaux lourds est fortement corrélée avec la matière organique et la fraction fine des sédiments. La répartition spatiale des éléments traces métalliques dans la lagune n'est pas homogène. Les concentrations les plus élevées se trouvent dans le secteur nord, où les apports issus des zones urbanisées et industrialisées du bassin versant demeurent plus importants. Toutefois, cette distribution ne s'explique pas uniquement par les sources externes : elle est également renforcée par la nature des sédiments locaux. En effet, les zones où les particules fines et la matière organique sont abondantes (dont la fraction est fortement corrélée aux teneurs métalliques) présentent une capacité accrue à piéger et à accumuler les métaux. L'étude souligne enfin le rôle des processus internes, notamment le relargage des métaux depuis les sédiments sous conditions réductrices et leur assimilation temporaire par le phytoplancton, qui contribuent ensemble au maintien et à la redistribution des ETM dans le système lagunaire.

Durand, Ruban et Amblès (2004) ont quant à eux étudié plusieurs étangs de rétention urbains et routiers. Leur étude montre que la mobilité des métaux lourds dépend de leur forme chimique (espèce chimique) et des paramètres physico-chimiques du milieu : le cadmium et le zinc sont des éléments potentiellement facilement libérables, particulièrement dans un milieu acide, alors que le nickel, le chrome, le cuivre et le plomb restent le plus souvent fortement associés aux sédiments, adsorbés en particulier à la surface des fractions fines. Bien que ces travaux portent sur des systèmes anthropisés, ils apportent des éléments utiles pour comprendre les mécanismes généraux de mobilisation des métaux, montrant que certains d'entre eux peuvent, à court terme, redevenir disponibles pour l'environnement et la faune aquatique au gré des variations de pH ou de la teneur en matière organique.

Portet-Koltalo et al. (2019), lors de leur étude de l'étang de Martot (étang du bassin de la rivière Eure, ancien étang de barrage), ont mesuré la bioaccessibilité des métaux ainsi que celle de plusieurs polluants organiques. Leur travail met en évidence que la disponibilité des métaux est influencée non seulement par la matière organique et la granulométrie des sédiments, mais également par leurs interactions avec d'autres polluants.

Dans l'ensemble, ces travaux convergent vers un même constat ; les étangs, qu'ils soient naturels, lagunaires, de barrage ou de rétention, constituent des réservoirs significatifs de métaux lourds. L'éventuel niveau de contamination des sédiments, ainsi que sa distribution spatiale, est influencé par la granulométrie, les teneurs en matières organiques (MO) et les sources de pollution d'origine anthropique. La mobilité des éléments traces métalliques (ETM) dépend à la fois des conditions physico-chimiques du milieu (en particulier dans les couches superficielles des sédiments et à l'interface eau-sédiment, où les variations de pH, de potentiel redox ou de teneur en matière organique contrôlent leur remise en solution), et de leur forme chimique. Les métaux les plus mobiles, comme le cadmium (Cd) et le zinc (Zn), se présentent majoritairement sous des formes échangeables, carbonatées ou faiblement adsorbées sur les oxydes de fer et de manganèse, ce qui les rend facilement relargables en conditions acides ou réductrices. À l'inverse, le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cuivre (Cu) et le plomb (Pb) sont principalement associés à des phases stables telles que les sulfures, les oxydes amorphes ou les complexes organo-métalliques, expliquant leur moindre mobilité et bioaccessibilité.

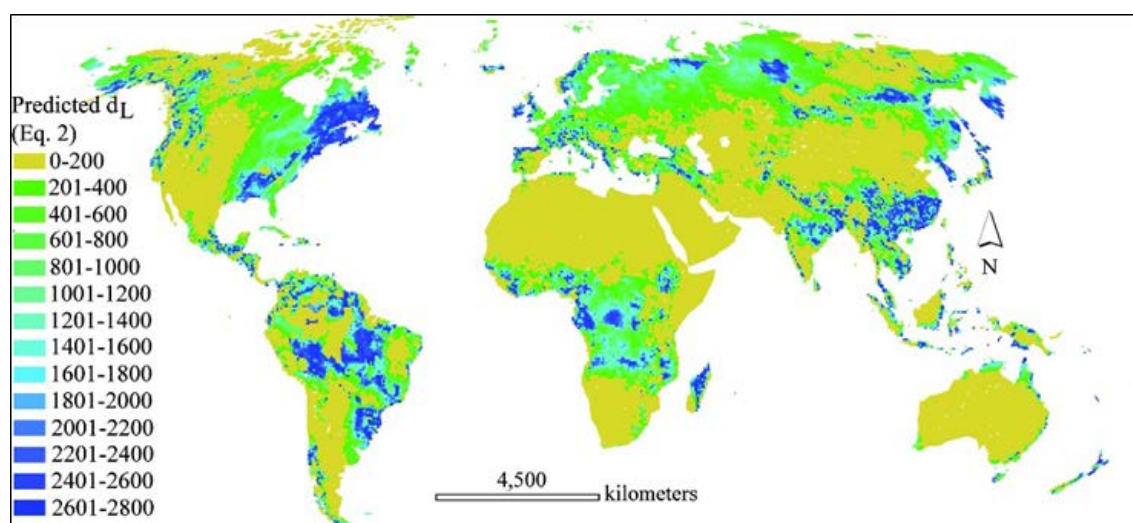
Ces états des lieux imposent de prendre en compte conjointement la distribution des contaminants, leurs spécificités chimiques et métaux en formes accessibles pour le vivant pour juger du risque écologique des étangs.

VI. ÉTAT DES CONNAISSANCES DES CHARGES NUTRITIVES

La compréhension des charges nutritives dans les milieux aquatiques requiert une approche à plusieurs échelles, du global au local. Les apports en azote et en phosphore, ainsi que leurs effets sur les écosystèmes, varient selon les contextes géographiques, les usages des sols et l'intensité des pressions humaines. L'analyse des connaissances disponibles aux différentes échelles permet ainsi de mieux saisir les dynamiques et les processus qui influencent l'équilibre des milieux aquatiques.

1. À l'échelle mondiale

Les connaissances sur les écosystèmes lenti-ques restent partielles en raison du manque de données sur la taille et la localisation des lacs et étangs. L'utilisation d'un modèle basé sur la loi de distribution de Pareto (Downing et al., 2006), à l'échelle mondiale permet d'estimer que la surface occupée par les lacs serait environ deux fois plus grande que ce qui était estimée auparavant, avec environ 4,6 millions de km² à la surface des continents terrestres. C'est le nombre très important de petits plans d'eau, de moins de 1 km², qui détermine la surface globale (Figure 6). Ceci démontre l'importance de la prise en compte de manière explicite les lacs et étangs dans les bilans globaux des cycles biogéochimiques. Cependant, et malgré ces progrès, de nombreuses régions du monde (Bassin du Mékong (Lao PDR, 2023) ; Afrique subsaharienne (Digital Earth Africa, 2025) ; bassin amazonien (OTCA, 2023) sont encore dans l'incapacité d'établir des bilans clairs sur le véritable état d'eutrophisation et sur les origines des apports en nutriments (azote et phosphore) dans les plans d'eau. En effet, au cours du dernier demi-siècle, le nombre de systèmes affectés par des problèmes liés à une faible concentration en oxygène dissous n'a cessé d'augmenter (Diaz et al., 2004).



Plus de 140 zones hypoxiques ou anoxiques sont identifiées chaque année à l'échelle du globe, avec des surfaces allant de 0,5 km² (Inre Verkviken , Finlande) à 70 000 km² (Baltic Proper, mer Baltique) (Figure 7).

Ces systèmes observent de nombreux cas de diversité face à ces épisodes de réduction de l'oxygène, du simple constat de changement à la mortalité massive de la faune benthique.

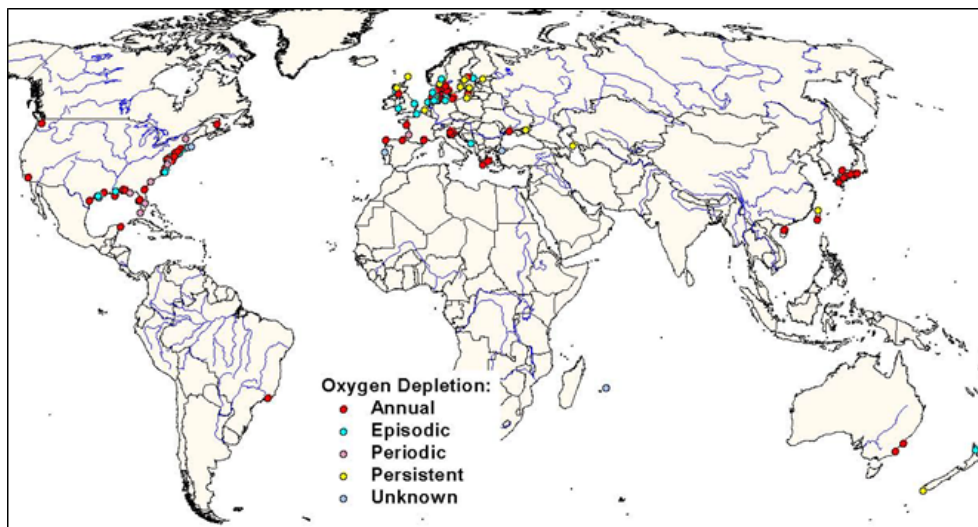


Figure 7: Répartition mondiale des 146 zones d'appauvrissement en oxygène liées à l'eutrophisation. (D'après Diaz R. J. et al., 2004)

Des études menées sur des zones côtières des États-Unis et de l'Europe (Selman et al., 2008) indiquent que 78 % des côtes continentales américaines et près de 65 % de la côte atlantique européenne sont affectées par l'eutrophisation.

Sur les 415 zones recensées dans le monde comme présentant un certain degré d'eutrophisation, 169 le sont par l'absence d'oxygène, 233 sont problématiques et seulement 13 semblent s'en sortir (Figure 8).

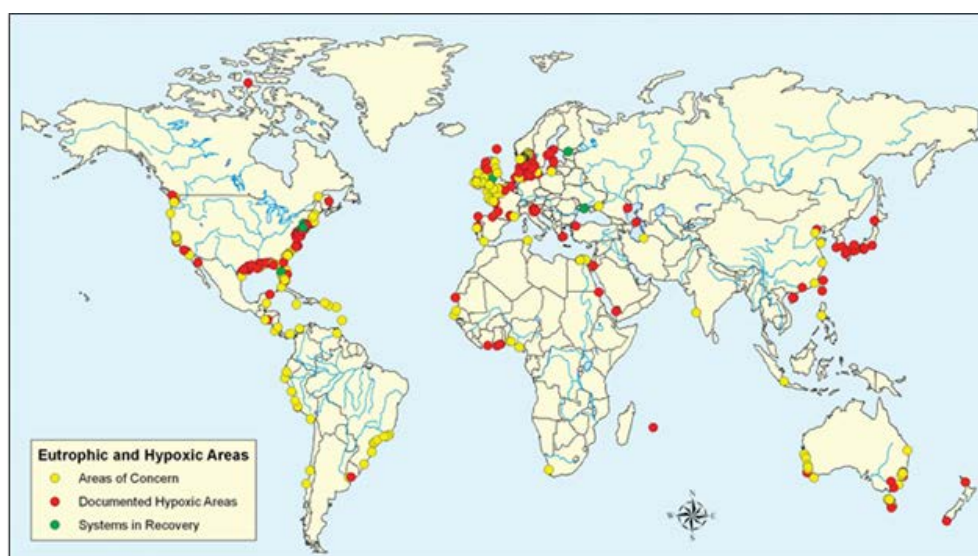


Figure 8: Cartographie de l'état d'eutrophisation des zones côtières (in Selman M. et al, 2008)

En outre, on observe des proliférations répétées de cyanobactéries dans de nombreux lacs et estuaires en retrait de l'océan tels que ceux du lac Victoria (Afrique), des lacs Érié et Michigan (États-Unis-Canada), du lac Okeechobee (Floride, États-Unis), du lac Ponchartrain (Louisiane, États-Unis), du lac Taihu (Chine), mais aussi dans la mer Baltique, dans la mer Caspienne, le long des rivières menant à la baie de Chesapeake, dans la lagune d'Albemarle-Pamlico (Caroline du Nord), dans la baie de Floride, dans l'estuaire de la rivière Swan (Australie), et au Patos au Brésil (Paerl et Otten, 2013).

Les zones concernées sont sans doute largement sous-estimées, mais faute de données pour de nombreuses régions du monde, en particulier en Asie, en Afrique, en Amérique latine et dans les Caraïbes, il reste difficile d'avoir une réelle idée de l'ampleur du phénomène, en particulier pour les petits plans d'eaux. Au regard de l'industrialisation, de l'intensification agricole et de la croissance démographique, il est pour le moment difficile de savoir où nous en sommes à l'échelle de la planète en termes d'eutrophisation des milieux aquatiques.

a) Cas du golfe de Guinée

En parallèle aux zones continentales et côtières, certains auteurs (Oudot C., 1983) se sont intéressés aux processus ayant lieu lors des échanges avec l'eau de mer. C'est le cas, en particulier du Golfe de Guinée (Figure 9) qui correspond à l'océan Atlantique intertropical oriental. La distribution des nutriments dans les océans est affectée, de manière générale, par l'action des organismes vivants. Un processus cyclique régit les échanges de nutriments entre l'eau de mer et la biomasse, où deux phases sont mises en jeu, à savoir la photosynthèse et la régénération (Oudot C., 1983). Toutefois, dans certaines zones, la faiblesse du cadre réglementaire et la pression croissante des activités humaines contribuent fortement à la dégradation de ces environnements marins, altérant ainsi leur équilibre écologique (Scheren et al., 2002 ; Khan et al., 2023).

Les sels nutritifs les plus étudiés dans ce milieu sont les composés minéraux combinés de l'azote (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) et du phosphore (PO_4^{3-}) (Spencer, 1975).

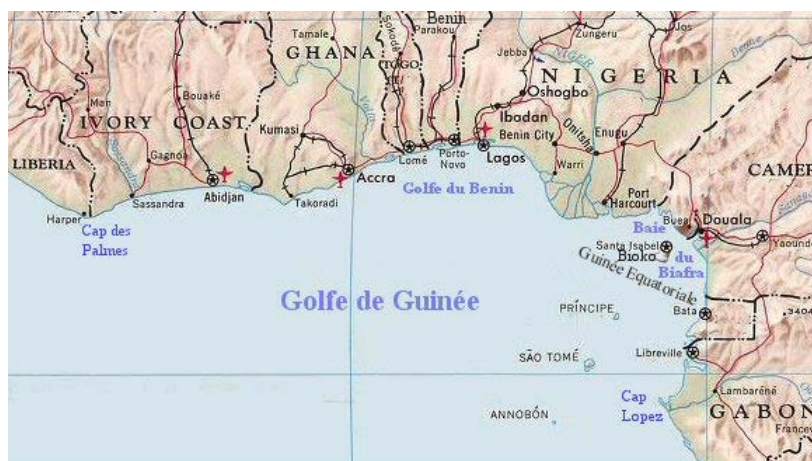


Figure 9: Localisation du golfe de Guinée, qui s'étend sur la côte occidentale d'Afrique depuis le cap des Palmes (frontière du Libéria et de la Côte d'Ivoire), jusqu'au cap Lopez (au Gabon) et qui forme le golfe du Bénin et la baie du Biafra (Source : cosmovisions/encyclopédie)

Ces derniers sont prélevés des couches éclairées de l'océan durant la photosynthèse par les producteurs primaires. Ils sont ensuite redistribués dans la colonne d'eau au stade final de la

phase de régénération comme produits d'excrétion des producteurs primaires et secondaires ou de décomposition des déchets organiques sous l'action des micro-organismes. Sans oublier que ces éléments nutritifs subissent l'action des océans, et sont donc transportés par l'advection horizontale ou verticale, ou échangés d'une masse d'eau à une autre par la diffusion turbulente (Oudot C., 1983). L'auteur montre que dans le Golfe de Guinée (zone caractérisée par une production biologique quasi continue), la couche mixte superficielle se trouve fréquemment fortement appauvrie en nitrates, nitrites et ammonium, et très peu pourvue en phosphates. En dessous de cette couche, jusqu'à la profondeur de l'interface où le gradient thermique (la thermocline) est marqué, la régénération des sels minéraux devient la phase dominante, entraînant une augmentation rapide des concentrations nutritives avec la profondeur. Il précise également que ces sels nutritifs restent généralement confinés sous la zone euphotique (couche éclairée) en raison de la barrière qu'impose la stratification thermique, et constituent concrètement une « réserve profonde » de nutriments minéraux dans la région.

b) Cas du lac Champlain, baie Missisquoi et la rivière Richelieu (USA et Canada)

Plusieurs travaux (Winchell et al., 2015 ; Vermont DEC, 2013 ; Smeltzer et al., 2012 ; NEIWPC, 2019) ont étudié l'apport en nutriments et leurs impacts dans des écosystèmes aquatiques transfrontaliers, notamment dans le bassin versant de la baie Missisquoi du lac Champlain (Figure 10). Ce bassin, d'une superficie de 3105 km², s'étend à 58 % dans l'état du Vermont (Etats-Unis) et à 42 % dans la province du Québec (Canada).

Ces différentes études ont révélé que la baie Missisquoi est eutrophe depuis plusieurs décennies. L'examen des données montre que la concentration en phosphore a augmenté de 72 % de 1979 à 2009, et que celle de la chlorophylle a doublé au cours de la même période (Smeltzer et al., 2012).

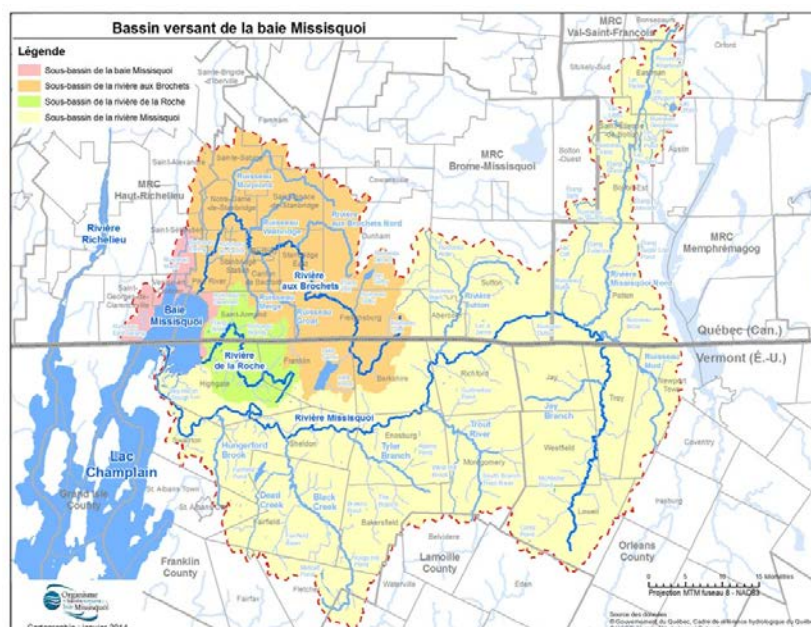


Figure 10: Localisation du bassin versant de la baie Missisquoi

Le graphique ci-dessous (Figure 11) illustre l'ampleur des dépassements des concentrations moyennes annuelles de phosphore à la station 50 depuis 1992, par rapport à la cible de 0,025

mg/L (LCBP,2018). Les analyses ont révélé également qu'environ 74 % de l'apport de phosphore provient de seulement 20 % du secteur du bassin versant et que 92 % du phosphore total provient de seulement 50 % du bassin versant (Winchell et al., 2015).

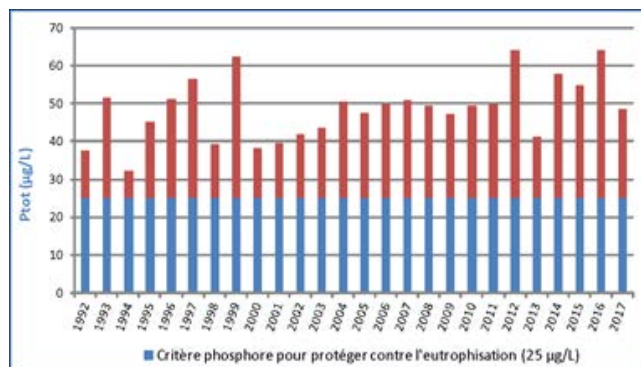


Figure 11: Concentrations moyennes en phosphore de 1992 à 2017 à la station 50.

Enfin, les analyses ont montré que l'ampleur des apports en phosphore devrait croître sous l'effet des changements climatiques, principalement en raison de l'augmentation de la fréquence et de l'intensité des précipitations extrêmes, favorisant le ruissellement et l'érosion des sols. Selon les projections de Winchell et al. (2015), cette tendance pourrait se traduire par une hausse des flux de phosphore comprise entre 21 et 57 % de la charge de sédiments.

c) Charges nutritives mondiales sous l'effet de l'agriculture

À l'échelle mondiale, de nombreux travaux ont montré que les activités humaines, et en particulier l'agriculture, constituent la principale source d'apports en nutriments dans les plans d'eau (Beusen et al., 2016).

Seitzinger et al. (2005) ont développé un modèle distribué permettant d'évaluer la contribution anthropique aux cycles biogéochimiques de l'azote et du phosphore. Appliqué à 5761 bassins versants à travers le monde, ce modèle a révélé que les apports d'azote inorganique dissous sont dominés par les sources agricoles.

L'Europe apparaît comme une zone critique, où les flux de nutriments atteignent les valeurs les plus élevées à l'échelle mondiale. Selon Seitzinger et al. (2005), les apports d'azote inorganique dissous provenant des bassins versants européens dépassent fréquemment 1 000 à 2 000 kg N·km⁻²·an⁻¹, contre moins de 200 kg N·km⁻²·an⁻¹ dans plusieurs régions d'Afrique ou d'Amérique du Sud. Parallèlement, les apports de phosphore inorganique dissous atteignent jusqu'à 150 kg P·km⁻²·an⁻¹ dans certaines zones d'agriculture intensive d'Europe de l'Ouest, soit des niveaux parmi les plus élevés observés à l'échelle mondiale.

Ces résultats ont été confirmés par des études plus récentes. Beusen et al. (2016) montrent que l'agriculture demeure la source prédominante de nutriments dans les hydrosystèmes, même si d'autres travaux soulignent également l'importance des rejets domestiques, industriels et des dépôts atmosphériques dans la contamination des milieux aquatiques. Sur le siècle écoulé, la contribution agricole est passée de 20 à 50 % pour l'azote et de 35 à 55 % pour le phosphore, traduisant une intensification notable des pressions anthropiques sur les plans d'eau à l'échelle mondiale (Figure 12).

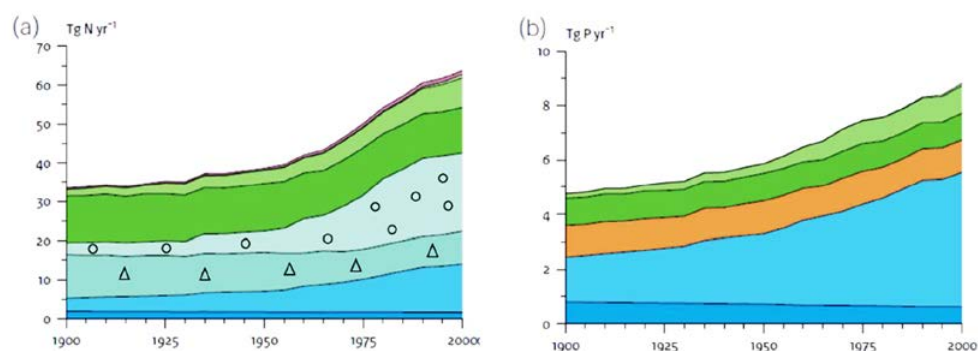


Figure 12: Evolution sur 100 ans des sources des apports d'azote (a) et de phosphore (b) aux flux de surface sortant à la mer, à l'échelle globale. En mauve : dépôt atmosphérique ; en vert très clair : aquaculture ; en vert clair : eaux usées ; en vert foncé : végétation des zones inondables ; cercles : eaux souterraines (agriculture) ; triangles : eaux souterraines (naturelles) ; en bleu clair : ruissellement de surface (agriculture) ; en bleu foncé : ruissellement de surface (naturelle) ; en orange : altération de la roche. (Beusen et al., 2016.)

2. État des connaissances sur les apports en nutriments dans les milieux aquatiques français

a) Contexte général et importance des étangs en France

A l'instar de nombreuses régions du globe, l'évaluation de la qualité des eaux des étangs reste limitée, principalement parce que la majorité des recherches se concentre sur les lacs et autres masses d'eau profondes tels que l'étang de Berre, l'étang de Thau, l'étang de Vaccarès, ...etc. (Fauvel, 1966 ; SNPN, 2016 ; Mirallès et Brach-Papa, 2017).

Au niveau national, les agences de l'eau ne parviennent pas encore à recenser précisément le nombre total de plans d'eau. Selon Bartout et Touchart, (2013), la France comporterait plus de 251000 étangs (Figure 13), représentant une superficie totale estimée à 260 000 ha, bien que ce chiffre reste à affiner en raison des critères de définitions variables.

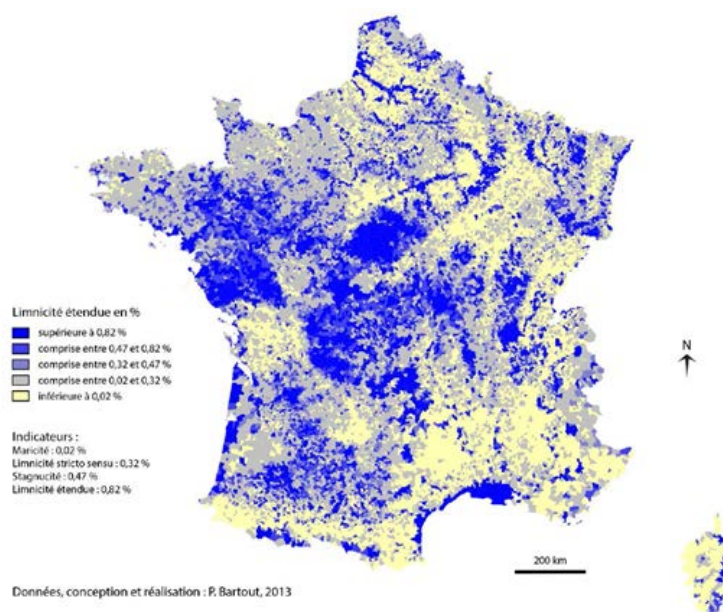


Figure 13: Densité de plans d'eau de plus d'un hectare par commune. (Bartout et Touchart, 2013)

Ces milieux sont d'origine variée, naturelle ou anthropique (Biggs et al., 2005). Dans la majorité des cas, il s'agit de créations humaines. Certaines, comme les étangs de la Brenne, datent du VII^e siècle et furent initialement aménagées pour l'assainissement des sols et l'approvisionnement en eau, avant d'être utilisés pour la pisciculture extensive (Oertli et al., 2005 ; Benarrou, 2009 ; Boullard, 2014). En effet, la Brenne constitue aujourd'hui l'une des principales régions françaises de production piscicole en étang, aux côtés de la Lorraine, des Dombes, de la Sologne, des pays de Loire et du Forez (Figure 14).

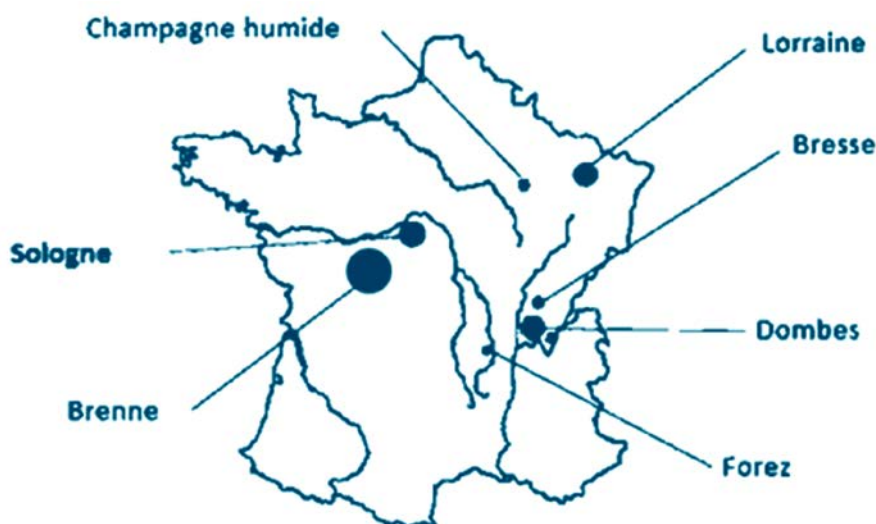


Figure 14: Principales régions des étangs piscicoles en France. (Boullard C., 2014)

b) Pressions liées aux nutriments dans les plans d'eau : enseignement des études lacustres

Plusieurs recherches régionales ont étudié l'impact des flux de nutriments sur la qualité des eaux, en particulier les concentrations en nitrates et en phosphore, indicateurs essentiels de l'état écologique. Les travaux menés sur les lacs médocains (Beuffe et al., 1992 ; Aqua Conseils, 2007 ; Bertin et al., 2012) montrent que l'enrichissement en nutriments n'affecte pas de manière uniforme les éléments biogènes : le phosphore, principal facteur limitant, tend à s'accumuler dans les sédiments et à être relargué lors des périodes estivales, tandis que l'azote, plus variable, dépend des conditions hydrologiques. Cette asymétrie traduit une domination du contrôle phosphoré, également observée dans d'autres systèmes lacustres tempérés soumis à des influences anthropiques.

- Evolution récentes : baisse des apports mais persistance de l'eutrophisation

Depuis les années 1990, les lacs de Carcans-Hourtin et Lacanau présentent une diminution des nutriments, conséquence des politiques locales d'amélioration de l'assainissement et de réduction des apports diffus (Gardaix, 2012). Toutefois, des signes physiques d'eutrophisation, tels qu'une turbidité élevée et une abondance de macrophytes, persistent, témoignant de processus internes de recyclage. Des observations similaires ont été rapportées dans d'autres grands lacs français : au Lac Léman, la baisse du phosphore s'accompagne d'une productivité phytoplanctonique encore élevée sous l'effet du réchauffement (Tadonlélé et al., 2009) ; aux lacs d'Annecy et du Bourget, une amélioration

globale est constatée malgré une variabilité interannuelle des nutriments (Jacquet et al., 2014 ; 2021) ; et au lac d'Aiguebelette, la sensibilité des petits lacs alpins aux pressions diffuses et au changement climatique est mise en évidence (Grilli et al., 2023). À l'échelle globale, ces résultats montrent que, même lorsque les apports de sédiments diminuent, les conditions climatiques et les processus internes peuvent maintenir une productivité élevée.

c) Pressions agricoles sur les milieux aquatiques

Les concentrations en nitrates (Figure 15) sont particulièrement élevées dans la partie nord-ouest du territoire. Particulièrement en Bretagne, où les pratiques d'élevage intensif (notamment porcines et avicoles) et les épandages d'effluents agricoles ont entraîné depuis plusieurs décennies une pollution azotée chronique, les concentrations en nitrates figurent parmi les plus élevées de France (Gardaix, 2012).

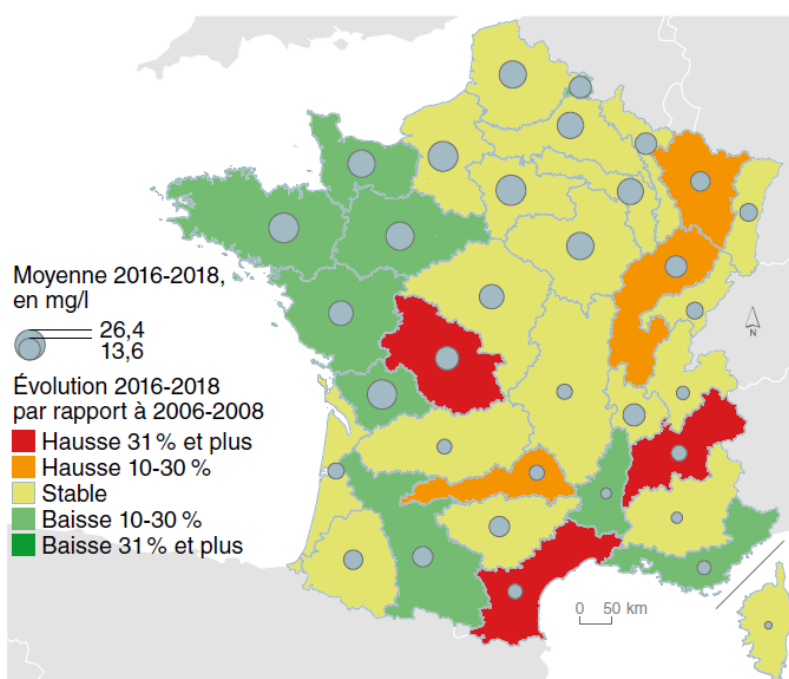


Figure 15: Evolution des nitrates en France de 2016 à 2018 (Source :DATALAB 80-chiffres clé eau, édition 2020)

L'analyse temporelle (Figure 16) montre une dégradation notable dans de nombreux bassins, notamment le Blavet, l'Aulne et la Vilaine, où les valeurs dépassent fréquemment le seuil réglementaire de $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ fixés par la directive européenne sur l'eau (Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 2019).

Cette situation illustre les pressions exercées liées à : l'apport massif de l'azote, la faible capacité de rétention des sols et la pluviométrie favorisant le lessivage. Des tendances similaires existent dans les Pays de la Loire et certaines zones d'Aquitaine, avec des valeurs souvent supérieures à 25 mg L^{-1} (IFEN, 2006).

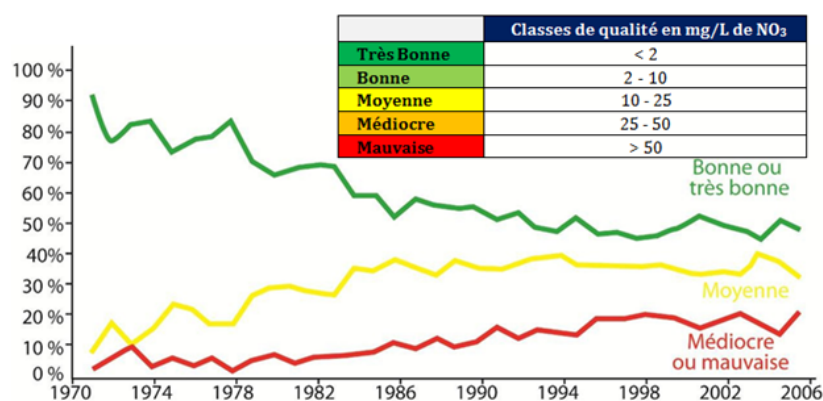


Figure 16: Evaluation de la qualité des cours d'eau en France métropolitaine (en nitrates) Source : Agence de l'eau, IFEN, 2006.

Certaines régions françaises présentent également des concentrations notables en phosphore : Bretagne, Aquitaine, Pays de la Loire, Champagne-Ardenne (Figure 17). Ces excès proviennent essentiellement des effluents agricoles, du ruissellement des fertilisants phosphatés et à l'érosion des sols cultivés. Dans le cas breton, par exemple, le phosphore d'origine diffuse reste une cause majeure d'eutrophisation des plans d'eau et des zones côtières (Crouzet et al., 2008 ; Gardaix, 2012).

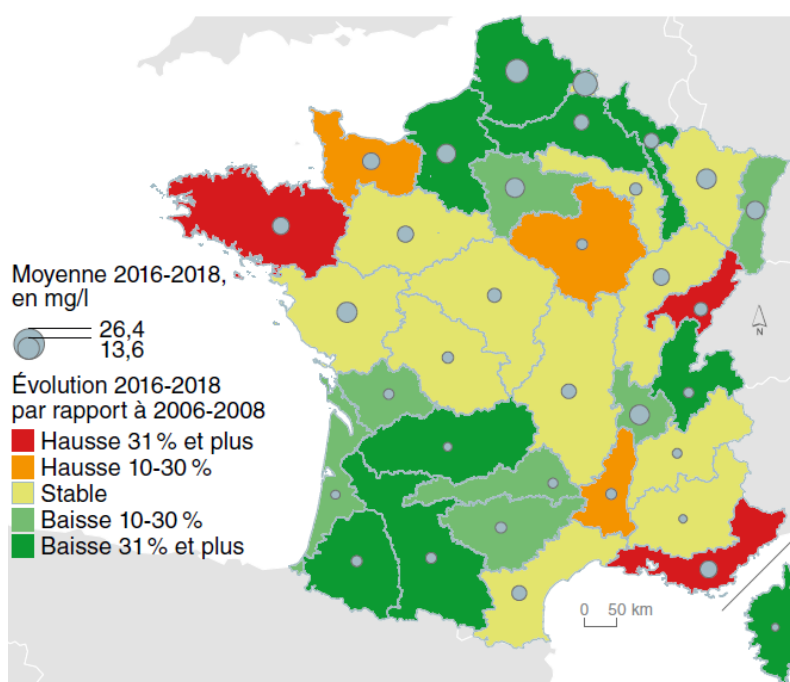


Figure 17: Teneurs médianes en phosphore sur la période 2016-2018 (Source : DATALAB 80-chiffres clé eau, édition 2020)

Ainsi, ces données confirment une corrélation forte entre agriculture intensive et concentrations élevées en nutriments.

d) Etangs landais : bilans trophiques et flux nutritifs

Le Bilan trophique des plans d'eau landais et la quantification des apports nutritifs aux étangs d'Aureilhan et Soustons ont été également étudié (Beuffe et al., 1994). Ces étangs présentent des états trophiques distincts, respectivement eutrophe et hyper-eutrophe, et subissent des flux de nutriments nettement supérieurs à ceux observés dans le lac de Carcans-Hourtin.

Inscrites dans les moyennes nationale et internationale, les pertes d'azotes observées (2–3 kg N/ha/an en zones forestières, 38–50 kg N/ha/an en bassins agricoles), s'inscrivent dans les ordres de grandeur habituellement rapportés pour des systèmes comparables. De même, les apports et pertes en phosphore, nettement plus élevés dans les bassins versants agricoles (jusqu'à 5 à 6 fois ceux mesurés à Carcans-Hourtin), correspondent aux gammes généralement observées dans les régions agricoles intensives, où les flux diffus en P atteignent fréquemment plusieurs kilogrammes par hectare et par an. (OECD, 2013 ; Steffen et al., 2015 ; SDES, 2018 ; Dourmad, 2020)

Selon les auteurs, « L'apport en substances nutritives dans les lacs, en provenance de leurs bassins versants et sa relation avec la production, c'est à dire avec leur métabolisme, constitue sans conteste le centre du problème de l'eutrophisation » (Beuffe, H. et al 1994 ; Carpenter et al., 1998 ; Smith, 2003).

e) Réglementation : Directive Cadre de l'Eau (DCE)

La directive Cadre de l'eau (DCE, 2000) fournit un cadre pour la classification des plans d'eau (Tableau 7) et a conduit à la mise en place de dispositifs de surveillance et d'évaluation des paramètres physico-chimiques, biologiques et hydromorphologiques. Deux types de réseaux ont été instaurés : les Réseaux de Contrôle de Références (RCR, 2004-2006) et les réseaux de Contrôle de Surveillance (RCS, 2007). Ces dispositifs indiquent que la France se situe dans la moyenne européenne, avec environ 42 % des masses d'eau de surface en bon état écologique (Pinay et al., 2018). Toutefois, l'état écologique reste hétérogène : les zones fortement anthropisées ou à dominante agricole présentent généralement un pourcentage plus faible d'étangs en bon état. Les tendances temporelles des nutriments reflètent des évolutions similaires à celles observées en Europe, avec une diminution des orthophosphates depuis 1998 et une stabilité relative des nitrates, y compris dans les eaux souterraines (Pinay et al., 2018).

Tableau 8: Classification DCE des plans d'eau (Source : MEEDDAT, 2009)

	Très bon	Bon	Moyen	Médiocre	Mauvais
Phosphates max. (mg/l)	< 0.01	0.01-0.02	0.02-0.03	0.03-0.05	> 0.05
Phosphore total max.	< 0.015	0.015-0.03	0.03-0.06	0.06-0.1	> 0.1
Azote minéral max. (Nitrates + Ammonium)	< 0.2	0.2-0.4	0.4-1	1-2	> 2
Transparence (moyenne estivale en m)	> 5	5-3.5	3.5-2	2-0.8	< 0.8

CHAPITRE II

SITE D'ETUDE, PROTOCOLES D'ECHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES



Credit Photo : Tuul et Bruno Morandi

PARTIE A : CONTEXTE GEOGRAPHIQUE, PHYSIQUE ET SOCIO-ECONOMIQUE DE LA ZONE D'ETUDE

I. CADRE NATUREL ET PHYSIQUE DU TERRITOIRE.

Certaines informations relatives au cadre naturel concernent principalement l'échelle régionale (Centre-Val de Loire), départementale (Indre) et celle du Parc Naturel Régional de la Brenne. En tant que composante intégrée à ces territoires, la Grande Brenne en reflète directement les principales caractéristiques décrites ci-après.

1. Structure géomorphologique de la Grande Brenne : glacis cabossé et reliefs silicifiés

La Brenne se distingue par sa géomorphologie particulière, nettement différentes des régions environnantes (Duplan, 1930 ; Rasplus, 1982). La grande Brenne ne constitue pas une simple plaine, mais un vaste glacis faiblement incliné vers l'ouest et l'ouest-nord-ouest, dont la surface est profondément irrégulière et sinueuse. Ce relief accidenté, qualifié de « *glacis cabossé* » (Benarrous, 2009), est parsemé de nombreuses petites buttes appelées « *buttons* ». Ces éminences, également nommées « dépâtures de Gargantua », sont principalement composées de grès quartzeux durcis par silicification et ciment argilo-ferrique (Benarrous, 2009).

Située en zone de contact entre le Bassin Parisien et le Massif Central, la Grande Brenne affiche des altitudes généralement inférieures à 200 mètres, avec un modelé ondulé qui résulte de l'alternance de ces buttes et des surfaces plus planes.

2. Hydrosystème brennou : un réseau de ruissellement et d'étangs

La Brenne constitue un hydrosystème original, caractérisé par un réseau hydrographique dense, faiblement hiérarchisé et largement anthropisé. Il est formé d'un maillage de fossés, de petits cours d'eau et de plusieurs milliers d'étangs interconnectés, organisés en chaînes hydrauliques (Figure 18).

a) Fonctionnement hydrologique : un système dominé par le ruissellement

Les eaux de surface proviennent quasi exclusivement du ruissellement diffus à l'échelle des micro-bassins versants. Ce drainage superficiel s'effectue selon la topographie locale vers les exutoires périphériques que constituent la Claise et la Creuse (Bédoucha, 2011).

Les étangs, majoritairement implantés en tête de bassin dans la Grande Brenne, interceptent précocement ces écoulements, limitant ainsi les transferts directs vers le réseau hydrographique aval. Ils jouent de ce fait un rôle majeur de stockage temporaire et de régulation des flux hydriques à l'échelle régionale (Bédoucha, 2011 ; PNR Brenne, 2018).

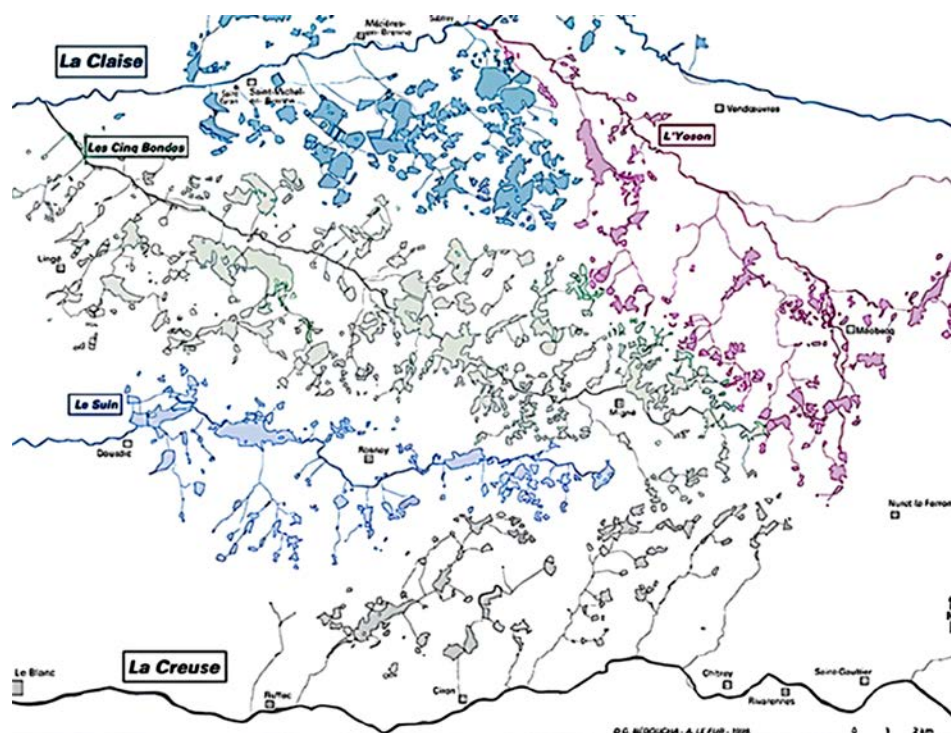


Figure 18: Réseau hydrographique de la Brenne (Source : G. Bédoucha, A. Le Fur, 1999)

La dynamique hydrologique repose donc sur :

- Une alimentation essentiellement pluviale
- Une dépendance marquée aux conditions climatiques (Otto-Bruc, 2001)

Il n'existe pas d'alimentation significative par nappe phréatique ou par aquifère. Les sols hydromorphes observés correspondent à des zones temporairement engorgées, sans constituer des milieux aquatiques permanents en dehors des étangs (Benarrous, 2009).

Dans ce contexte, le temps de résidence de l'eau constitue un paramètre clé. Il varie généralement de quelques mois à plus d'un an selon la position des étangs dans la chaîne hydraulique et les conditions hydrologiques. Ce renouvellement relativement lent favorise les processus de sédimentation et l'accumulation de nutriments (Otto-Bruc, 2001 ; Touchart, 2007).

b) Organisation hydraulique : un système de retenues en cascade

Au-delà de leur rôle hydrologique, les étangs structurent un véritable système hydraulique artificialisé, hérité d'aménagements médiévaux. Ils sont établis par des digues en terre implantées en travers des axes de ruissellement, transformant des talwegs en plans d'eau peu profonds (Bédoucha, 2011 ; Touchart, 2007).

L'organisation spatiale en chaînes d'étangs interconnectés induit un fonctionnement en cascade : l'eau s'écoule d'un étang à l'autre par gravité, via des fossés ou des déversoirs, depuis les secteurs amont vers les exutoires aval. Cette structuration hiérarchisée ralentit fortement les écoulements et allonge les temps de transfert hydrique à l'échelle du bassin (Otto-Bruc, 2001).

Le fonctionnement hydraulique dépend de plusieurs caractéristiques majeures :

- Une faible profondeur moyenne (environ 1 m)
- Des écoulements lents à quasi stagnants, caractéristiques des systèmes lenticques
- Une gestion anthropique des niveaux d'eau, assurée par des dispositifs hydrauliques spécifiques (bondes, pêcheries), permettant le contrôle des phases de remplissage et de vidange

Les vidanges périodiques, généralement annuelles ou pluriannuelles dans le cadre de la pisciculture extensive, introduisent une dynamique de renouvellement discontinue et contrôlée, qui se substitue au régime d'écoulement naturel continu (PNR Brenne, 2018).

3. Structure géologique et propriétés litho-pédologiques du territoire brennou

Le substratum de la Brenne appartient à la formation géologique de l'Éocène (ère Tertiaire) (Figure 19), principalement constituée de dépôts détritiques d'argiles et de sables. La région repose sur des formations discordantes vis-à-vis des massifs calcaires voisins, marquant une rupture géologique nette avec les unités environnantes de la Claise et de la Creuse.

La formation lithologique dominante est celle du grison, ou « grès de Brenne », constituant le faciès principal. Il s'agit d'un grès quartzeux à matrice argileuse.

Les sols de la Grande Brenne sont majoritairement oligotrophes et hydromorphes, développés sur un substrat imperméable. Ils sont caractérisés par une structure peu évoluée et une faible capacité de rétention en eau. Cette configuration pédologique rend les sols inadaptés à l'agriculture intensive, mais particulièrement favorables à l'implantation d'étangs (Benarrous, 2009).

Deux grands types de sols dominant :

- Les sols hydromorphes, riches en matière organique, très acides ($\text{pH} \approx 5$), liés à la stagnation de l'eau sur un horizon imperméable.
- Les sols primitifs, développés sur affleurements de grès, peu évolués et très pauvres en éléments nutritifs.

D'un point de vue pédologique, la majorité des plans d'eau sont implantés sur une unité de sol connue sous le nom de « terre de Brenne » (Figure 20), caractérisée par des terrains sableux reposant sur des couches argileuses ou gréseuses, qui accentuent la variabilité hydrique et la saturation temporaire des sols (hiver humide / été sec).

4. Profil climatique du territoire : précipitations, températures et ensoleillement

Le territoire est soumis à un climat tempéré de type continental dégradé, marqué par une forte influence océanique. Il est principalement exposé aux vents d'Ouest à Sud-Ouest.

Les données climatiques issues de la station météorologique de Châteauroux-Déols, représentative du département de l'Indre sur la période 1923–2023, indiquent une pluviométrie annuelle moyenne d'environ 700 mm, relativement bien répartie au cours de l'année, avec des variations mensuelles de l'ordre de 20 à 30 mm (Infoclimat.fr ; Météo-France.fr).

La température moyenne annuelle est de 11,54 °C, avec des hivers modérément froids, au cours desquels les températures moyennes oscillent entre 3 et 5 °C. Le territoire connaît en moyenne environ 60 jours de gel par an, principalement répartis entre les mois d'octobre et d'avril.

L'ensoleillement annuel atteint environ 2000 heures, soit une moyenne d'environ 170 heures par mois. La vitesse moyenne du vent est de 15,3 km/h.

Au-delà de ces valeurs moyennes, les données climatiques mettent en évidence une variabilité saisonnière marquée, liée à l'alternance des saisons. Les précipitations sont enregistrées tout au long de l'année, avec des cumuls généralement plus élevés en automne et en hiver, tandis que le printemps et l'été présentent des périodes à plus faible pluviométrie.

Les températures et l'ensoleillement suivent également une évolution saisonnière, avec des valeurs plus élevées en période estivale. Ces conditions s'accompagnent de situations favorables à l'augmentation de l'évaporation, processus notamment mis en évidence dans les travaux de Nedjai et al. (2022), qui montrent, à partir du cas de l'étang Thomas dans le Parc naturel régional de la Brenne, le rôle des dynamiques énergétiques dans les taux d'évaporation des plans d'eau.

II. PRESENTATION DU TERRITOIRE D'ETUDE : LE PARC NATUREL REGIONAL DE LA BRENNE

1. Contexte et présentation du Parc

Le Parc naturel régional (PNR) de la Brenne (figure 21) voit le jour en 1989 à l'initiative des élus et acteurs locaux, dans une volonté de contrer la dévitalisation de leur territoire et de promouvoir un développement local durable. Au-delà de cette visée socio-économique, la richesse écologique du territoire et la nécessité de sa préservation ont confirmé la pertinence de la création du Parc et conduit à l'adoption de sa première Charte. Cette reconnaissance a été renouvelée en 1998 puis en 2010. Une troisième révision de Charte (2025-2040) est en cours depuis 2022. Elle concerne un périmètre de 61 communes du département de l'Indre, en limite des départements de l'Indre-et-Loire, de la Vienne, de la Haute-Vienne et de la Creuse, pour une superficie totale de 2 062 km² et une densité de 17 habitants/km² (soit une population totale de 35 285 habitants). Le reclassement officiel du territoire en tant que PNR est prévu par décret ministériel au 1^{er} septembre 2025. (PNR Brenne, 2023)

Sur le plan institutionnel, la gestion du Parc, y compris de sa réserve naturelle intégrée (Réserve naturelle régionale des Terres et Étangs de Brenne, Massé-Foucault), est assurée par un syndicat mixte composé des communes adhérentes, des communautés de communes dont celles-ci sont membres, du conseil départemental de l'Indre et du conseil régional Centre-Val de Loire. Cette structuration permet d'assurer une représentation cohérente et concertée de l'ensemble des niveaux de collectivités territoriales impliqués dans la vie du Parc.

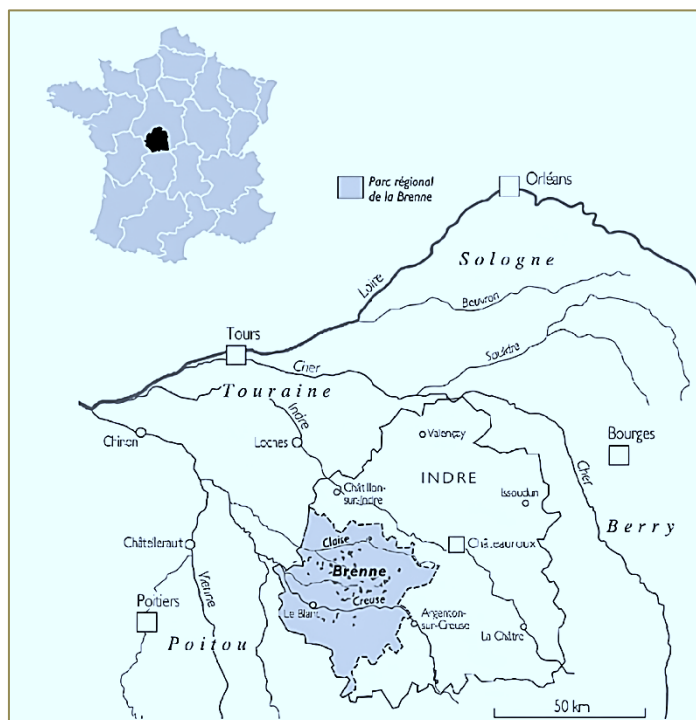


Figure 21: Localisation du parc naturel régional de la Brenne (Source : Bedoucha G, 2011)

2. Enjeux écologiques et limniques du PNR de la Brenne

Le PNR de la Brenne joue un rôle clé dans la préservation et la gestion durable des milieux naturels. En qualité d'acteur territorial, il intervient au service de l'intérêt général, en faveur d'un développement durable et d'une dynamique d'innovation. À travers ses chartes, diagnostics et bilans, le parc est confronté à deux défis environnementaux majeurs : l'effondrement de la biodiversité et la crise climatique (PNR Brenne, 2023). Sa mission vise à préserver, renforcer et dynamiser « un territoire vivant ». Sa stratégie de conservation repose sur trois axes principaux (PNR Brenne, 2023) :

Axe 1 : L'eau, une ressource à forte valeur patrimoniale

Cet axe souligne le rôle central de l'eau, élément omniprésent et multiple du paysage local, reconnu comme un patrimoine précieux mais vulnérable.

- Préserver la biodiversité de la zone humide Ramsar, par l'application de plusieurs mesures de conservation :
 - Restauration écologique des étangs et milieux humides : régulation des pressions biotiques (herbivorie), gestion piscicole favorable à la flore, implication des propriétaires dans la sauvegarde du patrimoine naturel, intégration des zones

- humides dans la planification territoriale et entretien fonctionnel des réseaux hydrauliques et micro-habitats humides.
- Maintien et adaptation de la pisciculture traditionnelle : préservation des pratiques ancestrales, intégration d'exigences écologiques, amélioration des connaissances sur les liens production-biodiversité en anticipant les effets du changement climatique.
 - Réduction de l'impact des espèces exotiques envahissantes (EEE) : intensification de la gestion sur le terrain (Écrevisse rouge de Louisiane, Jussie, ...), limitation de leur dispersion, appui à la recherche et innovation, avec mobilisation d'une brigade dédiée (pionnière en France depuis 2009)
 - Valorisation et suivi des zones humides : acquisition de connaissances écosystémiques (hydrologie, biodiversité, carbone), mise en place d'un réseau d'étangs sentinelles (40 étangs), diffusion d'outils de diagnostic, et promotion des sites Ramsar et Natura 2000.
 - Valoriser les patrimoines et paysages de l'eau, entre nature et culture :
 - Préservation des paysages et patrimoines de la Brenne : maintien de la mosaïque écologique, restauration des éléments traditionnels des étangs, et valorisation de l'identité paysagère.
 - Protection et restauration des cours d'eau multifonctionnels : renaturation fluviale, restauration des zones humides alluviales, gestion des risques hydrologiques, et valorisation des paysages de vallée (Contrat Territorial Zones Humides (CTZH / ATZH) (2017-2021), Gestion des haies et du bocage).
 - Assurer une gestion durable et équitable de la ressource en eau :
 - Amélioration de la qualité de l'eau : protection des ressources, réduction des pollutions diffuses, lutte contre l'érosion, et optimisation des systèmes d'assainissement (mise en place de bandes enherbées et de zones tampons autour des étangs et cours d'eau, mise en place de contrats territoriaux zones humides (CTZH), gestion des prairies et des parcours agricoles pour maintenir une couverture végétale permanente)
 - Gestion solidaire et économe de la ressource en eau : gouvernance partagée via un « Conseil de l'eau » et un « Observatoire territorial de l'eau », optimisation des usages, et préservation des capacités naturelles de stockage (nappes).

Axe 2 : Un territoire de symbioses aux milieux et ressources durablement partagés

L'objectif de cet axe est de constituer le territoire en bien commun, alliant intimement nature et culture, avec un partage juste des milieux et ressources entre Hommes et Nature.

- Préservation du foncier agricole et des espaces naturels : stratégie foncière active, sécurisation de l'accès au foncier pour les exploitants, maîtrise des sites à forte valeur écologique, et consolidation du réseau de réserves naturelles et d'espaces communaux.
- Urbanisme rural durable : intégration des trames écologiques (verte, bleue, brune, noire) et définition d'une trajectoire de sobriété foncière en cohérence avec l'objectif Zéro Artificialisation Nette (ZAN).

- Préservation de la diversité écologique : inventaire du vivant, restauration des habitats, protection des espèces patrimoniales via Natura 2000, et promotion des pratiques favorables à la nature ordinaire (jardins, gestion des espaces publics).
- Action en faveur de paysages vivants et résilients : préservation des paysages ordinaires et remarquables, adaptation au changement climatique par la végétalisation et la renaturation des espaces.

Axe 3 : Un territoire mobilisé et attractif

Cet axe porte sur l'implication des acteurs et l'attractivité du territoire, considérant que les ambitions environnementales ne peuvent être atteintes sans la participation active des habitants et des partenaires (gestion participative).

- Éducation au territoire et à l'environnement : mobilisation des établissements scolaires, sensibilisation de tous les publics aux enjeux écologiques, et reconnexion au vivant à toutes les étapes de la vie.
- Territoire de recherche et de coopération : développement de connaissances pluridisciplinaires, promotion des sciences participatives, et renforcement des réseaux d'acteurs engagés dans la préservation des patrimoines.

3. La Grande Brenne : cœur écologique et structuration paysagère du Parc Naturel Régional

Compte tenu de l'étendue du PNR de la Brenne (166 000 ha), la mise en œuvre d'une étude détaillée sur les milieux humides nécessite de concentrer l'analyse sur un secteur géographiquement et écologiquement significatif. C'est dans cette optique qu'une attention particulière est portée sur la Grande Brenne (Figure 22), entité centrale du parc considérée comme la plus représentative des paysages de la zone humide.

Décrite par Benarrous (2017) comme le noyau historique et écologique de la Brenne, en raison de sa richesse paysagère et de sa centralité dans la dynamique des zones humides du parc. Cette zone, parfois nommée *Brenne des étangs*, *Brenne centrale*, *Brenne pure*, *Brenne vrai*, *Brenne humide* (Bascher, 1979), n'a jamais été formellement délimitée d'un point de vue administratif. Néanmoins, elle est clairement identifiée par ces caractéristiques paysagères, notamment la forte densité d'étangs, la mosaïque de milieux humides et une structuration foncière spécifique.

Pour donner une base spatiale à cette dénomination, le périmètre retenu s'appuie sur les contours de neuf communes situées au cœur du Parc Naturel Régional de la Brenne : Douadic, Lingé, Saint Michel-en-Brenne, Mézières-en-Brenne, Vendœuvres, Neuillay-Les-Bois, Méobecq, Migné et Rosnay. (Benarrous, 2009).

La Grande Brenne constitue l'un des secteurs les moins densément peuplés du département de l'Indre (région Centre-Val de Loire). Sa population est d'un peu moins de 5 000 habitants, répartis sur près d'un tiers de la surface totale du territoire protégé (33 000 habitants). En périphérie, les principaux centres urbains sont Le Blanc (6 200 hab.) et Buzançais (4 500 hab.) (INSEE, 2022).

Son centroïde se situe à 40 km de Châteauroux, chef-lieu du département de l'Indre, et à des distances respectives de 75 km, 100 km, 110 km et 200 km des villes de Poitiers, Tours, Limoges et Orléans. L'absence de desserte par une route nationale contribue à l'isolement relatif de cette zone renforçant son caractère rural. L'implantation des bourgs, suit une logique d'ancrage dans les vallées alluviales : la Claise (Vendœuvres, Mézières, Saint-Michel-en-Brenne), le Suin (Douadic, Rosnay), le Rossignol (Neuillay-les-Bois), l'Yoson (Méobecq) et le Blizon (Migné).

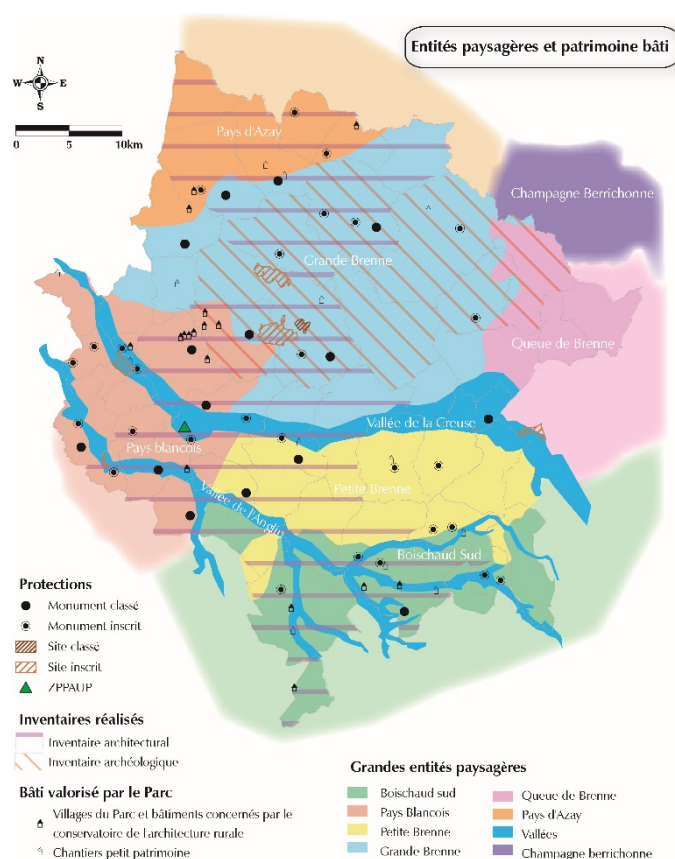


Figure 22: Entités paysagères du territoire d'étude (Source : Charte 2010, PNR Brenne)

D'un point de vue institutionnel, la Grande Brenne ne correspond à aucune unité territoriale officielle. Elle est répartie entre deux arrondissements (Le Blanc et Châteauroux) et cinq cantons : Tournon Saint-Martin, Buzançais, Le Blanc, Saint-Gaultier et Mézières-en-Brenne. Ce morcellement administratif contraste avec l'unité écologique du secteur, qui constitue un paysage de référence pour la compréhension des dynamiques humides de la Brenne.

a) Histoire, organisation sociale et dynamique économique

La Grande Brenne était habitée et ses ressources exploitées bien avant l'ère piscicole, avec des activités agro-pastorales et une importante sidérurgie du fer dès l'Âge du Fer et l'Antiquité. Des déboisements significatifs ont commencé dès le Haut Moyen Âge (Cyprien, 2001). Le paysage a été radicalement transformé par la multiplication massive des étangs

entre le XIIIe et le XVIe siècle pour la pisciculture (Benarrous, 2009), ce qui a conduit à une artificialisation et une humidification du milieu.

Les sociétés humaines se révèlent ainsi comme les principaux moteurs des transformations paysagère en Brenne (Ballut, 2000 ; Benarrous, 2009). L'essor de la pisciculture au moyen âge central s'inscrit dans un contexte de croissance démographique et d'intensification des besoins alimentaires, notamment en poisson. Cette dynamique s'est appuyée sur des savoir-faire techniques spécifiques en particulier ceux des « bessons », ouvriers spécialisés dans l'aménagement hydraulique et constructions d'étangs (Viaud, 1990). Les interventions anthropiques ont ainsi profondément remodelé les milieux naturels, donnant naissance à des écosystèmes artificialisés aujourd'hui valorisés pour leur intérêt écologique et patrimonial (Benarrous, 2009)

Ces transformations paysagères initiées par l'action humaine ont permis l'essor progressif de plusieurs activités économiques structurantes du territoire, telles que :

b) La pisciculture : une activité économique majeure

La pisciculture en étang se distingue comme la pratique la plus emblématique et structurante de la Grande Brenne. Cette activité connaît un essor notable entre le début du 15e et la fin du 16e siècle, période au cours de laquelle le réseau piscicole atteint une densité significative avec plus de 500 plans d'eau recensés (Thibault, 1936 ; Benarrous, 2009).

Axée principalement sur l'élevage de poissons de consommation, la pisciculture brennoue repose sur l'exploitation de la carpe (*Cyprinus carpio*), espèce dont le cycle de reproduction et de croissance rythme la pisciculture (Marivault 1826). Introduite en France autour du 13e siècle, la robustesse de cette espèce et sa capacité à supporter le transport sur de longues distances ont largement favorisé sa diffusion commerciale à l'échelle régionale et au-delà (Vatin, 1995). Outre la carpe, d'autres espèces comme le brochet (*Esox lucius*) ou la tanche (*Tinca tinca*) sont également élevées. Les rendements piscicoles dans les étangs de la Brenne varient entre de 150 et 300 kg/ha/an (Guillemot, 1993 ; Martin, 2004), avec une production essentiellement destinée à des marchés supra-locaux.

Témoignant de la reconnaissance de cette tradition, la pisciculture en Brenne a été inscrite en 2021 à l'inventaire national du Patrimoine Culturel Immatériel de l'UNESCO.

c) La sidérurgie ancienne : une activité économique structurante avant la pisciculture

Avant le développement de la pisciculture, la sidérurgie constituait une activité économique majeure en Grande Brenne (Benarrous, 2009). Déjà renommée à l'époque des Bituriges Cubes, la métallurgie du fer s'appuyait sur l'exploitation des ressources forestières nécessaires à la fabrication du charbon de bois (Dumasy et al., 1993 ; Benarrous, 2009). Un district métallurgique antique a notamment été identifié autour de Rosnay, où les ateliers étaient implantés sur des sols oligotrophes peu adaptés à l'agriculture (Laüt, 1994 ; Vannière, 2001).

Bien que des traces d'activité subsistent après l'Antiquité, la sidérurgie perd progressivement son importance industrielle, probablement en lien avec les mutations socio-économiques post-romaines et une évolution de la demande en fer (Benarrous, 2009).

d) L'agriculture et l'agro-pastoralisme

En Brenne, l'agriculture, étroitement liée à l'élevage, s'est historiquement développée dans un contexte de sols hydromorphes et oligotrophes, peu favorables aux grandes cultures (Benarrous, 2009). Des pratiques agro-pastorales sont attestées dès l'âge du Fer, et s'intensifient à l'Antiquité, avant de connaître un essor marqué au Moyen Âge dans le cadre des seigneuries locales, comme en témoignent les données palynologiques (Benarrous, 2009). Les étangs, en plus de leur fonction halieutique, servent également à l'abreuvement du bétail (Gislain, 1984) et leurs fonds peuvent être temporairement cultivés lors des périodes d'assec (Benarrous, 2009).

e) Le tourisme de nature

Activité économique émergente à l'échelle de la Brenne, le tourisme s'est développé en lien étroit avec la valorisation progressive de ses paysages humides et de sa biodiversité. Cette dynamique s'ancre dans la reconnaissance croissante, à partir de la fin du XXe siècle, du territoire comme zone humide d'importance écologique majeure (Benarrous, 2009).

L'inscription de la Brenne au réseau des Parcs naturels régionaux en 1989 marque un tournant institutionnel, officialisant la mise en valeur de son patrimoine écologique et paysager. Désormais reconnu comme un « haut lieu naturaliste en Europe » (Benarrous, 2009), le territoire attire à la fois des chercheurs, des passionnés de nature et un public sensible aux enjeux environnementaux. Le tourisme de nature, fondé sur la qualité des milieux, constitue ainsi un levier de développement local, reposant sur l'attractivité scientifique, paysagère et écologique de la région.

4. Occupation des sols : une structuration en mosaïque écologique et paysagère

L'organisation spatiale du territoire étudié se caractérise par une structure en mosaïque, résultant de la juxtaposition et de l'interpénétration de milieux naturels et semi-naturels d'une grande diversité.

Cette mosaïque se décline selon les principales unités d'occupation du sol suivantes :

- **Étangs** : Le territoire compte un peu plus de 2000 étangs, qui jouent un rôle multifonctionnel en tant que réservoirs de biodiversité aquatique et amphibienne, zones de régulation hydrologique et éléments structurants du paysage.
- **Prairies** : Les prairies permanentes, qu'elles soient humides ou mésophiles, favorisent la présence d'espèces d'intérêt patrimonial, telles que de nombreuses espèces d'oiseaux et chiroptères insectivores.
- **Landes** : ces milieux ouverts à végétation dominée par des bruyères, ajoncs et genêts, incluent également des formations tourbeuses et des landes humides. Ils représentent une richesse floristique et faunistique notable.
- **Forêts** : Les formations boisées, majoritairement composées d'essences caducifoliées (feuillus, conifères) couvrant environ 30% de la surface du territoire.

- **Espaces agricoles** : Les espaces cultivés jouent un rôle non négligeable dans la dynamique de la mosaïque paysagère. Leur gestion extensive conditionne le maintien de la biodiversité.
- **Bocage** : Les haies, bosquets et alignements arborés qui composent le bocage jouent un rôle fondamental en tant qu'habitats faunistiques, zones de reproduction et territoires de chasse pour de nombreuses espèces.
- **Cours d'eau** : La Brenne est parcourue par trois cours d'eau principaux (la Creuse, l'Anglin et la Claise) totalisant près de 1000 km de rivières.

5. Cadre juridique et réglementaire

La Brenne a connu une évolution significative de sa reconnaissance environnementale, passant d'un "mauvais pays" à une zone d'intérêt international (Benarrous, 2009). Cette transformation s'est traduite par l'acquisition de plusieurs statuts de protection :

① Site Ramsar : La Brenne a été inscrite en 1991 sur la liste des zones humides d'importance internationale établie par la convention de Ramsar. Ce traité intergouvernemental, adopté le 2 février 1971 à Ramsar (Iran), a pour objectif la préservation et la gestion durable des zones humides, en reconnaissance de leur rôle fondamental dans le maintien de la biodiversité, la régulation hydrologique et le soutien aux sociétés humaines. Représentant la quatrième plus vaste zone humide française reconnue au titre de cette convention, la Brenne appartient à la catégorie des zones humides continentales de plaine. (Ramsar, 1991)

② Parc naturel régional (PNR) : Rattachée au Berry en tant que « pays » traditionnel, la Brenne a été érigée en parc naturel régional en 1989, conformément à l'arrêté (22 décembre 1989). Cette reconnaissance s'appuie sur la richesse de son patrimoine écologique et paysager façonné par une géomorphologie particulière et des pratiques agropastorales ancestrales.

③ ZPS et ZSC : La Brenne est devenue entièrement une Zone de Protection Spéciale (ZPS) en mars 2006, puis Zone Spéciale de Conservation « Grande Brenne » en avril 2010. Désignées respectivement au titre de la Directive "Oiseaux" et au titre de la directive "habitats" du réseau écologique européen Natura 2000. (Arrêté du 16 novembre 2001)

La gestion des étangs dans la Brenne, en particulier durant les périodes préindustrielles, s'inscrivait dans un cadre juridique structuré par le droit coutumier et les prérogatives seigneuriales, dont la portée variait selon les configurations territoriales et les traditions locales. La question de la création d'étangs relevait alors d'un régime de droits différenciés : dans certaines zones qualifiées de « pays de monopole » ou de privilèges spécifiques, comme en Touraine (Marivault, 1826 ; Chénon, 1916), l'édification de plans d'eau constituait une prérogative exclusive du seigneur. A l'inverse, dans les territoires dits « de liberté », tels que le Berry ou le Poitou (Barraud 1625 ; Filhol 1956), les modalités d'aménagement s'avéraient plus ouvertes à l'initiative individuelle ou communautaire.

Le cens perçu sur les étangs représentait une ressource économique stratégique pour la seigneurie, encourageant la création de nouveaux plans d'eau par la délivrance d'autorisations soumises à redevances. Les archives témoignent de nombreux contentieux portant sur la construction, l'extension ou l'exploitation des étangs, révélant la complexité des droits et l'importance économique de ces aménagements. (Benarrous, 2009)

Aujourd'hui, la création d'étangs est strictement encadrée par la réglementation. En vertu du décret n°93-743 (modifié par l'arrêté du 27 août 1991), tout plan d'eau d'une superficie égale ou supérieure à 3 hectares est soumis à une autorisation préalable, tandis que ceux compris entre 1000 m² et 3 hectares nécessitent une simple déclaration.

Ainsi, le cadre juridique et réglementaire a profondément façonné les paysages du territoire brennou. Si les dispositifs actuels de protection environnementale visent à préserver la richesse écologique unique de la région, l'histoire révèle que l'essor des étangs résulte des dynamiques socio-économiques et des droits coutumiers complexes, transformant le milieu en créant un agro-écosystème original.

L'ensemble des éléments précédemment développés montre que la Brenne constitue un territoire dont la singularité résulte de la combinaison étroite entre contraintes naturelles, dynamiques historiques d'aménagement et dispositifs contemporains de gestion environnementale. La géomorphologie irrégulière, les sols oligotrophes et hydromorphes, ainsi que le régime hydrologique dominé par le ruissellement ont façonné un milieu particulièrement propice à l'implantation d'étangs. Ces caractéristiques physiques ont été amplifiées par les usages anciens, qui ont structuré durablement le paysage et donné naissance à une mosaïque écologique d'une grande complexité.

Ainsi, comprendre la dynamique des étangs brennoux nécessite désormais de passer de cette vision territoriale générale à une analyse plus fine des plans d'eau eux-mêmes. La section suivante présente donc les étangs retenus pour l'étude, les critères ayant guidé leur sélection, leurs caractéristiques morphologiques et hydrologiques, la structure de leurs bassins versants ainsi que leur insertion dans le réseau hydrographique local.

III. PRESENTATION DES ETANGS ETUDIES

1. Sélection des étangs

Les étangs étudiés ont été sélectionnés selon une combinaison de critères visant à couvrir la diversité des conditions observées en Brenne. Ont été pris en compte :

- La distribution spatiale des étangs (leur localisation et leur répartition dans le paysage) ainsi que leurs bassins versant.
- Les caractéristiques physiques distinctives : géométrie, position dans la chaîne, altitude, surface, périmètre, profondeur, occupation des sols (Prairies, forêts), période d'aménagement initiale, la position dans la chaîne d'étangs ainsi que les modifications faites par le PNR de la Brenne.
- Degrés de végétalisation du plan d'eau afin de déterminer l'impact des espèces végétales sur la qualité des eaux
- L'accessibilité des points de prélèvements, l'épaisseur de la tranche d'eau en chaque lieu et durant toute la période d'échantillonnage
- La prise en compte de l'évolution de chaque étang : production et dégradation de la MO, remplissage de la colonne d'eau, degrés d'envasement
- Le degré d'anthropisation de chaque bassin versant et la nature des pratiques qui y sont exercées (exemple : l'intensité des usages piscicole)

Sur une analyse exhaustive du périmètre du parc, trois étangs semblent détenir les principales caractéristiques sus-citées. Il s'agit des étangs Thomas, Pifaudière et Neuf.

Cette approche a permis de constituer un échantillon représentatif des étangs brennoux, tant sur le plan écologique que fonctionnel. Les sites retenus ont été définis comme « étangs sentinelle », servant de références pour l'analyse de la dynamique géochimique et écologique à l'échelle locale.

2. Caractéristiques des bassins versants

La figure 23 présente les caractéristiques morphométriques des trois bassins versants associés aux étangs Thomas, Pifaudière et Neuf. Le bassin versant de l'étang Thomas se distingue par la plus grande superficie, atteignant 110 hectares, avec un périmètre de 4700 mètres, situé en tête de bassin, alimenté exclusivement par les versants et donc par ruissellement. Le bassin versant de l'étang Pifaudière, plus restreint, présente une superficie de 40 hectares pour un périmètre de 2900 mètres. Situé en aval de la chaîne, il est alimenté par les eaux de ruissellement ainsi que par les affluents provenant de l'amont. Enfin, le bassin versant de l'étang Neuf s'étend sur 73 hectares, avec un périmètre de 4160 mètres. Il est alimenté uniquement par les eaux de ruissellement et subit une pression agricole modérée, principalement liée aux activités d'élevage.

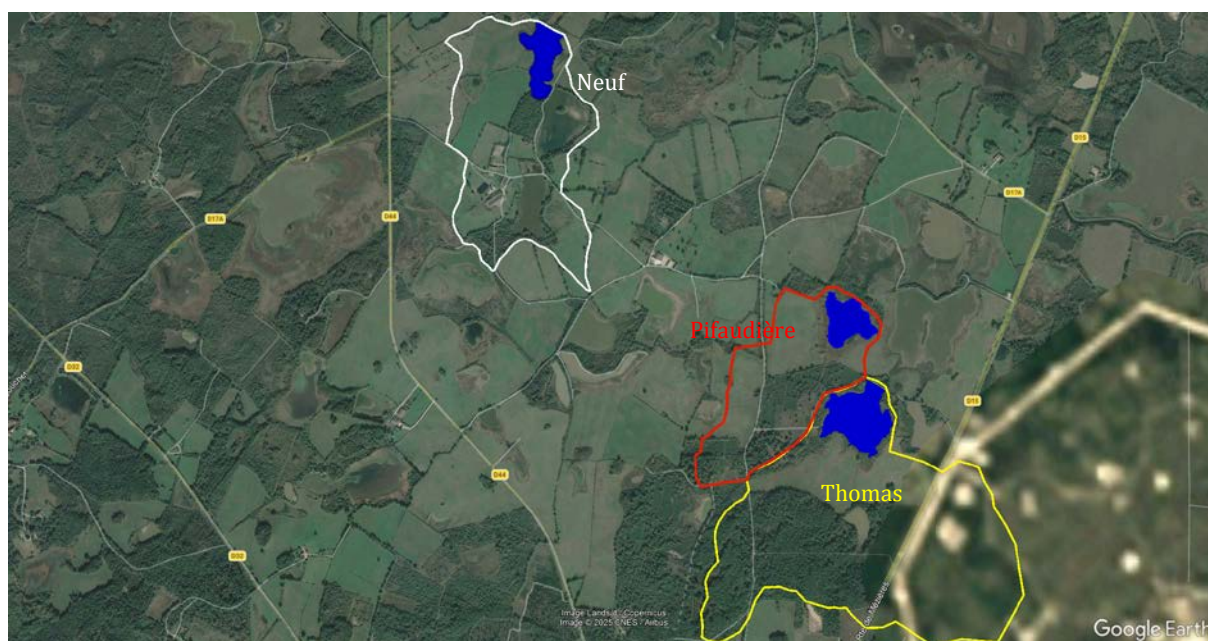


Figure 23: Caractéristiques morphométriques de trois bassins versants associés aux étangs Thomas (jaune), Pifaudière (rouge) et Neuf (blanc). (Source : Google Earth, 2018)

3. Caractéristiques des étangs et typologie des couvertures terrestres :

À proximité de l'étang Thomas, le paysage se caractérise par une dominance de forêts et de végétation arbustive à l'ouest, tandis que des terres agricoles s'étendent à l'est. Plus au sud, une forêt de feuillus, principalement composée de chênes pédonculés, elle se mêle à des landes ligneuses et à des broussailles clairsemées et peu denses, situées sur le terrain de la base militaire.

L'environnement immédiat de l'étang Pifaudière est marqué par des prairies agricoles à l'ouest, alors que le nord et le sud sont couverts de forêts et de végétation dense.

Enfin, l'étang Neuf est principalement entouré de prairies et de surfaces herbacées à usage agricole, avec une forêt de feuillus au sud (Figure 24). Le tableau 8 complète la présentation des étangs par quelques caractéristiques physiques.

Tableau 9: Caractéristiques des étangs étudiés

	Coordonnées géographiques (DMS) aux points de prélèvement	Superficie (ha)	Profondeur moyenne (m)	Position dans le bassin versant	Année de la dernière pêche
Etang Thomas	46°43'22.7"N 1°13'38.5"E	7,4	2,25	Tête de bassin	2024
Etang Pifaudière	46°43'36.2"N 1°13'34.7"E	4,1	2	Tête de bassin	Pas de pêche depuis l'assec (2020)
Etang Neuf	46°44'20.7"N 1°12'24.4"E	4,2	1,8	Intermédiaire (recevant les afflux d'étangs amont, tels que l'étang Jacquet)	2017

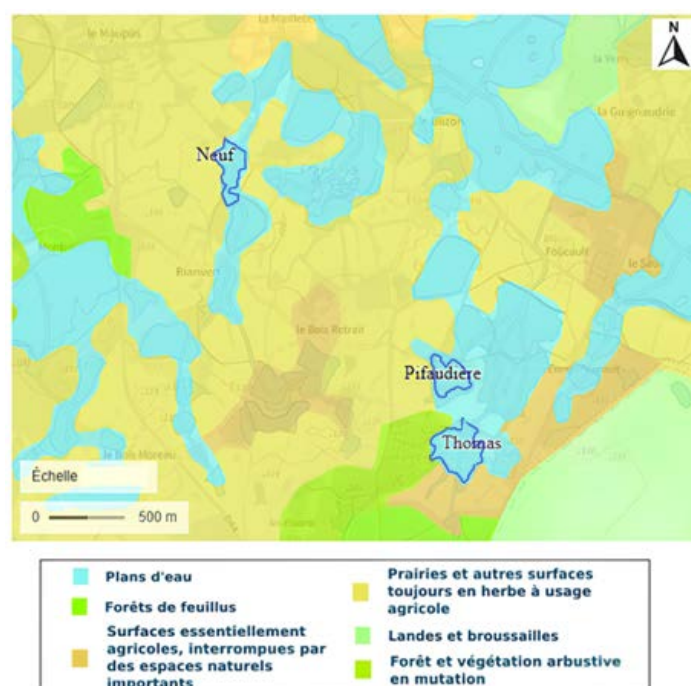


Figure 24: Typologie des couvertures terrestres des trois étangs étudiés (Source : carte d'occupation du sol, Corine Land Cover 2018, Géoportail.gouv.fr)

4. Réseau hydrographique des étangs étudiés

Les trois étangs étudiés sont intégrés au bassin versant de la Claise, dont ils relèvent de la sous-unité hydrologiquement connectée « La Claise depuis la confluence avec le ruisseau des Cinq Bondes jusqu'à la confluence avec la Creuse », identifiée par le code GR0426 dans le référentiel Sandre/ Carthage. L'ensemble de leurs eaux transite par le ruisseau du Blizon, principal exutoire local, avant de rejoindre successivement le ruisseau des Cinq Bondes, puis

la rivière Claise. Avec une superficie d'environ 1 200 km² et une longueur totale du réseau estimée à 1 400 km (Wikipédia/Sandre), la densité du réseau hydrographique du bassin versant de la Claise est de $D_{rh} = \frac{1400}{1200} \approx 1,2 \text{ km/km}^2$. Le bassin versant de la Claise présente donc un réseau ramifié, traduisant une géologie à dominante argilo-gréseuse à argilo-calcaire. Les sols sont par conséquent peu perméables favorisant ainsi le ruissellement.

Les étangs Thomas et Pifaudière présentent une disposition en parallèle avec une alimentation individuelle. Leurs eaux transitent par d'autres plans d'eau du réseau hydrographique pour converger notamment vers l'étang du Blizon, qui joue le rôle de bassin relais avant de rejoindre l'exutoire formé par le ruisseau des cinq bondes. L'étang Neuf, bien qu'empruntant un autre itinéraire, converge lui aussi vers ce même exutoire (Figure 25).

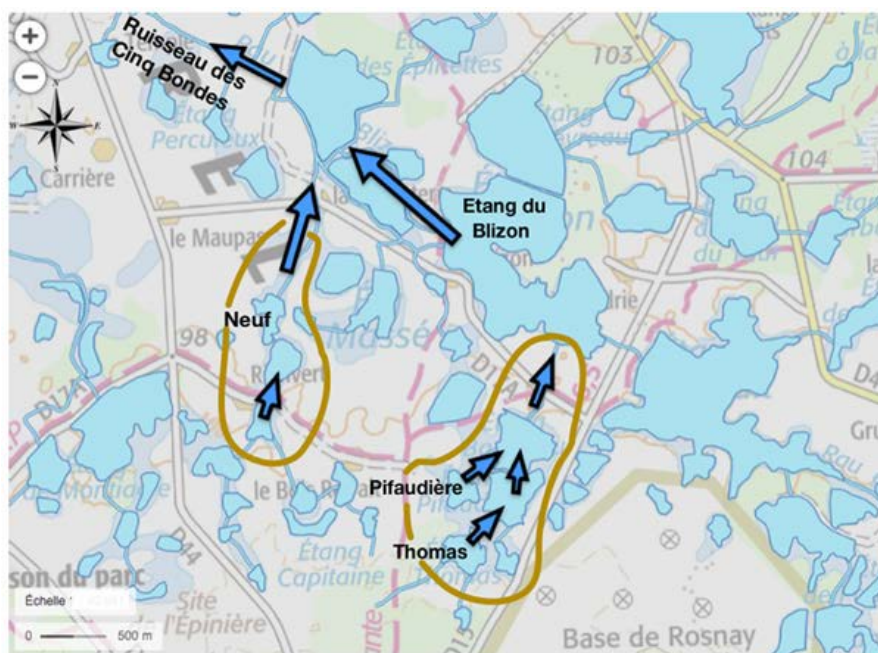


Figure 25: Réseau hydrographique des étangs étudiés (D'après carte du réseau hydrographique, Géoportail.gouv.fr)

PARTIE B : PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES

I. INTRODUCTION

Cette partie, structurée en deux volets complémentaires, portera d'une part sur la démarche méthodologique et les protocoles appliqués sur le terrain durant la phase de d'échantillonnage et prélèvements et, d'autre part, sur les méthodes analytiques pratiquées en laboratoire. Elle détaillera l'ensemble des méthodes et des moyens techniques utilisés depuis le choix des points de prélèvement, éléments essentiels pour une représentativité précise de notre terrain d'étude et une couverture spatiale exhaustive jusqu'aux instruments et protocoles suivis en laboratoire pour les analyses physico-chimiques et géochimiques.

En effet, le choix des sites de prélèvement dans chacun des trois étangs sélectionnés est cruciale dans la mesure où il contribue fortement à la compréhension de la dynamique hydrogéochimique de ces entités peu, voire pas connues sur ces plans d'un côté et de donner un sens fondamental aux résultats de mesure de l'autre.

La majorité des références bibliographiques consultées soulignent le faible nombre d'études consacrées aux petites entités limniques, dont la dynamique diffère nettement de celle des grands plans d'eau (lacs et barrages), largement étudiés (Bartrons et al., 2025 ; Richardson et al., 2022 ; Smith et al., 2022). Si l'intérêt porté à ces derniers a permis d'acquérir de solides connaissances, la compréhension du fonctionnement thermique et chimique de ces petits milieux, influencés par des facteurs hydrologiques et météorologiques, demeure encore limitée.

Le suivi régulier des principaux paramètres physiques ainsi que des éléments majeurs et traces de ces milieux (dans leur phase dissoute, mais également dans la phase particulaire lorsque cela est pertinent) est essentiel pour approfondir la compréhension des processus chimiques qui s'y déroulent. Par conséquent le choix des points de prélèvement revêt une importance particulière, compte tenu de la double influence à laquelle ces systèmes sont soumis : d'une part anthropique (notamment les opérations de vidange) et d'autre part naturelle (action du vent, apports hydrologiques et conditions météorologique).

La démarche méthodologique adoptée s'articule autour de deux étapes principales :

1. Étape de terrain
 - Sélection des points d'échantillonnage selon les contraintes hydrodynamiques et morphologiques du site.
 - Mesure in situ des principaux paramètres physico-chimiques.
 - Protocoles de prélèvement.
2. Étape de laboratoire
 - Milieu aquatique : Protocole de conditionnement et de stockage des échantillons, préparation et analyses.
 - Sédiments : Protocole de conditionnement, préparation et analyses.

Ces protocoles ont été définis à l'issue d'une phase préliminaire de cadrage d'une durée de trois mois, puis ajustés afin d'identifier avec précision les principaux paramètres nécessaires à l'évaluation du fonctionnement physico-chimique global du milieu.

II. COMPARTIMENT AQUATIQUE : DISPOSITIF DE PRELEVEMENT ET ANALYSES ASSOCIEES

1. Description du réseau d'échantillonnage, fréquence et conditions de collecte des eaux brutes

La démarche appliquée pour l'échantillonnage répondait aux normes en vigueur appliquées dans ce domaine dont une large part a été inspirée des méthodes décrites par J. Rodier (2009). Il convient de rappeler qu'un échantillonnage préalable plus large avait été réalisé en amont, afin d'identifier les points de prélèvements les plus pertinents. Ainsi, pour chaque étang, deux sites de prélèvement ont été retenus. Un point de prélèvement principal situé au niveau de la bonde a été sélectionné où trois profondeurs d'échantillonnage ont été définies (surface,

milieu, fond) afin de suivre l'évolution de la qualité de l'eau selon la verticale. Ce dispositif permet de contrôler l'état de l'étang au cours des différentes phases auxquelles il est soumis : période de vidange, période de surverse, puis période non influencée correspondant à l'arrêt des flux vers le réseau hydrographique situé en aval. Ce choix vise à évaluer le rôle qu'une éventuelle stratification thermique pourrait jouer dans la dynamique hydrogéochimique du milieu.

Le second point sélectionné est le point Moine situé dans un secteur peu influencé par la Bonde mais proche du Moine de l'étang. Il permet de couvrir l'autre volet de la dynamique limnique de ce type d'entités, à savoir la dynamique physique et hydrodynamique (la température et la stratification thermique ainsi que la densité et les variations de niveaux).

Ce premier cortège de points a été complété de manière épisodique par le choix d'autres points d'échantillonnage hors de ces deux zones localisées non loin des zones d'entrées et de sortie des eaux. Ces points secondaires jouent le rôle de contrôle de la dynamique hydrogéochimique des secteurs non influencés. Ainsi et pour réaliser ce contrôle, un échantillonnage a été effectué afin de déterminer une éventuelle évolution au sein même de chaque cuvette limnique en amont, aval et centre à 3 différentes profondeurs : surface, milieu, fond. (Figures 26, 27 et tableau 9)

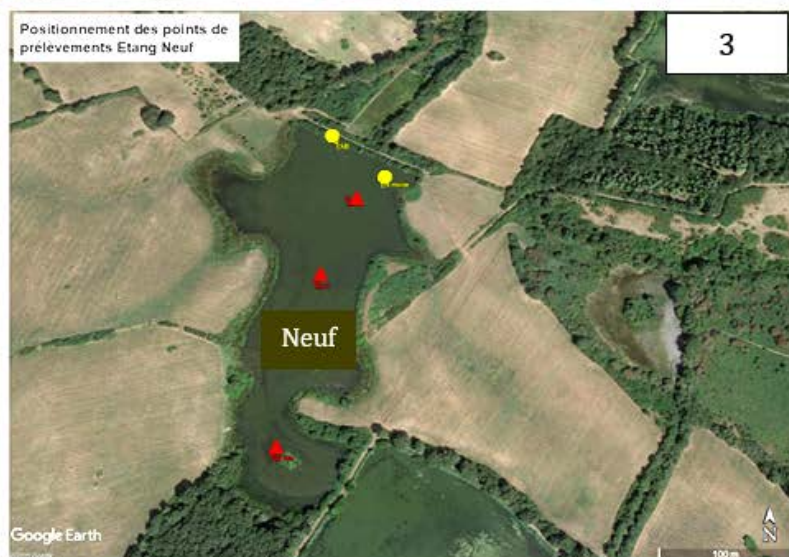
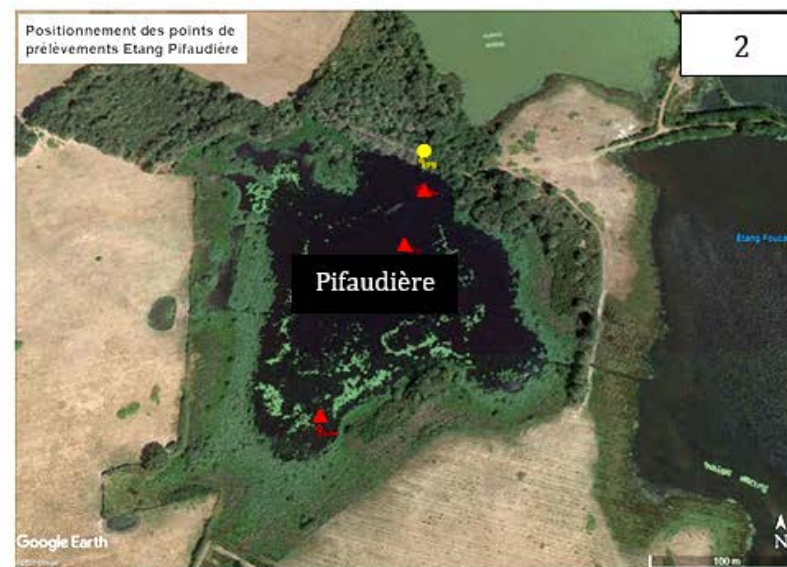
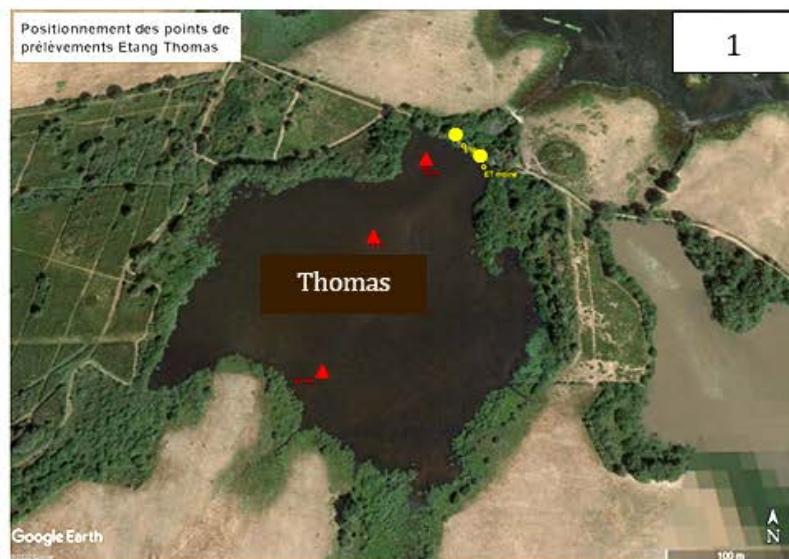
La localisation ainsi que les caractéristiques géographiques des points de prélèvement sont consignées dans le tableau 9.

Tableau 10: caractéristiques des points de prélèvements

Etang	Secteur d'étangs	Nomenclature usuelle	Longitude	Latitude	Altitude (m)
Thomas	Foucault	ET Bonde	46°43'22.70" N	1°13'38.46" E	107
		ET moine	46°43'21.91" N	1°13'39.36" E	106
		ET Am	46°43'14.99" N	1°13'32.25" E	105
		ET C	46°43'19.25" N	1°13'34.19" E	105
		ET Av	46°43'21.84" N	1°13'36.61" E	105
Pifaudière	Foucault	EP Bonde	46°43'36.40" N	1°13'33.88" E	109
		EP Am	46°43'29.10" N	1°13'30.40" E	105
		EP C	46°43'33.80" N	1°13'33.30" E	105
		EP Av	46°43'35.59" N	1°13'33.70" E	105
Neuf	Jacquet	EN Bonde	46°44'20.72" N	1°12'23.74" E	97
		EN moine	46°44'19.07" N	1°12'25.97" E	97
		EN Am	46°44'10.04" N	1°12'22.06" E	98
		EN C	46°44'15.22" N	1°12'23.24" E	97
		EN Av	46°44'18.27" N	1°12'24.44" E	97

a) Périodicité des échantillonnages

Les eaux brutes ont été prélevées aux points Bonde et Moine de manière mensuelle pendant 12 mois, de mars 2018 à mars 2019. Afin de vérifier la représentabilité de ces prélèvements et de suivre les variations saisonnières, une seconde série de prélèvements de contrôle a été effectuée aux mêmes points en juin et octobre 2019. Par ailleurs, des prélèvements supplémentaires ont été réalisés en amont, au centre et en aval des étangs en mai 2018, en complément des points de suivi habituels.



Légende

- Points de prélèvement Bonde et Moine
- ▲ Points de prélèvements Amont, Centre et Aval

Figure 26: Positionnement des points de prélèvements des trois étangs

b) Conditions et Contraintes liés aux prélèvements

De nombreuses contraintes ont provoqué l'adaptation de nos méthodes de prélèvement et de conditionnement durant l'année de suivi. Ainsi et au vu de la durée d'échantillonnage, l'accumulation d'échantillons nous a conduit à établir un plan de conditionnement qui consistait à stocker les échantillons dans des chambres froides (4°C), obscures et dans des flacons en polyéthylène ou en verre et ceci selon les exigences des analyses chimiques à réaliser. Ces exigences visaient à préserver la stabilité des paramètres étudiés, à éviter toute contamination ou perte de substances et à garantir que les résultats reflètent fidèlement l'état de l'eau au moment du prélèvement.

La seconde contrainte est relative aux prétraitements et analyses physico-chimiques à réaliser dans les 24 h. Une organisation efficiente et résiliente a été adoptée de manière à respecter les dates de prélèvement à des fins de comparaison des résultats sous différentes situations météorologiques, pratiques agricoles, actions anthropiques sur les plans d'eau ou sur leurs bassins versant. En complément de ces premières mesures d'ordre organisationnelles, d'autres relatives aux méthodes et techniques d'échantillonnages ont été appliquées avec précision. Parmi ces mesures, la propreté des flacons, leur stérilisation et leur conditionnement durant la phase de transport. Ainsi, le port de gants est systématique, accompagné du rinçage de chaque flacon plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée avant chaque prélèvement.

Parallèlement à ces mesures d'ordre pratique, la description du contexte local durant le prélèvement a été noté en particulier des conditions climatiques (pluie, vent, variation importante de température), des variables prises en compte systématiquement afin d'éliminer tout biais pouvant fausser les analyses. Chaque prélèvement d'échantillon a bénéficié d'une attention particulière couverte par les normes et standards en vigueur.

Le matériel de prélèvement a subi, comme pour le flaconnage un nettoyage systématique à l'eau déminéralisée à chaque prélèvement afin d'éviter toute contamination pouvant fausser les résultats.

2. Echantillonnage, prétraitement et conservation des eaux

a) Descriptif d'échantillonnage et moyens matériels

L'échantillonnage a été réalisé en recourant à un matériel adapté afin d'assurer la représentativité et la qualité des prélèvements, tel que répertorié dans le tableau 10.

Tableau 11: Descriptif du matériel utilisé lors des campagnes d'échantillonnage

Matériel	Référence / Modèle	Spécificité
Bouteille Neskin	WildCo, Beta-plus-horizontal	Capacité 5 litres
Sonde multi-paramètres	WTW multi 3430	Équipée d'électrode de conductivité TWT TetraCon 925, électrode de pH TWT SenTix, sonde O ₂ dissous WTW FDO® Check 925
Colorimètre	Smart 3, La Motte TM	
Disque Secchi		
Mètre		

Les échantillons d'eau ont été collectés à l'aide de la bouteille Niskin sur différents points et profondeurs, comme suit :

- Point bonde : prélèvements effectués à trois profondeurs de la colonne d'eau (BF : à 30 cm du fond, BM : au milieu et BS : à 30 cm de la surface) de chaque étang, conformément au schéma présenté en figure 27.
- Point moine : prélèvement unique réalisé à mi-hauteur de la colonne d'eau.
- Points amont, centre et aval : collectés depuis un bateau, avec prélèvement aux trois mêmes profondeurs que pour le point bonde.

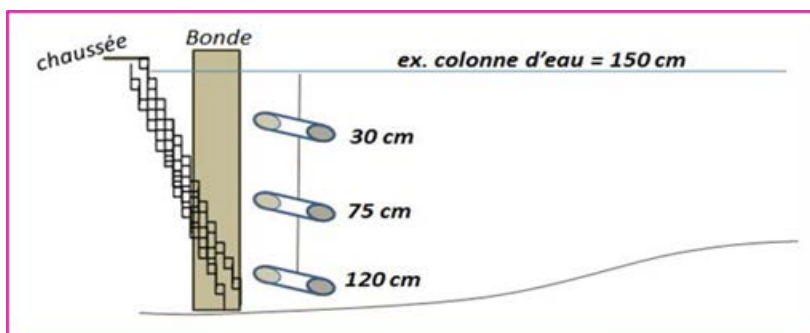


Figure 27: Schéma illustré de la bonde et sa profondeur (Source : Haouchine A, 2018)

Les volumes d'eau prélevés à l'aide de la bouteille Niskin ont été répartis selon la destination analytique (cf. Annexe X), comme suit :

- **500 mL** transférés dans un flacon en verre teinté, rempli à ras bord, puis placés dans une glacière en vue des analyses de chlorophylle, alcalinité, matières en suspension (MES), carbone organique dissous (COD) et éléments traces.
- **15 mL** conditionnés dans un tube en verre, conservés dans la glacière, destinés à l'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO).
- **15 mL** prélevés à l'aide d'une seringue, filtrés sur site à travers un filtre en nylon (Magma 0,45 μ m), collectés dans un tube en verre hermétiquement fermé, puis stockés dans la glacière pour l'analyse des éléments majeurs et de la matière organique fluorescente (MO-3D).
- **500 mL** transférés dans une bouteille en polyéthylène, conservés dans la glacière pour l'analyse de la demande biochimique en oxygène sur cinq jours (DBO5).
- Environ **400 mL** utilisés pour les mesures physico-chimiques in situ à l'aide d'une sonde multi-paramètres de marque WTW multi 3430®, préalablement étalonnée sur le terrain. Les paramètres mesurés comprennent la température, le pH, la conductivité, l'oxygène dissous (en mg/L et en %), ainsi que la turbidité, cette dernière étant déterminée à l'aide d'un colorimètre.

L'ensemble des contenants est préalablement étiqueté avant chaque campagne, et toutes les données in situ sont consignées avec rigueur sur les fiches de terrain.

b) Conservation et prétraitement des échantillons

Durant le transport, les échantillons sont maintenus en glacière jusqu'à leur arrivée au laboratoire. Leur traitement et leur conservation répondent aux protocoles spécifiques à

chaque type d'échantillon, conformément aux recommandations présentées en annexe. Le tableau 11 ci-dessous synthétise les prétraitements appliqués ainsi que les durées de conservation correspondantes :

Tableau 12: Prétraitement des échantillons d'eau issus des trois étangs

Contenant	Filtration	Analyse	Temps de conservation
Flacon de 500 ml en verre teinté	Filtration au labo (filtre GF/F - 0,7 µm) / 250 ml	- Filtre utilisé pour l'analyse de la chlorophylle a	- Filtrat conservé en chambre froide (en vue d'analyses postérieurs)
	Filtration au labo (filtre Magma en nylon - 0,45 µm) / entre 150 et 180 ml (dépend de la teneur en particule)	- L'analyse des éléments traces, l'alcalinité et le TOC (carbone organique total) - Le filtre est pesé avant et après filtration pour connaître le TSS (la masse totale de solide en suspension en mg/l)	- Analyse des éléments traces acidifié à l'acide nitrique (pH<2) : conservation plusieurs mois en chambre froide. - Analyse de l'alcalinité dans les 24h.
Flacon de 500 ml en polyéthylène	Pas de filtration	432 mL utilisé pour l'analyse de la DBO5	Analyse dans les 24h dans l'obscurité - congelé (1mois)
Tube en verre de 15 ml	Pas de filtration	Analyse de la DCO	Acidifié à l'acide sulfurique (pH<2) : conservation 1 mois

c) Mesures in-situ des paramètres physico-chimiques :

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés systématiquement sur site, directement après le prélèvement, afin de minimiser toute altération potentielle des valeurs liée au contact de l'eau avec l'atmosphère. Les échantillons étaient transvasés dans un flacon en verre immédiatement après extraction, et les mesures réalisées conformément aux méthodes standardisées décrites par la SEPA (1989) et Rodier (2009).

La sonde multi-paramètres équipée de différentes électrodes, a permis de déterminer les paramètres suivants :

- Conductivité électrique (µS/cm) : calibrée à l'aide d'une solution étalon de 1278 µS/cm, cette mesure renseigne sur le degré de minéralisation de l'eau.
- Potentiel hydrogène (pH) : l'étalonnage a été effectué avec deux solutions tampons (pH 4 et 10). Cette mesure fournit des informations sur l'acidité ou l'alcalinité du milieu.
- Oxygène dissous (mg/L et % de saturation) : indique la concentration et le taux de saturation en oxygène dissous dans la colonne d'eau.
- Température (°C) : paramètre influencé par les conditions météorologiques, le cycle saisonnier et l'alternance jour/nuit.
- Transparence (cm) : reflète la capacité de pénétration de la lumière, influençant la production primaire (phytoplancton).
- Turbidité (FAU) : permet d'évaluer la charge en matières en suspension dans l'eau.

3. Méthodes analytiques au laboratoire : préparation et protocole d'analyse

Au total, trois laboratoires ont été sollicités pour la réalisation de l'ensemble des analyses exigées par ce projet de recherche. Les analyses ont, par conséquent, été effectuées dans les laboratoires suivants :

- Laboratoire de Géochimie à l'Institut des Sciences de Terre d'Orléans (ISTO).

Dans ce laboratoire, les éléments suivants ont été dosés et analysés :

a. Chlorophylle a : L'analyse de la chlorophylle a est réalisée selon le protocole suivant : les échantillons ont été filtrés, puis les pigments extraits dans de l'acétone à 90 % pendant une nuit (Lorenzen, 1967). La quantification est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre SpectroDirect™ (AquaLitic, mode Chlorophylle a), exploitant la propriété des pigments chlorophylliens à émettre une fluorescence rouge lorsqu'ils sont excités par une lumière bleue ou ultraviolette.

Cette mesure permet d'estimer la biomasse algale phytoplanctonique présente dans l'eau et fournit un indicateur de la productivité primaire de l'étang au moment du prélèvement.

b. Alcalinité : principalement liée à la présence d'ions carbonates (CO_3^{--}) et hydrogénocarbonates (HCO_3^-). Elle complète l'information donnée par le pH de l'eau et donne une idée sur la capacité tampon de l'eau et donc, de sa capacité à neutraliser des protons. Elle nous renseigne également sur le degré d'oxydation des composés organiques

L'alcalinité des échantillons est déterminée par titrage selon la méthode de Gran, à l'aide d'un titreur automatique (Dosimat 665, Metrohm) et d'une solution d'HCl à 0,02 mol. L⁻¹. Le titrage est poursuivi jusqu'au volume équivalent (V_{eq}) correspondant à la neutralisation de HCO_3^- , espèce majoritaire au pH des eaux étudiées (Schulte et al ; 2011). La valeur est ensuite déterminée par l'équation :

$$\text{Équation 7 : } \text{Alcalinité} = \frac{C_a \times V_{eq}}{V_s}$$

Où : C_a est la concentration molaire de l'acide et V_s le volume d'échantillon

c. DCO (Demande Chimique en Oxygène) : Il s'agit de la quantité de dioxygène (en mg/l) consommée par les matières oxydables chimiques fortes.

L'analyse consiste à utiliser des kits de test DCO (Spectroquant, COD cell test, WTW™) compatibles avec la méthode photométrique (4-40mg/l) d'un spectrophotomètre (SpectroDirect™, AquaLitic, mode : DCO)

Les échantillons d'eau sont versés un à un dans les tubes contenant un mélange d'acide sulfurique et sulfate de mercure (II). Après agitation, ils sont chauffés dans un thermo-réacteur (Tintometer RD 125, Lovibond®) à 148°C pendant 2h et analysés ensuite au spectrophotomètre.

L'intérêt de cette mesure réside dans l'estimation de l'ensemble des matières oxydables, aussi bien minérales (fer ferreux, nitrites, ammoniacque, sulfures et chlorures) qu'organiques. C'est aussi parmi les méthodes les plus utilisées pour déterminer la charge globale en polluants organiques d'une eau.

d. DBO₅ (Demande Biochimique en Oxygène) : elle représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques biodégradables (par les bactéries).

La méthode consiste à analyser 432 ml d'échantillon d'eau mis dans un flacon en verre avec un barreau magnétique, recouvert d'un godet en caoutchouc rempli de pastilles d'hydroxyde de sodium, refermé avec un DBOmètre numérique. L'ensemble est déposé sur un agitateur dans une armoire thermostatique (température = 20° C).

Les micro-organismes présents dans l'échantillon consomment du O₂ et produisent du CO₂. Ce dernier est alors absorbé par la soude (NaOH) induisant une dépression que l'on mesure à l'aide d'un DBOmètre (Respirometric OxiTop[®]). La DBO est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C et dans le noir. On parle alors de DBO₅.

L'intérêt : indicateur clé de la pollution organique biodégradable et de son impact potentiel sur l'oxygénation du milieu aquatique.

e. MES ou TSS : les matières en suspension, sont de très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluant, micro-organismes...) qui donnent un aspect trouble à l'eau et s'opposent à la pénétration de la lumière dans la masse d'eau. Les échantillons d'eau sont filtrés sur des membranes en Nylon de porosité 0.45 µm, seuil conventionnel permettant de séparer les MES de la fraction dissoute. La filtration est réalisée à l'aide d'un dispositif manuel relié à une pompe à vide, ce diamètre permettant de retenir les particules solides destinées au calcul des MES tout en isolant la phase dissoute pour les analyses associées. Le filtre pré-pesé est ensuite séché à l'étuve à 45° C pendant 2 à 3 jours puis pesé à nouveau. La masse des résidus retenus est déterminée par différence entre les deux pesées.

Remarque : Le protocole standard de détermination des MES prévoit un séchage à 105°C pendant 1 h. Toutefois, cette température n'a pas pu être appliquée ici, le filtre devant être conservé pour d'autres analyses et une chauffe trop élevée risquant d'en altérer les matériaux. Dans ces conditions, la mesure obtenue ne correspond pas strictement aux MES normatives ; elle doit donc être interprétée comme une estimation des TSS (Total Suspended Solids), c'est-à-dire la masse totale des solides en suspension.

Intérêt de la mesure : elle permet d'appréhender l'état physique de l'eau (turbidité et charge particulaire) ainsi que le suivi de la qualité de l'eau.

f. NPOC (Carbone Organique Non Purgeable) : Il représente le carbone organique restant dans un échantillon acidifié après la purge à l'azote.

La mesure s'effectue par combustion catalytique à 680°C (appareillage : TOC-L, Shimadzu R, ayant un seuil de détection très bas de l'ordre de 4 µg/l). Cette action permet la combustion complète de l'échantillon par chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à combustion rempli de catalyseur à base de platine. Comme le principe simple d'oxydation à travers le chauffage et la combustion est utilisé, le prétraitement ou post traitement par utilisation d'agents oxydants n'est pas nécessaire. Ceci simplifie amplement le système. Le dioxyde de carbone produit est ensuite détecté par un Infra Rouge Non Dispersif NDIR.

Remarque : Dans les eaux naturelles et les échantillons contenant une composante d'IC importante par rapport au TC, des erreurs non négligeables peuvent être générées par la

soustraction. Dans ce cas et afin d'éviter ce biais, le TOC est mesuré par la méthode NPOC. Cette méthode conduit à des résultats comparables à ceux obtenus par la méthode de TOC, comme indiqué dans les normes JIS, ASTM ou EN.

En purgeant les échantillons après un ajout d'acide, l'IC est converti en CO₂ et extrait complètement de l'échantillon selon l'équation :

$$\text{Équation 8: } TOC = POC + NPOC$$

Le POC (Carbone Organique Volatile) peut alors être perdu, c'est pourquoi le TOC mesuré est plutôt appelé NPOC. L'échantillon est ensuite envoyé dans la chambre de combustion.

La mesure permet de compléter les informations obtenues par les mesures de DBO₅ et de MES pour caractériser la pollution organique globale.

g. NT (azote total) : il représente la somme totale de toutes les formes d'azote présente dans le milieu. La mesure de NT s'effectue simultanément avec le NPOC, sur le TOC-L couplé au TNM-L, (Shimadzu ®, avec une limite de détection de 5 µg/l). La méthode de décomposition thermique catalytique / chimiluminescence à 720 ° C sont adaptées pour cette mesure.

Analyser l'azote total permet de calculer le rapport C/N qui nous donne une indication précieuse sur l'origine de la matière organique en suspension. Ainsi un rapport élevé indique une origine externe à la masse d'eau de cette MO, dite allochtone. A l'inverse, si celui-ci est faible, il révèle une origine algale et par conséquent autochtone.

- Laboratoire CETRAHE, Polytechnique Orléans.

Dans ce laboratoire, les éléments suivants ont été dosés et analysés :

a. Eléments majeurs (cations et anions) : Le dosage des anions et des cations est réalisé par chromatographie ionique (IC), à l'aide d'un système Thermo Scientific DIONEX composé d'un ICS-9000 pour l'analyse des anions et d'un ICS-1100 pour les cations, chacun équipé respectivement d'une colonne analytique AS11-HC et CS16, ainsi que d'un passeur automatique AS40.

Cette technique, particulièrement adaptée à la quantification des ions majeurs présents dans les eaux naturelles (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), repose sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions présentant une affinité sélective pour les espèces ioniques en solution.

Le principe consiste à injecter un volume défini de l'échantillon dans la colonne chromatographique parcourue par une phase mobile (éluant). Les ions présents sont retenus temporairement par interactions électrostatiques avec la résine, puis élués de manière différentielle selon leur charge, leur rayon ionique et leur degré d'hydratation. À la sortie de la colonne, chaque ion est détecté par conductimétrie, la conductivité mesurée étant proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon.

b. Matière organique fluorescente (MO-3D) : Cette analyse permet de caractériser la matière organique dissoute en identifiant ses composantes fluorescentes. Les spectres obtenus servent notamment à distinguer l'origine (autochtone/ allochtone) et le degré de transformation de cette matière dans les étangs.

Ces spectres de fluorescence sont acquis à l'aide d'un spectrofluorimètre HITACHI FL 2500, équipé d'une lampe au xénon pulsée comme source d'excitation. La sélection des longueurs d'onde en émission et en excitation est réalisée à l'aide de réseaux de diffraction, tandis qu'un photomultiplicateur corrige les variations d'intensité de la lampe en mesurant le faisceau incident avant excitation de l'échantillon.

Les spectres tridimensionnels, appelés Matrices d'Excitation et d'Émission de Fluorescence (MEEF), sont enregistrés sur des longueurs d'onde d'excitation allant de 220 à 500 nm (pas de 10 nm) et des longueurs d'onde d'émission comprises entre 230 et 550 nm (pas de 1 nm), à une vitesse de balayage de 12 000 nm/min. Les résultats sont représentés en trois dimensions, où l'intensité de fluorescence est associée à chaque couple λ excitation / λ émission, permettant ainsi d'identifier et de distinguer différents types de fluorophores au sein d'un mélange.

Cette méthode est rapide, sensible et non invasive, ne nécessitant aucun prétraitement particulier des échantillons. Elle fournit des informations sur la structure et les propriétés générales des macromolécules organiques présentes dans l'eau, tout en étant limitée à l'étude de la fraction de matière organique possédant des propriétés fluorescentes.

- Laboratoire IRAMAT (CNRS Orléans).

Les analyses des éléments traces métalliques ont été effectuées au sein de cette structure, garantissant la mise en œuvre de méthodes à haute sensibilité et fiabilité.

La quantification des principaux éléments traces a été réalisée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent Technologies 7800) (Figure 28).

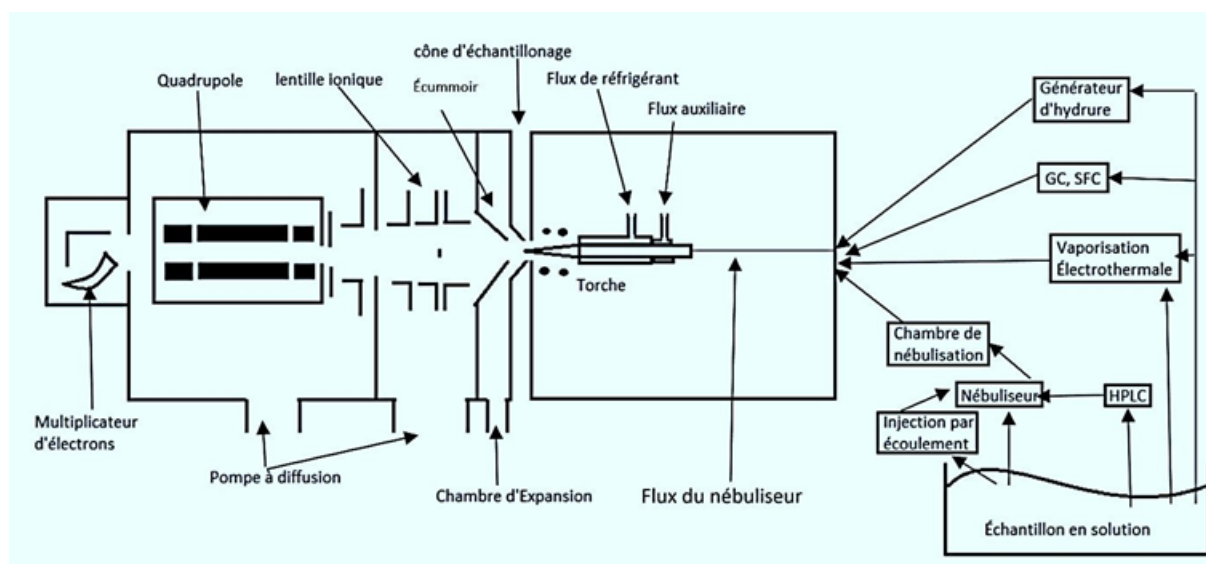


Figure 28: Schéma descriptif d'un ICP-MS à couplage inductif (Source : WillMick, 2015)

Un volume de 50 ml d'eau de chaque échantillon a été soumis à l'analyse. La fiabilité des mesures a été assurée par l'utilisation d'une série de standards de 0 à 50 ppb (0, 5, 10, 15, 20 et 50 ppb), préparés à partir d'une solution étalon multi-élémentaire Plasma Cal 700-021-951 à 10 ppm pour chaque élément. Le principe repose sur la génération d'ions dans un plasma d'argon, suivie de leur séparation en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et de leur

détection. La concentration des éléments est ensuite déterminée par calibration externe. Cette technique se distingue par sa très haute sensibilité et ses seuils de détection de l'ordre du ppb ($\mu\text{g/L}$), permettant l'analyse simultanée d'un large spectre d'éléments. Les éléments ciblés dans cette étude comprennent : Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb et U. Ces éléments ont été sélectionnés car ils constituent le panel couramment analysé en géochimie des eaux : ils incluent des éléments majeurs-traces naturels, des traceurs biogéochimiques et des indicateurs de pressions anthropiques. Leur bonne ionisation dans le plasma et la faible occurrence d'interférences en ICP-MS en font également des cibles analytiques fiables.

III. COMPARTIMENT SEDIMENTAIRE : DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE ET TRAITEMENTS ANALYTIQUES

1. Échantillonnage, prétraitement et conservation des sédiments

a) Localisation, fréquence et conditions de collecte des sédiments superficiels

Les caractéristiques physiques, la géologie du bassin versant, l'occupation des sols ainsi que le taux de sédimentation ont guidé notre choix pour l'échantillonnage de l'étang Thomas et de l'étang Pifaudière, tous deux en tête de bassins ; avec un couvert végétal de prairie pour l'étang Thomas et un couvert végétal de forêt (particulièrement plus dense) pour l'étang Pifaudière (Benarrous, 2009).

Ces étangs étant soumis à de multiples épisodes de vidange, d'assec et de remise en eau, la couche superficielle des sédiments de fond est potentiellement mince. Ce phénomène est particulièrement fréquent dans les plans d'eau peu profonds (Banas, 2001 ; Vonk et al., 2017 ; Gilbert et al., 2021 ; Roux et al., 2023) et cette observation a été confirmée par les prélèvements réalisés sur le terrain.

En outre, l'accès aux étangs est régi par une réglementation du PRN de la Brenne, qui stipule que l'accès est limité, voire interdit, pendant la période de nidification. Cette période a lieu entre février et avril de chaque année, pour assurer la survie et la conservation des oiseaux. Raison pour laquelle la collecte des sédiments de fond superficiels n'a été effectuée qu'à deux reprises pendant toute la durée de l'étude.

b) Choix de la méthode d'échantillonnage

Le transport des particules allochtones et autochtones, depuis leur mise en disponibilité dans le milieu aquatique jusqu'à leur sédimentation définitive ou temporaire, varie selon le type de plan d'eau mais aussi dans le temps et dans l'espace pour un même milieu aquatique (Campy et Meybeck, 1995 ; Koren et Kleiq, 2000 ; Filstrup et Lind, 2010 ; Douglas, 2022). Les caractéristiques physico-chimiques des sédiments sont donc variables d'un étang à un autre et au sein d'un même étang. Deux types de prélèvements sont, par conséquent, possibles :

- Prélèvements à l'aide de trappes ou d'un carottier UWITEC, au centre des étangs. Les résultats obtenus sont considérés comme représentatifs de l'ensemble de l'étang, bien que la valeur moyenne puisse être sous-estimée dans ce type de prélèvement centralisé.

- Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une benne ou d'une pelle en plusieurs points uniformément répartis sur l'ensemble des surfaces étudiées, selon une grille régulière d'environ 20 m de côté. Cette approche permet d'évaluer la variabilité spatiale des teneurs en différents composés chimiques et de considérer les échantillons obtenus comme représentatifs de chaque secteur, offrant ainsi des données fiables et pertinentes pour l'étude.

➤ *Campagnes d'échantillonnage sédimentaire et protocoles de prélèvement*

La première campagne d'échantillonnage a eu lieu en mai 2018. Ainsi, des échantillons de la couche sédimentaire superficielle (premiers centimètres des dépôts fins de sédiments) ont été collectés à l'aide d'une benne à sédiment type « Ekman » à partir d'une embarcation en zone immergée. L'échantillonnage a été effectué pour l'étang Thomas en 31 points, répartis en amont, centre et aval de l'étangs.

Une deuxième campagne a eu lieu en octobre 2019 dans l'étang Pifaudière en période de mise à sec. 30 échantillons de la couche sédimentaire superficielle (15 à 20 cm supérieurs) ont été collectés à l'aide d'une pelle sur le lit de l'étang en période d'assec, ce qui nous a permis de faire des prélèvements plus homogènes et précis sur toute la superficie de l'étang. Avec la mesure de l'épaisseur des sédiments pour évaluer le degré de variabilité des dépôts.

➤ *Procédures de conservation des échantillons de sédiments*

Pour ce type d'échantillons, la conservation s'effectue dans des sachets en plastique, transportés à l'aide de glacières. Chaque échantillon est subdivisé en deux aliquotes : la première est congelée en vue d'analyses complémentaires ultérieures, tandis que la seconde est stockée en chambre froide à une température inférieure à 4 °C. Ce mode de conservation permet de préserver les propriétés physiques des sédiments, de maintenir leur stabilité chimique et de limiter la dégradation biologique.

➤ *Prétraitement et caractérisation initiale des sédiments*

Une fois au laboratoire, un prétraitement des échantillons de sédiments est primordial pour la suite des analyses qui consiste à :

- ❖ Déterminer la teneur en eau des sédiments non congelés Elle est estimée par différence de masse des sédiments avant et après séchage. Le mode opératoire de l'essai est fixé par des normes qui prévoient que le séchage s'effectue dans une étuve à 105°C durant au minimum 48 h. Les échantillons sont ensuite laissés durant trois heures dans un dessiccateur sous vide d'air avant de procéder à la seconde pesée. La formule de calcul est la suivante :

$$\text{Équation 9 : } w = \frac{\text{Masse d'eau évaporée}}{\text{Masse de sol sec}} = \frac{\text{Poids d'eau évaporé}}{\text{Poids de sol sec}}$$

w étant la teneur en eau dans les sédiments.

- ❖ Colorimétrie : la classification de Munsell (Munsell, 1909) est un exemple de référentiel colorimétrique couramment utilisé en géosciences (Rein et al., 2004 ; Rein, 2007 ; Von Gunten et al., 2009 ; Traschsel et al., 2010). Ce système est basé sur des encodages relatifs à la teinte, la luminosité et la saturation. C'est un outil visuel dépendant de l'opérateur et des conditions ambiantes.

- ❖ Caractérisation des propriétés physiques : le tableau récapitule le code de chaque sédiment, sa texture évaluée au doigt, ainsi que des observations qualitatives permettant de noter tout détail pertinent pour l'analyse. (Annexe)

2. Traitement physique et analyses des échantillons

Cette étape préalable constitue une phase essentielle avant les traitements chimiques, notamment pour les analyses CHNS, le Rock-Eval, ainsi que la préparation des pastilles destinées à l'analyse des éléments traces.

Les sédiments préalablement séchés sont désagrégés de manière à assurer une séparation optimale des grains, puis soumis à un quartage répété à deux reprises afin d'obtenir des sous-échantillons représentatifs du lot initial. Ces fractions sont ensuite finement broyées à l'aide d'un mortier en agate, minimisant ainsi toute contamination métallique et garantissant l'homogénéité de l'échantillon pour les analyses ultérieures.

a) Apport de l'analyse granulométrique dans la caractérisation des sédiments

L'analyse granulométrique fournit des informations essentielles sur la distribution des tailles de particules au sein des sédiments, permettant d'interpréter les processus de transport, de dépôt et de remaniement, ainsi que d'évaluer leur rôle dans la dynamique physico-chimique et biologique du milieu étudié.

Afin de caractériser les différentes fractions granulométriques, les sédiments sont passés au tamisage. Cette opération consiste à mesurer le poids de matière qui passe au travers des mailles calibrés d'une toile de tamis.

Pour ce faire, nous avons adopté la norme ISO 14688-2017, échelle internationale utilisée pour la granulométrie des sols. On notera que pour les grains de taille inférieure à 200 μm , il est nécessaire d'opérer sous flux d'eau ultra pure.

Nous avons donc pu caractériser 4 différentes fractions granulométriques. On note les argiles représentées par la fraction $< 2 \mu\text{m}$, les limons représentés par la fraction comprise entre 63 μm et 2 μm , les sables grossiers représentés par la fraction comprise entre 200 μm et 63 μm et les sables fins entre 2 mm et 200 μm (Figure 29).



Figure 29: Dénomination des différentes fractions granulométriques pour les sols et les sédiments (Source : Haouchine A, 2018)

b) L'appréciation de la matière organique à l'aide du Rock-Eval

L'analyse de la matière organique par pyrolyse Rock-Eval a été développée dans les années 70 par l'Institut Français du Pétrole (Espitalié et al., 1977, 1985 ; Lafargue et al., 1998 ; Behar et al., 2001). Initialement développée dans le but de caractériser des matières organiques anciennes (thématique pétrolière), cette technique est depuis utilisée pour caractériser la

matière organique des sédiments récents et des sols (thématique environnementale) (Di Giovanni et al., 1998 ; Ariztegui et al., 2001 ; Disnar et al., 2003 ; Sebag et al., 2005).

- *Principe de la méthode*

Le principe consiste en un craquage thermique de la matière organique par pyrolyse et oxydation selon des paliers successifs de température et l'analyse des effluents.

Dans la version 6 du Rock-Eval (version utilisée), les effluents issus de la phase de pyrolyse et de la phase d'oxydation des résidus de pyrolyse sont quantifiés en continu sous airs artificiels de diazote et dioxygène (Lafargue et al., 1998). L'intégration des différents signaux obtenus permet l'obtention des paramètres tels que :

- Le Carbone Organique Total (COT, %, représentatif de la quantité totale de matière organique contenue dans l'échantillon)
- Les indices d'Hydrogène (IH ou $(S2/COT)*100$, mg HC/g TOC, Behar et al., 2001) correspondant au degrés d'hydrogénation de la matière organique.
- Les indices d'Oxygène (IO ou $(S3/COT)*100$, mgCO₂/g COT, Behar et al., 2001), correspondant au degrés d'oxygénation de la matière organique.
- La température maximale de craquage (Tmax, °C, maturité thermique de la matière organique).

c) L'Analyse élémentaire CHNS

L'analyse élémentaire organique aussi appelée analyse élémentaire CHNS, est une méthode d'analyse quantitative des atomes de : carbone, hydrogène, azote et soufre présents dans les sédiments. Le dosage de ces éléments a été effectué sur un analyseur CHNS/O ThermoFischer Scientific Flash 2000 series, équipé d'un passeur d'échantillons, le tout géré par un ordinateur.

L'échantillon réduit sous forme de poudre est pesé (environ 1 mg- précision 1µg) à l'aide d'une micro balance (Mettler Toledo) puis, introduit dans une nacelle en étain où il subit une combustion dynamique « Flash » à 960° C, après injection de l'oxygène avec le débit et la durée sélectionnés. L'azote, le carbone, l'hydrogène et le soufre y sont recombinaés pour donner du diazote (N₂), du dioxyde de carbone (CO₂), du dioxyde de soufre (SO₂) et de l'eau (H₂O). Ces gaz issus de la pyrolyse sont véhiculés par l'hélium à travers deux colonnes d'oxydo-réduction (figure 30).

Les gaz ayant des vitesses d'élution différentes sont séparés par une colonne chromatographique (GC) et détectés par un catharomètre (détection basée sur la conductibilité thermique des gaz) puis quantifiés par intégration d'un pic résultant de la variation de conduction d'un cathétomètre. L'erreur due à l'analyse est estimée à 0.2 %.

d) Préparation des pastilles et analyse des éléments traces

À partir des échantillons homogènes séchés à 45 °C et finement broyés, 300 mg de chaque échantillon est pesé et introduit dans une pastilleuse (pression de 10 tonnes) pour obtenir des pastilles non friables prêtes à être analysées à l'ICP-MS couplée à l'ablation laser⁴.

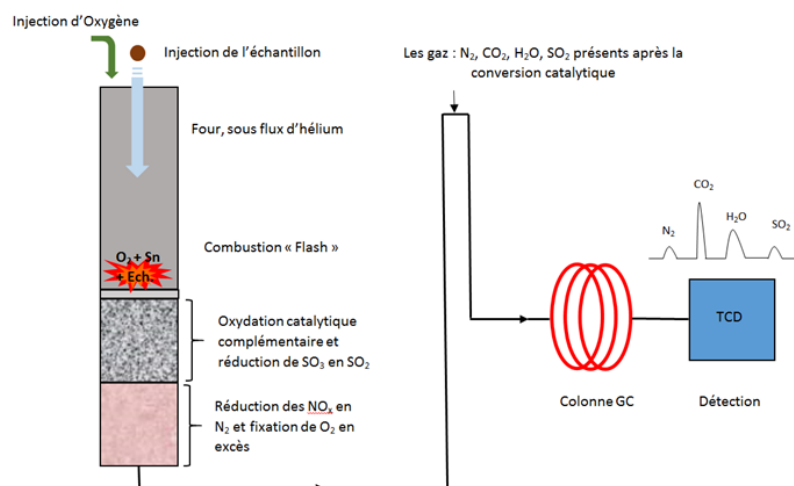


Figure 30: Schéma descriptif du dosage des éléments C, H, N et S (Source : Haouchine A, 2018)

➤ L'ablation laser couplée à un spectromètre de masse

La méthode d'ablation laser couplée à un spectromètre de masse (Laser Ablation Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrometer, LA-ICP-MS) est utilisée pour doser les éléments de masse atomique supérieure à 24 g.mol⁻¹ (magnésium) et ce même s'ils sont peu abondants (ppb). Utilisée ici en phase solide, elle a récemment été développée pour l'étude des sédiments (Pearce et al., 1999 ; Motelica-Heino et al., 2001 ; Kosler, 2007 ; Dolor et al., 2009).

Dans notre cas, les analyses sont acquises avec un ICP-MS Elementar XR Thermo Specific, couplé à un laser à 266 nm de fréquence 6Hz et réalisées sur sédiment solide préalablement séché, broyé et pressé sous forme de pastilles qui sont placées dans une chambre hermétique sous atmosphère argon. Une fois la matière sublimée en aérosol par le laser, elle est ionisée par un plasma et atomisée de sorte à déterminer la richesse de l'échantillon en éléments traces recherchés (Fernández et al., 2008 ; Bacon et al., 2019).

➤ Calibration de l'appareil

La calibration de l'appareil est basée sur la quantification de 3 isotopes stables de différents poids atomiques (ici, le Mn-55 (manganèse), In-115 (Indium) et U-238 (uranium) dans un verre artificiel certifié de composition connu (0.05% Fe) : le NIST 610 (National Institute of Standards and Technology, 2006). La sensibilité et la justesse des analyses ont été évaluées en recourant à des matériaux de référence certifiés (par exemple MESS-3, PACS-2) dont la matrice est comparable à celle des sédiments lacustres, ce qui permet d'assurer la fiabilité des résultats. (Begum, 2007).

⁴ N.B : Cette méthode est facile à mettre en œuvre à partir d'une simple poudre et sans aucun prétraitement chimique. Seul le traitement ultérieur reste complexe d'autant plus que pour assurer la représentativité des analyses, celles-ci ont été répétées quatre fois sur chaque échantillon (point de prélèvement).

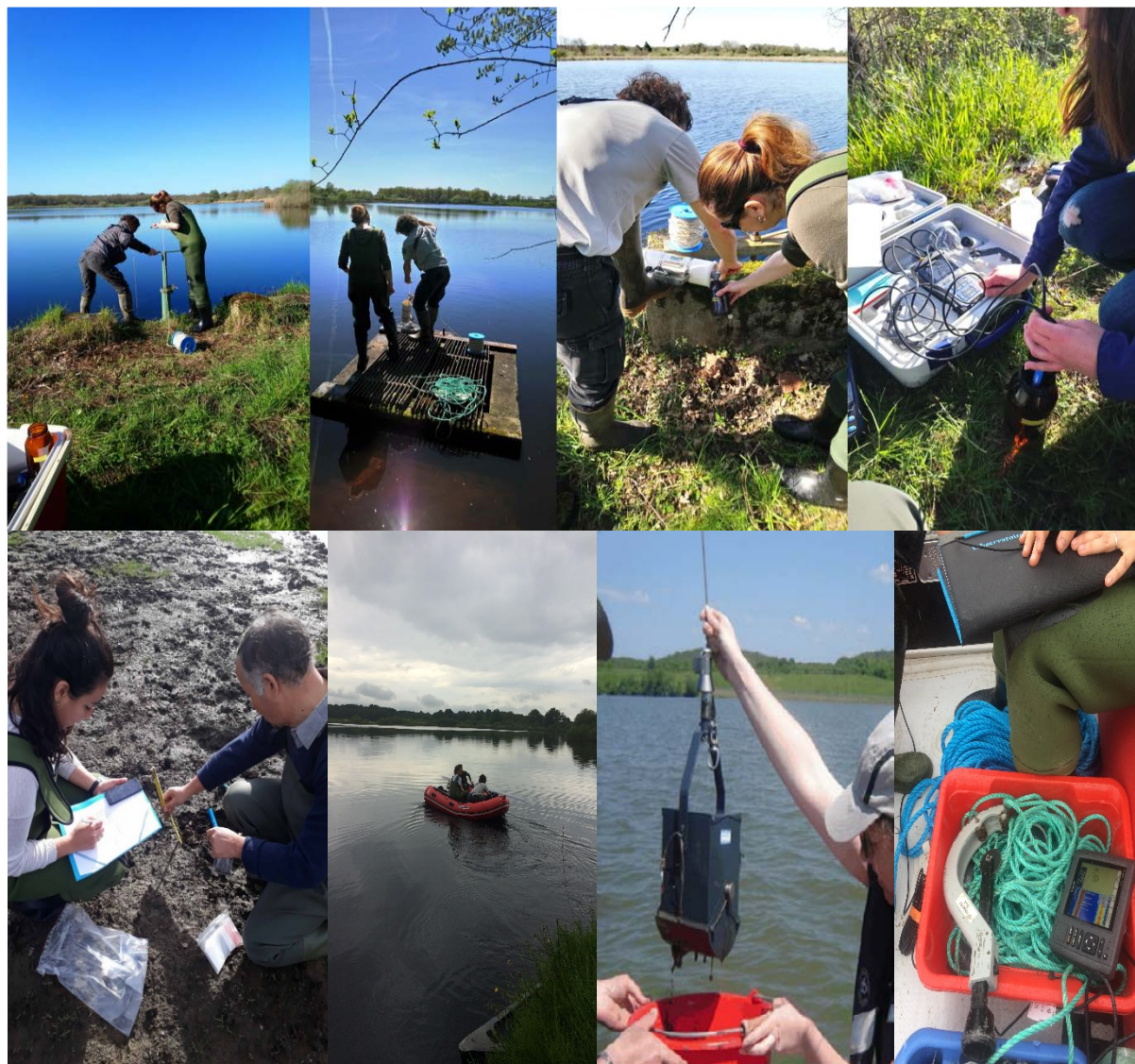


Figure 31 : Photographies des phases d'échantillonnage et d'analyses in-situ

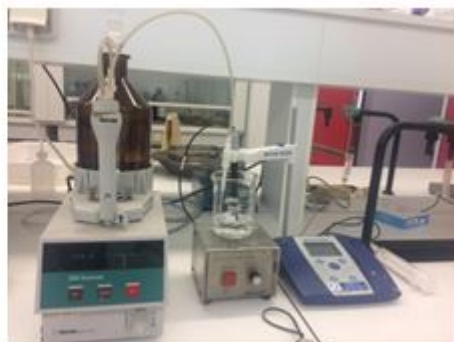


Figure 32: Photographies des phases d'analyses au laboratoire

CHAPITRE III

STRATIFICATION THERMIQUE, OXYGENATION ET CYCLES NUTRITIFS DANS LES PETITS PLANS D'EAU



I. INTRODUCTION

Les petites étendues d'eau douce, sont des écosystèmes en perpétuelle transformation. Initialement pauvres en nutriments, ils s'enrichissent progressivement au fil du temps, un processus connu sous le nom d'eutrophisation. Ce phénomène naturel, souvent assimilé à un vieillissement de l'écosystème, est principalement alimenté par des apports du bassin versant, qui favorisent de développement croissant d'une vie végétale et animale. Lors de leur décomposition, les débris organiques s'accumulent au fond de la cuvette avec les particules sédimentaires, entraînant une réduction progressive de la profondeur, pouvant mener au comblement du plan d'eau. (Natura 2000 et Puisaye-Forterre, 2008 ; EauFrance, 2023 ; OFB, 2018).

Traditionnellement, les étangs ont été considérés par les limnologues comme dépourvus de stratification thermique, ou n'en présentant qu'une forme très limitée (Wetzel, 2001 ; Kalff, 2002). Cette idée repose sur la faible profondeur de ces milieux, qui favoriserait un brassage fréquent de la colonne d'eau (Ruttner, 1963 ; Cole, 1975). Toutefois, cette conception a été remise en question par des études récentes, qui ont démontrés que, malgré leur morphométrie réduite, certains étangs peuvent présenter des structures thermiques temporaires, influencées par des facteurs tels que la morphologie de la cuvette, le vent ou la transparence de l'eau (Holgerson et al., 2022 ; Choffel, 2019 ; Sand-Jensen et al., 2019 ; Touchart, 2016).

La variabilité des structures thermiques observée dans les plans d'eau, qu'ils soient naturels ou artificiels, résulte souvent de changements météorologiques comme l'élévation de la température de l'air ou l'augmentation de la vitesse du vent (Adrian et al., 2009). Dans les lacs, les caractéristiques physiques telles que la température, la stratification thermique, l'épaisseur de l'épilimnion ou encore les propriétés optiques, influencent directement les processus biologiques et chimiques internes (Girdner et Sprague, 2025 ; Xu et al., 2022 ; Province of Manitoba, 2011 ; Zhou et al., 2013 ; Rucinski et al., 2014 ; Mazumder et al., 1990). De tels changements peuvent également résulter d'une augmentation de la transparence de l'eau, liée à une baisse des apports en matière organique dissoute dans un contexte climatique plus chaud et sec (Schindler et al., 1997).

Bien que ces dynamiques soient bien documentées pour les lacs, les petits plans d'eau (notamment les étangs) demeurent largement sous-étudiés malgré leur abondance numérique (Warren et al., 2017 ; J.A. Downing, 2006). En effet, les études globales se sont jusqu'à présent concentrées sur les systèmes de grande taille, alors que les étangs peuvent représenter des écosystèmes à part entière, avec un fonctionnement original et spécifique (Touchart et Bartout, 2010). Ces derniers constituent pourtant la majorité numérique des masses d'eau continentales, bien que leur contribution à la surface totale reste faible (Wetzel, 1990).

La stratification thermique même temporaire, peut entraîner des conséquences majeures sur l'oxygénation de la colonne d'eau. En effet la consommation d'oxygène par les organismes sédimentaires en été peut conduire à des états d'hypoxie voire d'anoxie dans les couches profondes, jusqu'à la reprise du brassage automnal. Ce processus limite les échanges avec l'atmosphère et favorise le relargage de nutriments depuis les sédiments, en particulier dans

l'hypolimnion, où les conditions d'oxydo-réduction jouent un rôle essentiel (Serruya, 1966 ; Stumm, 1973 ; Holdren et Armstrong, 1986).

Les cycles de l'azote (N) et du phosphore (P) jouent ici un rôle crucial. Bien étudiés dans les océans et les lacs, ils le sont beaucoup moins dans les petits plans d'eau (Holgerson et Raymond, 2016 ; Bonnet, 2014 ; Brothers et al., 2013 ; Capblanc, 1990). Or, les échanges à l'interface eau-sédiment sont décisifs. Le phosphore, notamment, arrive dans les sédiments sous forme particulaire ou biologique (Kleiner et Stabel, 1989), mais seule une fraction de la production primaire (environ 30%) atteint les sédiments (Bloesch et al., 1977). Les flux de nutriments sont donc modulés par la morphométrie, la stratification, les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, température, oxygène) ainsi que par les conditions d'hydrodynamisme (adsorption/ désorption selon le contexte géographique et trophique).

Le phénomène de déplétion en oxygène est ainsi directement lié à la durée de la stratification, atteignant son paroxysme lorsque la thermocline atteint sa profondeur maximale, complexifiant les échanges verticaux et accentuant les processus de dégradation de la matière organique (Blanchet et Gouillieux, 2016). Ce phénomène, bien que souvent observé dans les lacs profonds, peut aussi concerner les petits plans d'eau, en particulier lorsqu'ils présentent une eutrophisation avancée et une végétation aquatique dense, influençant la pénétration de la lumière, la photosynthèse et la minéralisation (Moss, 1990).

Enfin, plusieurs études ont également souligné que des facteurs tels que la morphologie de la cuvette, la position hydrologique (chaîne limnique) dans le bassin versant (tête de bassin, milieu ou aval), ou encore le degré de végétalisation, peuvent influencer de manière significative les processus internes des plans d'eau et leur sensibilité aux pressions environnementales (Fee et al., 1996 ; Zhang et al., 2014).

Ce chapitre vise à combler cette lacune scientifique et à apporter des éléments scientifiques innovants, en se focalisant sur des étangs de petites dimensions (étangs de la Brenne), dans un contexte géographique commun, afin de :

- Évaluer l'existence, la fréquence et la persistance d'une stratification thermique, qu'elle soit saisonnière ou éphémère, dans ces systèmes peu profonds ;
- Comprendre l'influence de cette stratification sur le fonctionnement interne des étangs : production de la matière organique, dynamique des nutriments, apparition de zones anoxiques ;
- Analyser l'impact des facteurs environnementaux (position dans le réseau hydrologique, morphométrie, végétalisation, apports diffus ou ponctuels) sur la structuration thermique et biogéochimique de ces milieux.

Cette démarche ancre l'étude dans une logique de diagnostic écologique localisé, en phase avec les dynamiques recensées par la littérature. Il s'agit donc d'une étape préalable, quantitativement et qualitativement importante, nécessaire pour les investigations approfondies présentées dans les chapitres qui suivent.

Ce travail a fait l'objet d'une communication orale lors de la 29^e édition de la conférence internationale « Goldschmidt », organisée par la Geochemical Society et l'European Association of Geochemistry, qui s'est tenue à Barcelone (Espagne) du 18 au 23 août 2019.

Tableau 13: Résumé statistique des paramètres physico-chimiques constitutifs de l'eau des trois étangs (analyse annuelle)

	Thomas				Pifaudière				Neuf			
	Médian	Min.	Max.	S.D	Médian	Min.	Max.	S.D	Médian	Min.	Max.	S.D
Temp. (°C)	15,18	6,00	26,70	6,54	15,03	6,30	26,30	6,26	15,92	6,10	28,80	6,88
O2 Diss. (mg/l)	9,49	4,18	12,59	2,03	7,47	1,17	11,49	2,76	8,93	3,30	12,43	2,42
O ₂ Diss. (%)	92,58	45,10	105,00	12,23	73,79	12,60	106,80	24,86	88,93	43,00	120,00	17,13
χ (μS/cm)	101,75	78,10	224,00	24,10	118,55	100,00	308,00	44,12	223,00	150,80	258,00	37,88
pH	6,88	6,14	7,71	0,41	6,49	5,97	7,37	0,27	7,15	6,29	8,16	0,35
N.P.O.C (mg/L)	18,20	16,30	21,10	1,36	31,90	21,50	57,40	9,46	28,50	24,30	37,80	3,52
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0,05	0,00	0,36	0,07	0,03	0,00	1,99	0,40	0,00	0,00	0,88	0,19
N Total ((mg/L)	1,01	0,54	1,62	0,30	2,89	1,30	8,54	1,60	1,86	1,15	3,41	0,64
C/N	19,10	6,90	31,70	5,69	11,90	2,90	19,90	4,06	17,20	8,60	43,30	5,92
Turbidité (FAU)	25,15	3,18	60,07	14,31	59,35	20,99	155,25	31,06	34,09	9,98	88,50	21,54
Chlorophylle-a (μg/L)	1,00	0,15	2,89	0,53	4,56	0,19	19,02	4,55	3,31	0,59	11,47	2,72
DCO (mg/L)	52,56	41,00	68,00	6,50	66,75	43,83	88,00	11,21	64,46	53,48	82,00	7,75
DBO-5	1,00	0,00	3,00	0,94	6,00	0,00	50,00	13,20	3,50	1,00	16,00	4,06
Transparence (cm)	109,00	75,00	170,00	30,27	72,00	25,00	162,00	39,03	93,00	20,00	150,00	40,90
TSS (mg/l)	13,70	2,14	51,64	10,37	33,20	2,00	104,67	23,58	23,80	0,67	82,59	20,21

II. STRATIFICATION THERMIQUE ET OXYGENATION

1. Organisation thermique et dynamique de stratification

La température constitue le facteur directeur de la dynamique des petites masses d'eau, conditionnant la mise en place et la stabilité de la stratification thermique. L'analyse combinée des profils verticaux et des chroniques temporelles met en évidence deux phases principales au cours du cycle annuel (Figures 30 et 31). De la fin du printemps à la mi-automne, une stratification se met en place dans les trois étangs, avec une organisation classique en épistagnion, métastagnion et hypostagnion (Touchart et Bartout, 2012). En hiver, le refroidissement atmosphérique homogénéise la colonne d'eau, provoquant un brassage complet qui peut durer de quelques semaines à plusieurs mois.

Toutefois, l'examen détaillé des chroniques thermiques montre que cette stratification reste limitée dans le temps et parfois instable. Les graphiques suggèrent plutôt une organisation thermique éphémère, susceptible d'être interrompue par les épisodes de vent ou de variations météorologique, voire de relevés de cycles journaliers. Cette brièveté distingue nettement ces écosystèmes du fonctionnement des lacs où la stratification estivale est plus durable et mieux établie.

Ces écarts, bien que faibles, sont confirmés par l'analyse statistique (Tableau 12 précédent). Les températures médianes sont très proches entre les trois systèmes (15,2 °C à Thomas, 15°C à Pifaudière et 15,9 °C à Neuf), traduisant une homogénéité générale du régime thermique. Toutefois, les valeurs maximales révèlent une légère singularité de l'étang Neuf, qui atteint 28,8 °C en été, contre 27 °C dans l'étang Thomas et 26,5 °C dans Pifaudière. Cet excédent d'environ 1 à 2 °C suggère une sensibilité légèrement accrue dans l'étang Neuf aux apports thermiques estivaux, ce qui pourrait favoriser une stratification plus précoce et plus stable, bien que cette tendance demeure discrète sur les profils graphiques.

Globalement, les régimes thermiques des trois étangs sont similaires. Ce n'est pas la température en elle-même qui les différencie, mais plutôt la stabilité et la durée de la stratification. Même de faibles variations sur ces deux paramètres peuvent entraîner des différences marquées de désoxygénation.

2. Dynamique de l'oxygène dissous

La distribution de l'oxygène est intimement liée à la température : pendant l'été, les couches profondes s'appauvrissent progressivement en oxygène, atteignant des minima de 3-4 mg/L dans les étangs Thomas et Neuf, et inférieurs à 2 mg/L dans l'étang Pifaudière (Figure 32). Cette désoxygénation de l'hypostagnion, parfois proche de l'anoxie (< 1 mg/L), traduit l'isolement des couches profondes de l'atmosphère et l'intensité de la consommation microbienne liée essentiellement à la dégradation de la matière organique. À l'inverse, la remise en circulation automnale entraîne une homogénéisation des teneurs et une recharge rapide en oxygène (10-12 mg/L), phénomène lié à l'inversion thermique.

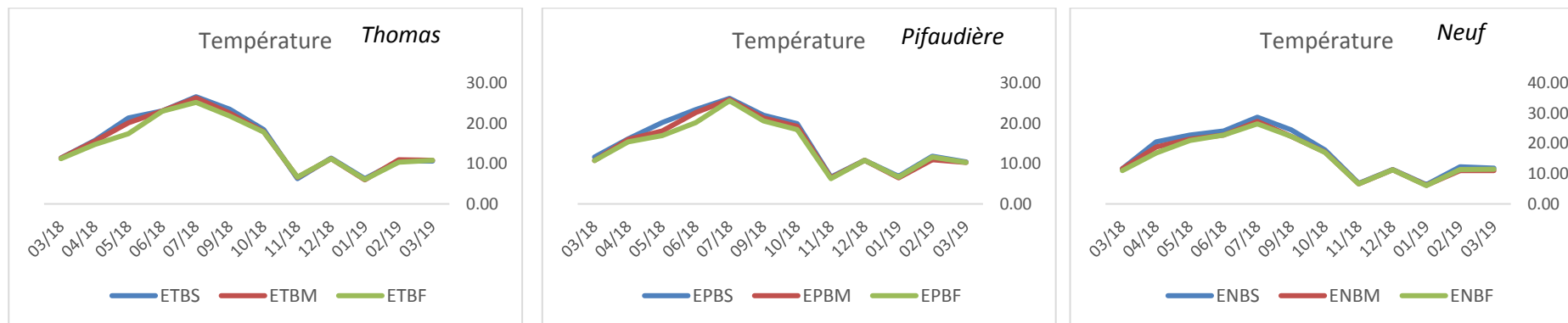


Figure 33: Variations temporelles de la température dans les trois étangs étudiés, aux trois profondeurs d'échantillonnage

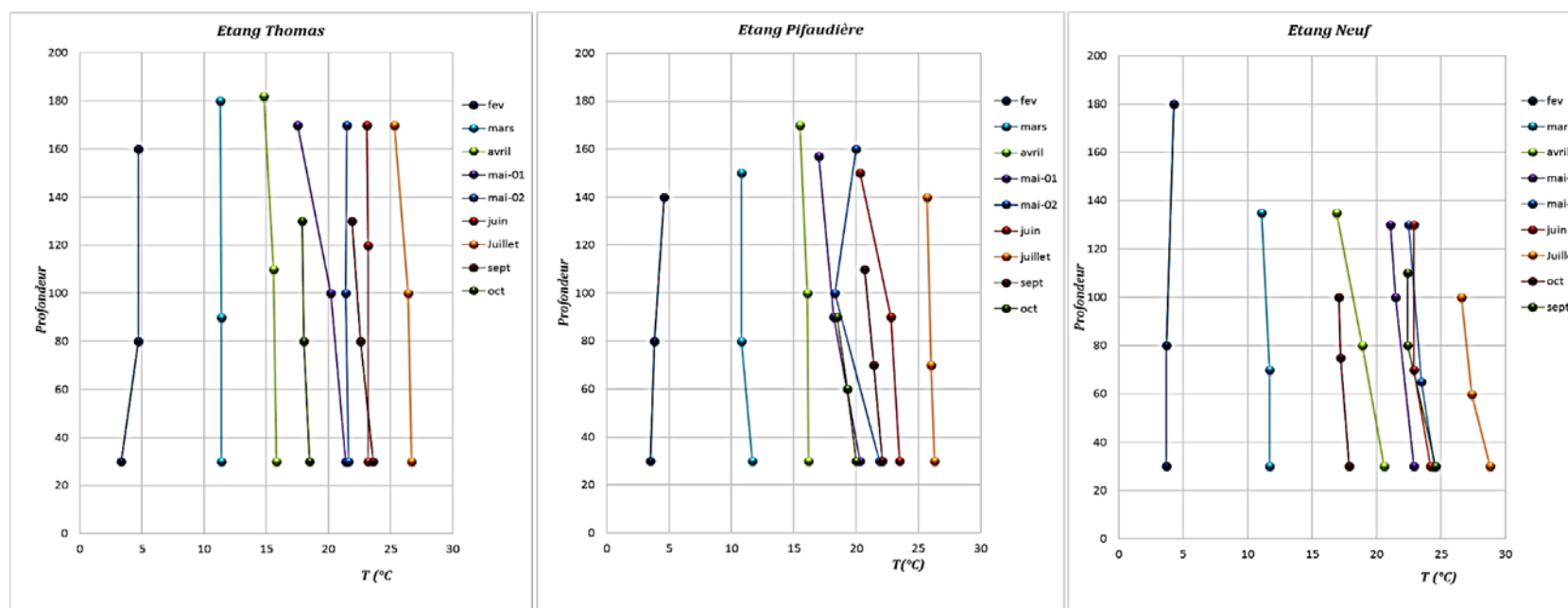


Figure 34: Profils verticaux des variations temporelles de la température dans les trois étangs étudiés, aux trois profondeurs d'échantillonnage

Ces profils sont confirmés par les statistiques descriptives (Tableau 12 précédent). L'oxygène dissous médian atteint 9,49 mg/L à Thomas et 8,93 mg/L à Neuf, traduisant des conditions globalement favorables. En revanche, la valeur médiane à Pifaudière est plus basse (7,47 mg/L), avec un minimum observé à 1,17 mg/L, soulignant des épisodes d'hypoxie marquée, sans toutefois atteindre une anoxie complète. L'analyse en pourcentage de saturation confirme cette tendance : 92,6 % à Thomas contre seulement 73,8 % à Pifaudière. Ce faible taux à Pifaudière traduit avant tout une consommation accrue d'oxygène, liée à la dégradation de la matière organique dans les couches profondes et au brassage limité. Ces résultats illustrent le rôle central de la désoxygénation dans l'évolution trophique des petits plans d'eau, où les étangs se comportent principalement comme des puits d'oxygène.

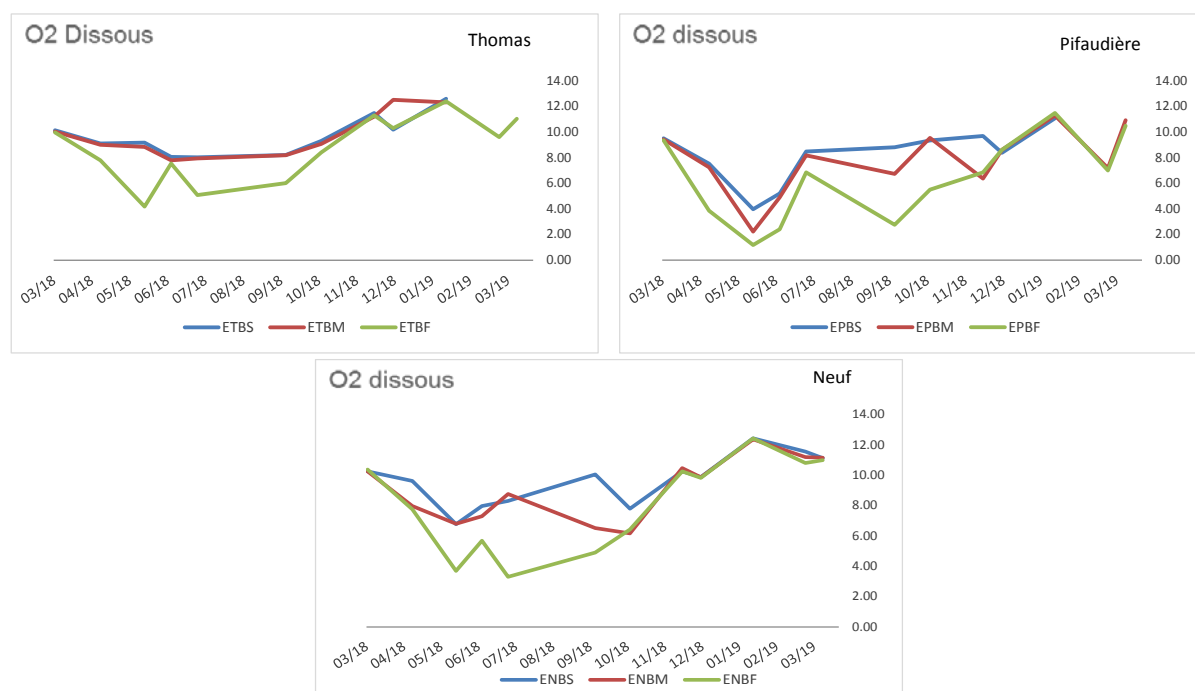


Figure 35: Variations temporelles de l'oxygène dissous dans les trois étangs étudiés, aux trois profondeurs d'échantillonnage

III. DYNAMIQUES BIOGEOCHIMIQUES

1. Signatures chimiques et échanges eau-sédiments

Bien que la conductivité reste faible et relativement stable dans l'étang Thomas (médiane : 101,75 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ce qui suggère des eaux globalement peu minéralisées et d'origine majoritairement pluviale. L'étang Neuf présente des valeurs plus élevées (jusqu'à 258 $\mu\text{S}/\text{cm}$), tout en restant dans des eaux relativement peu minéralisées, probablement en raison d'apports cumulés d'eau météorique en provenance des étangs amont. Enfin, Pifaudière montre une dynamique plus contrastée, avec des pics pouvant atteindre 308 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en profondeur, ce qui pourrait refléter des relargages ponctuels et d'échanges plus soutenus avec les sédiments, bien que ces processus restent à confirmer (Figure 33).

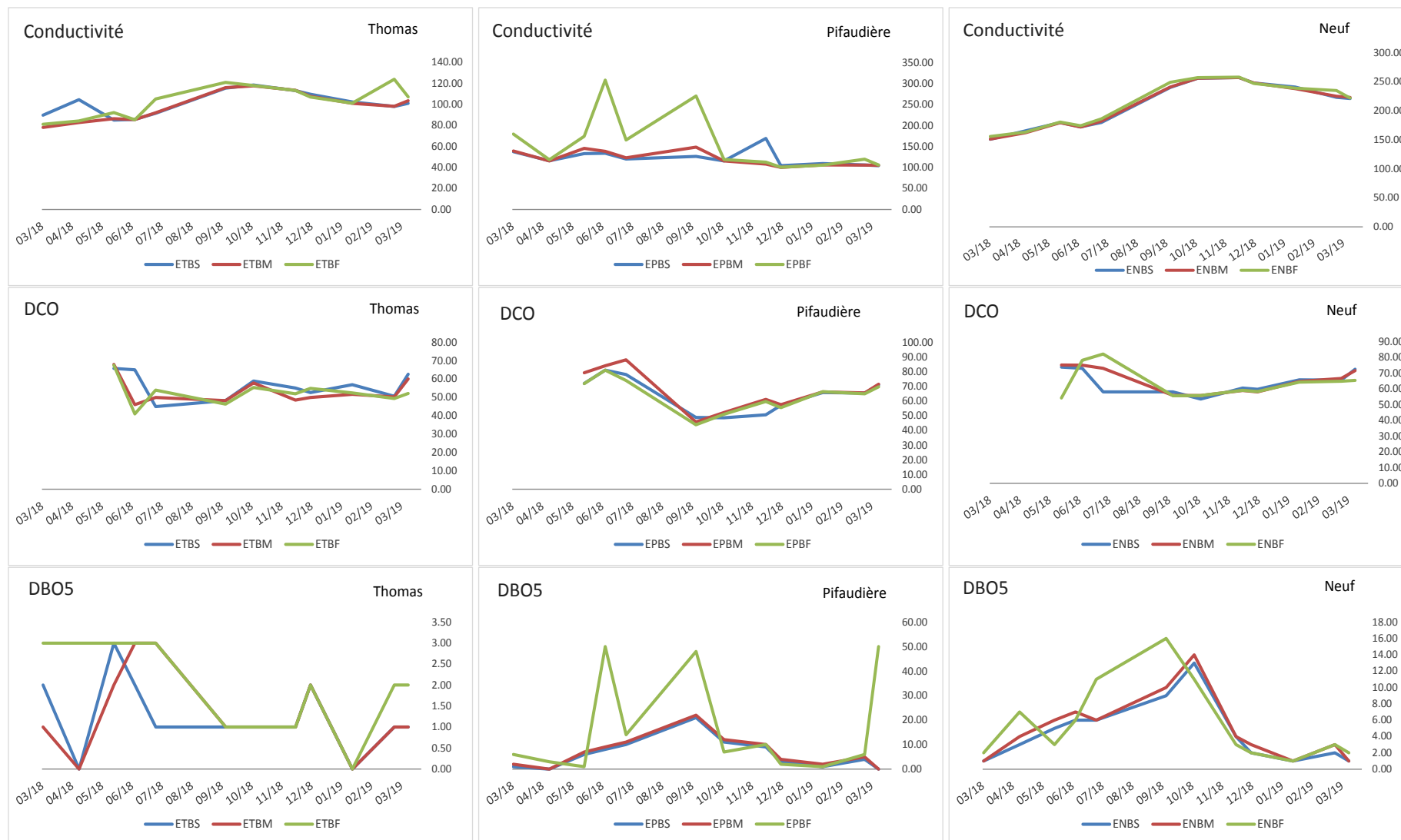


Figure 36: Dynamiques temporelles de la conductivité, de la DCO et de la DBO₅ dans les trois étangs étudiés, selon les trois profondeurs d'échantillonnage

La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO5) renforcent ces observations. Deux pics de DCO apparaissent chaque année : en hiver-début printemps et à l'automne, en lien avec la décomposition de matière organique fraîchement introduite. La DBO5 est particulièrement élevée dans l'étang Pifaudière (jusqu'à 50 mg/L dans le fond), conséquence directe de la dégradation intense de matière organique biodégradable, tandis que Thomas présente des profils beaucoup plus homogènes mais irréguliers. Ces consommations d'oxygène, inscrites dans le cycle saisonnier, contribuent à la désoxygénation de l'hypostagnion et accentuent le risque d'eutrophisation, notamment en favorisant le recyclage interne des nutriments.

2. Matière organique et biomasse phytoplanctonique

L'évaluation de la charge organique dissoute et particulaire confirme les contrastes entre les trois étangs (Figure 34).

Les concentrations médianes en carbone organique dissous (NPOC) atteignent 18,2 mg/L dans l'étang Thomas, 28,5 mg/L dans Neuf et 31,9 mg/L dans l'étang Pifaudière (Tableau 12). Ce dernier présente également des maxima très élevés (jusqu'à 57,4 mg/L), illustrant une charge organique exceptionnelle. Les matières en suspension suivent la même tendance : 13,7 mg/L à Thomas, 23,8 mg/L à Neuf et 33,2 mg/L à Pifaudière.

La biomasse phytoplanctonique, estimée par la chlorophylle-a, est très faible dans Thomas (médiane 1,0 µg/L), intermédiaire dans Neuf (3,3 µg/L) et particulièrement élevée dans Pifaudière (4,6 µg/L en médiane, avec des maxima atteignant 19,0 µg/L). Ces données traduisent une productivité accrue et une accumulation de matière organique dans ce dernier, qui cumule les symptômes classiques d'un état eutrophisé : forte biomasse phytoplanctonique, turbidité élevée et déficit oxygène profond.

3. Nutriments et rapports C/N

La dynamique des nutriments confirme et renforce les contrastes observés entre les trois systèmes (Figure 35).

Le phosphore (PO_4^{3-}), forme biodisponible du phosphore, se maintient à des teneurs très faibles dans l'étang Thomas (max. 0,26 mg/L), indiquant un état trophique globalement limité. L'étang Neuf présente des concentrations plus marquées (max. 0,88 mg/L), en cohérence avec sa position de récepteur et une productivité intermédiaire. Les concentrations les plus élevées sont observées dans l'étang Pifaudière, avec des maxima atteignant 1,99 mg/L, reflétant à la fois l'intensité des apports externes et la contribution des échanges eau-sédiments en période de stratification. Cette disponibilité accrue en phosphore constitue un facteur déterminant de la forte biomasse phytoplanctonique enregistrée dans ce plan d'eau et participe directement à son état avancé d'eutrophisation.

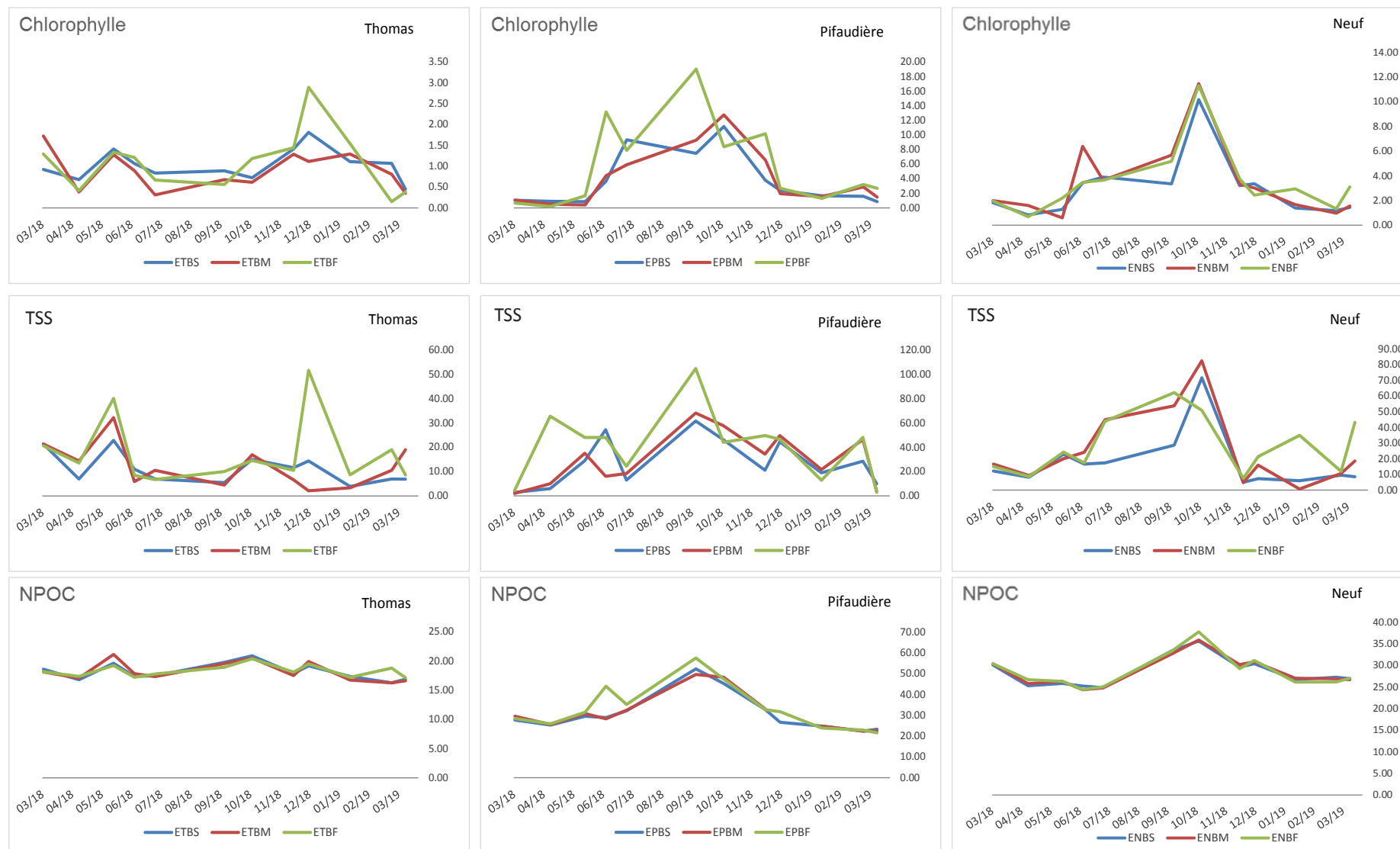


Figure 37: Variations temporelles de la chlorophylle-a, des TSS et NPOC dans les trois étangs étudiés, aux trois profondeurs d'échantillonnage

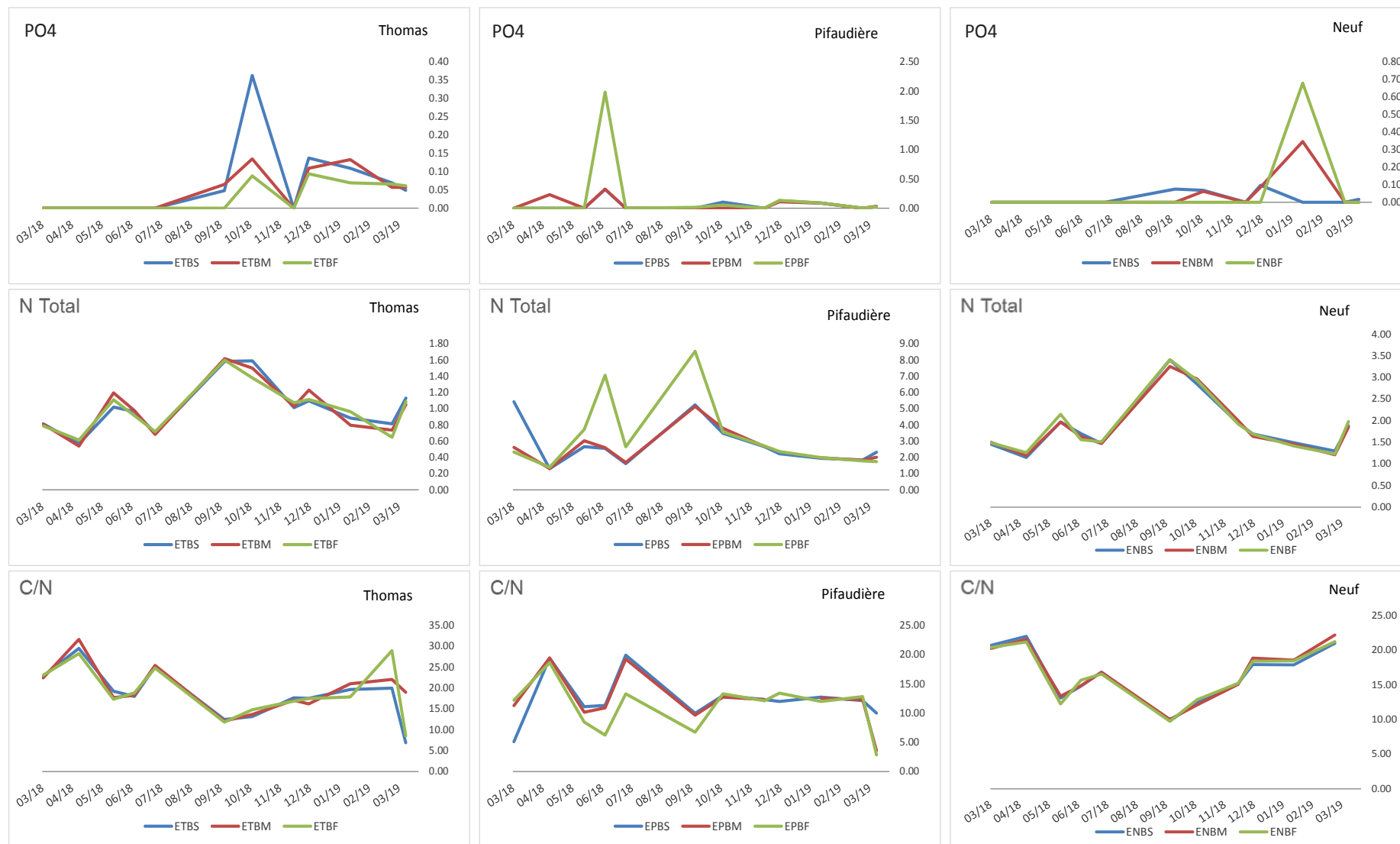


Figure 38: Dynamiques temporelles du phosphate (PO_4^{3-}), de l'azote total (NT) et du rapport C/N dans les trois étangs

La même tendance se retrouve pour l'azote total, dont les concentrations augmentent nettement au printemps et en été avant de décroître en automne. Les valeurs médianes illustrent bien ce gradient trophique : 1,01 mg/L dans Thomas, 1,86 mg/L dans Neuf et 2,89 mg/L dans Pifaudière, où les maximas dépassent 8,5 mg/l (Tableau 12). Ces apports azotés traduisent principalement l'influence du bassin versant, particulièrement marqué dans l'étang Pifaudière, et contribuent à l'excès nutritif qui alimente son état trophique.

Le rapport C/N constitue un indicateur précieux de l'origine et de la qualité de la matière organique. Dans Thomas (19,1) et Neuf (17,2), les valeurs élevées témoignent d'une contribution dominante des apports terrigènes. Dans Pifaudière, en revanche, le rapport est plus faible (11,9), traduisant une matière organique plus labile et plus facilement dégradable, alimentant les processus d'eutrophisation déjà mise en évidence.

4. Synthèse intégrée des profils écologiques et trophiques des trois étangs

L'analyse combinée de ces résultats permet de distinguer trois profils contrastés :

- ❑ L'étang Thomas, en tête de bassin, apparaît comme le système le plus préservé : il se caractérise par une bonne oxygénation, une faible charge organique et nutritive et une transparence élevée (médiane : 109 cm).
- ❑ L'étang Pifaudière représente au contraire le cas le plus critique : déficits oxiques sévères, forte charge en nutriments et matière organique, biomasse phytoplanctonique élevée, turbidité importante (59,3 FAU en médiane) et transparence réduite (72 cm). L'ensemble des paramètres étudiés, incluant les indicateurs chimiques et biologiques, confirment que ce système se trouve dans un état avancé d'eutrophisation, fortement influencé par les apports du bassin versant et les échanges avec les sédiments.
- ❑ L'étang Neuf occupe une position intermédiaire, influencé par les apports amont et une production interne modérée, mais exposé à une variabilité saisonnière marquée, principalement du début de l'été jusqu'à l'automne.

Ces résultats confirment que la désoxygénation constitue le processus central qui relie stratification thermique, charge organique et dynamique des nutriments, et qu'elle alimente directement l'eutrophisation des petites masses d'eau. La morphologie, la position hydrologique et le degré de végétalisation du bassin versant ainsi que les conditions météorologiques, en particulier le vent (brassage des masses d'eau), apparaissent dès lors comme des facteurs déterminants pour la qualité de l'eau et la résilience écologique de ces systèmes.

5. Validation multivariée des contrastes entre étangs

Bien que l'analyse des paramètres et la synthèse statistique (Tableau 12 précédemment cité), aient permis de distinguer clairement trois profils écologiques d'étangs, il restait nécessaire d'évaluer si ces contrastes se maintiennent lorsque l'ensemble des variables est considéré simultanément. Pour cela, une approche multivariée a été mobilisée.

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) (Figure 36 et Tableau 13) a permis de représenter simultanément les relations entre échantillons et variables, révélant une structuration nette des plans d'eau. Trois groupements d'échantillons apparaissent distinctement :

- Le premier groupement (ellipse rouge) correspond majoritairement à l'étang Thomas, associé à des teneurs élevées en oxygène dissous et à une bonne transparence ; les facteurs correspondant à ce premier groupement montrent que l'étang Thomas présente une faible charge trophique, un apport limité en nutriments et une production phytoplanctonique modérée, ce qui favorise une oxygénation élevée et une eau plus claire. De plus, sa situation en tête de chaîne limite l'accumulation de matières organiques et de sédiments fins.

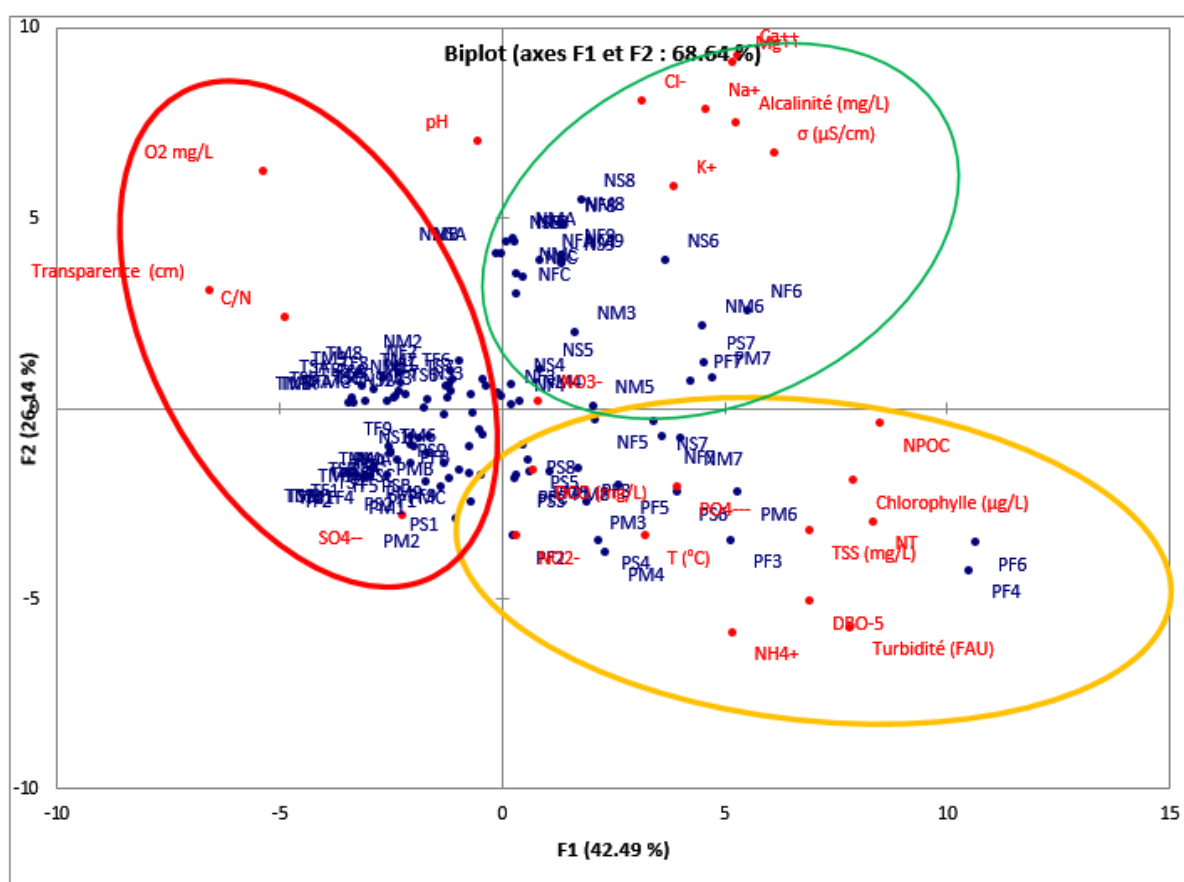


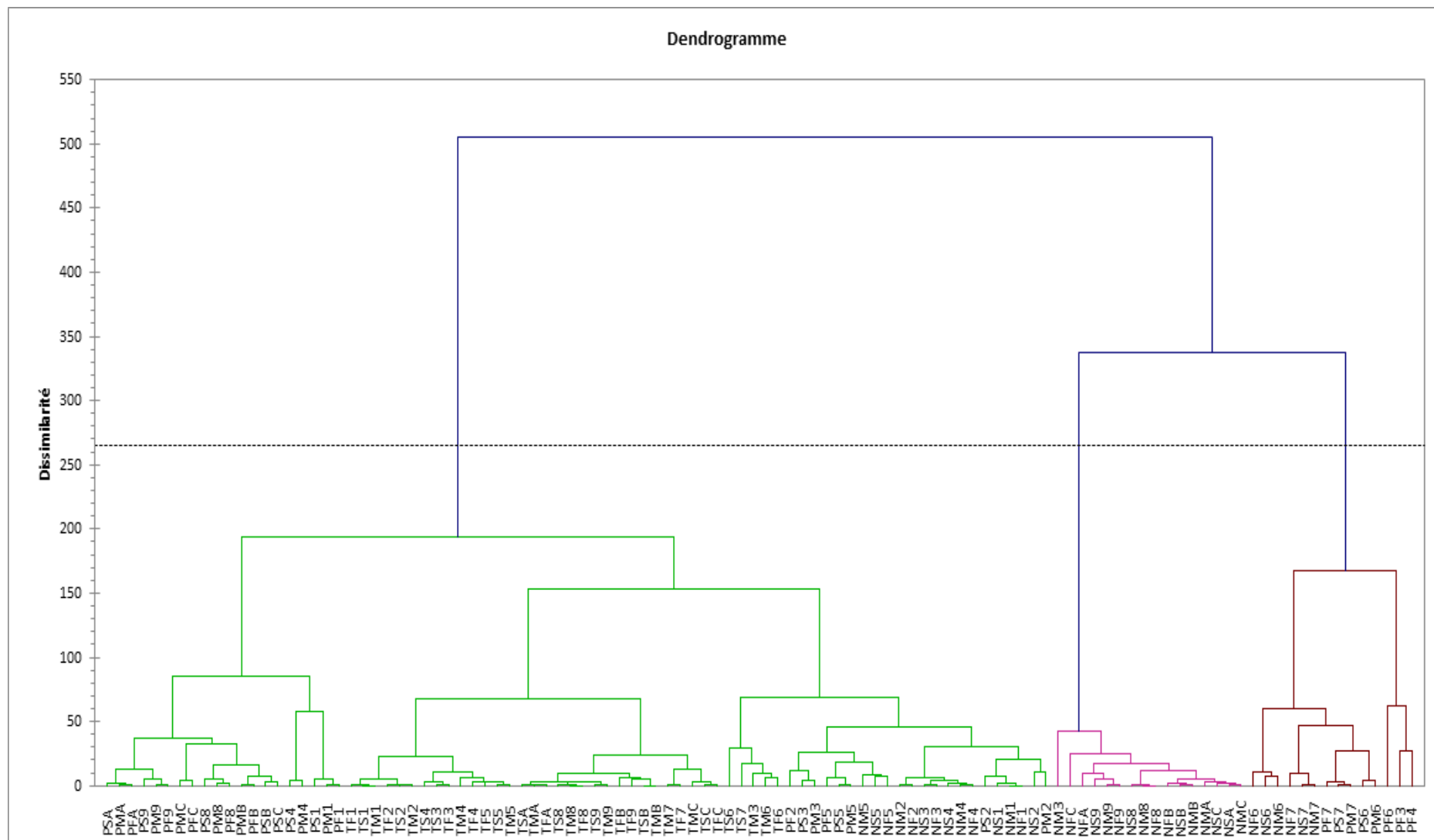
Figure 39: Biplot de l'Analyse en Composantes Principales : variables et campagnes d'échantillonnage

Tableau 14 : Codes et correspondances des points d'échantillonnage et des campagnes

Code point	NS	NM	NF	PS	PM	PF	TS	TM	TF			
Nom point	ENBS	ENBM	ENBF	EPBS	EPBM	EPBF	ETBS	ETBM	ETBF			
Code point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	A	B	C
Date	Mar-18	Avr-18	Mai-18	Juin-18	Juil-18	Sept-18	Oct-18	Nov-18	Déc-18	Janv-19	Févr-19	Mars-19

- Le second groupement (ellipse verte) rassemble principalement les échantillons de l'étang Neuf, qui occupe une position centrale et intermédiaire dans l'ACP, sur le biplot. Ce groupe est clairement associé à des variables telles que NO_3^- (nitrates), alcalinité et conductivité, indiquant une signature chimique influencée par des apports minéraux et une charge minérale dissoute modérée. Cette position intermédiaire confirme que Neuf reçoit des apports depuis l'amont (notamment des formes oxydées de l'azote comme NO_3^-).
- Le troisième groupement (ellipse jaune) regroupe l'essentiel des échantillons de l'étang Pifaudière, associés à de fortes teneurs en nutriments (NH_4^+), en NPOC, en TSS, en chlorophylle a et en turbidité élevée. Ces variables traduisent un état plus eutrophe, lié à une production phytoplanctonique importante et à un apport important de matière organique et de particules.

La Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) (Figure 37) apporte un éclairage complémentaire sur la structuration des étangs. Un premier bloc regroupe majoritairement les échantillons de l'étang Pifaudière, auxquels s'ajoutent certains points de l'étang Neuf. Cette proximité ponctuelle s'explique par des échantillons de Neuf qui présentent temporairement des niveaux accrus de NH_4^+ , chlorophylle, turbidité ou NPOC, rapprochant ainsi leur physico-chimie de celle de Pifaudière (par ex. après un épisode de lessivage). Un second bloc est constitué exclusivement d'échantillons de l'étang Neuf, suggérant une cohérence interne de ce plan d'eau et un fonctionnement trophique intermédiaire qui lui est propre. Enfin, un troisième bloc regroupe un mélange d'échantillons provenant des trois étangs, traduisant des situations où leurs caractéristiques convergent, notamment lors des périodes de brassage hivernal. Cette organisation met en évidence que, si les contrastes globaux sont confirmés, la CAH révèle aussi des proximités ponctuelles entre étangs, liées à la variabilité saisonnière et aux échanges hydrologiques.



IV. CONCLUSION PARTIELLE

L'analyse des trois étangs met en évidence des dynamiques communes mais également des contrastes marqués. La stratification thermique, oxygène et chimique s'installe chaque année entre la fin du printemps et l'automne, mais elle demeure relativement fragile et sensible aux variations saisonnières. Ces dernières conditionnent directement les processus de désoxygénation, qui influencent ensuite l'évolution trophique des systèmes, comme le montrent les profils saisonniers relevés dans les trois étangs.

La morphologie, la position hydrologique et le degré de végétalisation des bassins versants exercent une influence déterminante sur la qualité de l'eau et sur la dynamique propre à chaque étang. Ainsi, malgré un contexte géologique similaire, les compositions chimiques et trophiques divergent sensiblement entre les trois systèmes. L'étang Pifaudière apparaît comme le plus vulnérable, caractérisé par des épisodes sévères d'hypoxie, une charge organique élevée et des concentrations accrues en nutriments et en biomasse phytoplanctonique, autant de symptômes d'un état avancé d'eutrophisation. À l'inverse, l'étang Thomas constitue le système le plus préservé : il se distingue par une bonne oxygénation, une faible charge en matière organique et une forte transparence, traduisant l'influence protectrice de son bassin versant végétalisé. L'étang Neuf, quant à lui, occupe une position intermédiaire : il reçoit des apports amont significatifs, développe une productivité interne modérée et présente une variabilité saisonnière plus marquée, ce qui se traduit par une dynamique trophique instable.

Les analyses multivariées (ACP et CAH) confirment ces contrastes. Elles mettent en évidence un groupement dominé par Pifaudière, un autre spécifique à Neuf, et un troisième qui associe les trois étangs, en particulier lors des phases de brassage hivernal, période durant laquelle la colonne d'eau devient isotherme et entièrement mélangée, ce qui tend à homogénéiser les paramètres physico-chimiques et à réduire les contrastes entre systèmes.

En définitive, les résultats montrent que la désoxygénation constitue le processus structurant reliant stratification, charge organique et disponibilité en nutriments. Elle explique en grande partie les divergences observées entre les étangs et souligne l'importance du contrôle des apports de bassins versant et des échanges sédimentaires dans la régulation de leur état trophique.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DE LA DYNAMIQUE SPATIO-TEMPORELLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUE FLUORESCENTE (MODF) DES ETANGS DE LA BRENNE, PAR L'UTILISATION DU MODELE PARAFAC (PARALLEL FACTOR ANALYSIS)



I. INTRODUCTION

La variabilité thermique et physico-chimique traduit des gradients spatiaux importants, pouvant influencer la disponibilité et le devenir de la matière organique. C'est dans cette optique que ce chapitre se consacre à décrire la dynamique spatio-temporelle de la matière organique fluorescente à l'aide du modèle EEM-PARAFAC, dans le but d'enrichir la connaissance de la biogéochimie limnique en explorant les formes organiques réactives qui jouent un rôle central dans les cycles des nutriments. L'objectif est de déterminer les sources de la matière organique, d'en caractériser la composition et d'en suivre les transformations. Il s'agit aussi de la replacer dans son contexte environnemental. Enfin, ce travail montre comment cette matière organique, véritable indicateur de la qualité des eaux, sert de marqueur de l'impact des changements globaux sur les écosystèmes lacustres. Pour répondre à cette problématique, plusieurs approches complémentaires ont été utilisées : les mesures de fluorescence 3D et leur traitement par PARAFAC, l'analyse des indices HIX et BIX, ainsi que le suivi saisonnier et mensuel des étangs.

Dans ce chapitre, deux grandes stratégies d'analyse ont été développées. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fluorescence de la matière organique dissoute (MOD) par l'acquisition des matrices d'excitation-émission (EEM). L'objectif était de mettre en évidence la diversité des fluorophores présents dans la MOD. Nous avons ensuite exploité ces données par l'analyse en composantes tridimensionnelles PARAFAC (Parallel Factor Analysis). Cette approche permet de décomposer les signaux spectroscopiques en composantes distinctes et d'identifier leurs origines (terrestres ou autochtones). Dans un second temps, une analyse de la variabilité spatio-temporelle de ces composantes a été réalisée à l'échelle saisonnière et entre différents étangs, afin de comprendre les facteurs contrôlant la dynamique de la MOD dans ces systèmes (apports anthropiques, cycles biologiques, dilution hivernale, etc.).

La première partie de ce chapitre se concentre sur la description des fluorophores identifiées par la modélisation PARAFAC, en mettant en évidence la distinction entre substances humiques d'origine terrestre et composés issus d'une activité biologique récente. Ces résultats permettent de mieux caractériser l'apport des sources allochtones et autochtones dans les flux de matière organique des étangs (Zhao, 2011 ; Aw, 2016)

La deuxième partie de ce chapitre sera consacré à l'étude spatio-temporelle de la matière organique dissoute fluorescente. En effet, les variations saisonnières dans la fluorescence ont été quantifiées pour chaque étang, et les indices optiques (HIX et BIX) ont été mobilisés afin de préciser le degré de maturation de la matière organique. Ces analyses ont permis de révéler le rôle majeur des apports anthropiques, en particulier agricoles, durant les saisons estivale et printanière, ainsi que l'importance des processus naturels de dégradation et de dilution durant les saisons automnale et hivernale.

Les résultats issus de ce travail sont présentés sous la forme d'un article publié dans la revue Larhyss Journal : <https://larhyss.net/ojs/index.php/larhyss/article/view/16724>

II. RESUME DE L'ARTICLE

Dans le cadre des analyses des processus biogéochimiques gouvernant la dynamique de la matière organique dans les étangs de la Brenne, ce premier article apporte un éclairage ciblé sur la matière organique dissoute fluorescente (MODF), utilisée comme proxy des sources, transformations et transferts de matière organique dans la colonne d'eau. En mobilisant l'approche EEM-PARAFAC, il contribue directement aux objectifs de la thèse, à savoir la caractérisation des flux organiques à différentes échelles temporelles et l'identification des processus de transformation intervenant à l'interface eau-sédiments.

Pour ce faire, l'étude a porté sur trois étangs du Parc naturel régional de la Brenne : Thomas, Pifaudière et Neuf, et s'appuie sur 216 échantillons d'eau collectés mensuellement entre octobre 2017 et octobre 2019. Ces échantillons ont été analysés par spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle (EEMs) et décomposés à l'aide du modèle PARAFAC, permettant ainsi d'identifier et de suivre les principaux fluorophores constitutifs de la MODF.

L'analyse a permis d'identifier trois fluorophores principaux : le composant M ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 290-325/370-430 nm), associé à des substances humiques néoformées de faible poids moléculaire (UVA humic-like), le composant C ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 320-360/420-460 nm) et le composant A ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ = 250-260/448-480 nm), correspondant à des substances humiques aromatiques d'origine terrestre (UVC humic-like). Les indices de fluorescence confirment l'origine majoritairement allochtone de la MOD : les valeurs de HIX varient de 5,21 à 16,78, avec un maximum marqué au printemps dans l'étang de la Pifaudière (16,78), traduisant un fort degré d'humification et une prédominance de matières organiques terrestres. À l'inverse, les indices BIX, qui renseignent sur l'activité biologique autochtone, demeurent faibles (0,46 à 0,77), révélant une faible proportion de matière organique fraîchement produite.

L'analyse comparative entre étangs révèle que l'étang Neuf présente les concentrations les plus élevées de matière organique dissoute, avec des intensités de fluorescence presque deux fois supérieures à celles des autres plans d'eau et atteignant jusqu'à 15 000 unités arbitraires (A.U.) pour le composant M à l'automne. L'étang Pifaudière se caractérise par une forte proportion de substances humiques d'origine terrestre, et plus spécifiquement le composant C, alors que l'étang Thomas affiche une dynamique plus équilibrée avec des apports à la fois allochtones et autochtones.

Les variations saisonnières sont nettes : les intensités sont maximales en automne, ce qui s'explique par la décomposition de la végétation environnante, puis chutent en hiver, comme l'illustre la baisse de fluorescence de 8 000 A.U. en automne à 5 000 A.U. en hiver dans l'étang Thomas, conséquence de la dilution et des précipitations, mais aussi possiblement de la réduction de l'activité végétale et donc des émissions organiques. Au printemps et en été, les concentrations remontent, notamment dans les étangs Thomas et Neuf, en lien avec des apports agricoles (fertilisation, ruissellement), la dépaissance et, éventuellement, les épandages. Ainsi, la matière organique dissoute fluorescente apparaît comme un bon traceur de la dynamique saisonnière et de l'impact des activités anthropiques.

Cette étude montre un fonctionnement biogéochimique globalement homogène entre étangs, dominé par des apports humiques d'origine terrestre, tout en mettant en avant quelques spécificités comme la forte empreinte allochtone de l'étang Pifaudière ou la concentration particulièrement élevée de matière organique dissoute dans l'étang Neuf. Ces résultats

constituent une contribution précieuse à notre compréhension des flux de matière organique dans les écosystèmes aquatiques de la Brenne et représentent des indicateurs clés pour une gestion durable des étangs. Ils suggèrent que des niveaux élevés de fluorescence pourraient refléter des apports d'origine agricoles ou traduire une possible dégradation de la qualité de l'eau (Angelotti de Ponte Rodrigues, N. et al., 2023 ; Varrault, G. et al., 2021 ; Bilal, M. 2010).

III. PRESENTATION DE L'ARTICLE PUBLIE



Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°60, Dec 2024, pp. 273-291
© 2024 All rights reserved, Legal Deposit 1262002

CHARACTERIZATION OF THE SPATIO-TEMPORAL DYNAMIC OF FLUORESCENT DISSOLVED ORGANIC MATTER IN THE PONDS OF BRENNÉ (FRANCE) USING EEM-PARAFAC MODEL

HAOUCHINE A.^{1*}, NEDJAI R.², MOTELICA-HEINO M.³, NEMER Z.⁴

- ¹ PhD. Student, Center for Studies on Territorial Development and the Environment (CEDETE), EA 1210 Laboratory, Training and research unit (UFR), (LLSH), University of Orleans, 10 Tours Street, 45065, Orleans, France
- ² Professor, Center for Studies on Territorial Development and the Environment (CEDETE), EA1210 Laboratory, Training and research unit (UFR), (LLSH), University of Orleans, 10 Tours Street, 45065, Orleans, France
- ³ Professor, National Center for Scientific Research (CNRS), Orleans Earth Sciences Institute (ISTO), 1A Rue de la Ferrollerie, Geosciences Campus, 45100, Orleans, France
- ⁴ PhD, Geophysics Laboratory, Faculty of Earth Sciences, Houari Boumediene University of Science and Technology, PO Box 32, Bab Ezzouar, 16111, Algiers, Algeria

(*) amina.haouchine@etu.univ-orleans.fr

Research Article – Available at <http://larhyss.net/ojs/index.php/larhyss/index>
Received January 1, 2024, Received in revised form November 22, 2024, Accepted November 24, 2024

ABSTRACT

This article analyzes the spatio-temporal dynamics of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in three ponds in the Brenne National Park (France): Thomas, Pifaudière and Neuf. A total of 216 water samples were collected monthly between October 2017 and October 2019. The collected data were then processed using 3D fluorescence spectroscopy and a PARAFAC (parallel factorial analysis) model. The PARAFAC analysis identified three main fluorophore components: component M (λ ex/em = 290/325 / 370-430 nm), corresponding to low-molecular-weight neoformed humic substances (UVA humic-like); component C (λ ex/em = 320-360 / 420-460 nm) and component A (λ ex/em = 250-260 / 448-480 nm), which are representing terrestrial aromatic humic compounds (UVC humic-like).

Fluorescence indices indicated HIX values ranging from 5.21 to 16.78, typical of terrestrial origin of dissolved organic matter, particularly prominent in Pifaudière pond during spring (max = 16.78). On the other hand, BIX indices, which measure autochthonous biological activity, remained below 1, fluctuating between 0.46 and 0.77, suggesting a low proportion of freshly produced organic matter.

The results show that Pond Neuf has the highest concentration of dissolved organic matter (DOM), with fluorescence intensities almost twice those of the other ponds, reaching maximum values of 15,000 A.U. for component M in the fall. Pond Pifaudière is characterized by a high content of terrestrial humic compounds, particularly component C. Seasonal analysis reveals that fluorescence intensities are relatively higher in autumn, probably due to the decomposition of surrounding vegetation. In winter, a significant decrease is observed, attributed to MOD dilution and precipitation; for example, fluorescence in Thomas Pond decreased from 8,000 A.U. in autumn to 5,000 A.U. during winter. In spring and summer, a notable increase in fluorescence intensities was recorded in Thomas and Neuf ponds, probably due to anthropogenic inputs linked to agricultural activities. Overall, this study highlights the homogeneity of biogeochemical processes between ponds, with predominantly terrestrial MOD inputs and spatio-temporal variations. These results provide essential information for the appropriate and sustainable management of these aquatic ecosystems.

Keywords: Dissolved organic matter, Ponds, Fluorescence, PARAFAC, 3D spectroscopy.

INTRODUCTION

Aquatic systems are complex environments where organic matter (OM) plays a crucial role (Bacha and Achour, 2023; Aw et al., 2016). This OM, a collection of hydrocarbon compounds of both natural and anthropogenic origins, exists in surface waters in various forms: particulate, colloidal, and dissolved (Thurman, 1985; Cawley et al., 2012; Laghzal and Salmoun, 2014; Riopel et al., 2016). Its ubiquitous presence (Labanowski, 2004; Zhao, 2011) and complexity make it a central element in the functioning of aquatic ecosystems. OM originates from allochthonous sources, such as plant debris and terrestrial soils, as well as autochthonous sources resulting from biogeochemical processes like photosynthesis and biomass degradation (Artifon et al., 2019; Cammack et al., 2004; Chen et al., 2003).

The composition and concentration of OM are influenced by multiple factors, including the surrounding watershed, land use/land cover, and the hydrological connectivity between the water body and its surroundings (Besemer et al., 2009). These characteristics affect not only the reactivity of OM within ecosystems but also its role in various environmental processes, such as speciation, solubility, and the transport of trace metals (Buffle, 1988; Campbell, 1995). Furthermore, OM impacts the dynamics of aquatic ecosystems by influencing key processes like light attenuation within the water column (Markager et al., 2000) and nutrient availability (Holbrook et al., 2006).

It is now well accepted that natural organic matter, and in particular humic substances (HS) present in all surface waters, constitute the majority precursors of potentially mutagenic and carcinogenic disinfection by-products (Harrat and Achour, 2010; Achour and Chabbi, 2014; Achour et al., 2018). In addition, studies were carried out to determine the conditions and

treatments suitable for the optimal elimination of organic constituents from water. The substances considered are compounds responsible for long-term toxic effects, initially present in the water or generated during a treatment step (Achour et al., 2002). Other studies have observed the impact of oxidative treatments using chlorine or potassium permanganate on the elimination of organic matter by coagulation-flocculation (Afoufou and Achour, 2003; Hecini and Achour, 2008; Bacha and Achour, 2015).

A notable feature of dissolved organic matter (DOM) is its ability to fluoresce when excited by UV light, a property that has been exploited to characterize and quantify OM in aquatic environments (Valencia et al., 2014; Chen et al., 1993; Coble, 1996). The study of this fluorescence, through excitation-emission matrices (EEMs), provides valuable insights into the structure, composition, and concentration of fluorescent compounds in OM (Coble, 1996; Parlanti et al., 2000). These analyses are particularly important as the composition and physicochemical properties of OM can influence the metabolism of water bodies and the biogeochemical interactions within aquatic ecosystems (Stedmon et al., 2003).

However, the inherent complexity of OM makes its characterization challenging, leading to the increasing use of multivariate techniques such as the PARAFAC model to analyze EEMs. This model allows for the decomposition of fluorescence spectra into their individual components, thus facilitating a better understanding of the present fluorophores (Bro, 1997; Stedmon et al., 2008). The application of PARAFAC in various studies has demonstrated its effectiveness in describing DOM in different aquatic environments (Holbrook et al., 2006; Stedmon et al., 2005; Henderson et al., 2009).

Studies on fluorescent organic matter have already been conducted in several aquatic systems, as mentioned above. However, in fish farming ponds, such research is still largely non-existent, giving this study a particular originality.

The aim of this research is to fill this gap by providing new knowledge on the dynamic of dissolved organic matter in fish farming ponds. It focuses on identifying potential sources of DOM (using 3D fluorescence spectroscopy techniques), monitoring its degradation and transformation processes (exploring its spatio-temporal variability), and its role as an indicator of water quality.

MATERIAL AND METHODS

Study Area

Brenne, one of the largest wetland areas in France, is home to over 3,000 anthropogenic ponds, some dating back to the 7th century. Initially designed for land drainage to facilitate agriculture, livestock farming, and fish farming, these ponds are now primarily maintained for aquaculture. Our study area is located within the Brenne Regional Natural Park, located at the center of this wetland, approximately 40 km west of Châteauroux, in the southwestern part of the Indre department, in the Centre-Val de Loire region. The region is characterized by relatively flat topography with small and flat-bottomed basins. It is dominated by hard clay-sandstone formations known as "grison," along with claysandy soils (Rasplus et al., 1989). The climate is of a degraded continental type with strong oceanic influences, featuring

an annual average of 700 mm of precipitation and temperatures ranging from 6.9°C to 16.08°C.

For our study, three sampling sites within the park were selected: Thomas, Pifaudière, and Neuf ponds, located in the Massé-Foucault Regional Nature Reserve (Fig. 1). These ponds were chosen as sentinel ponds to gather extensive information about their general dynamics and management.

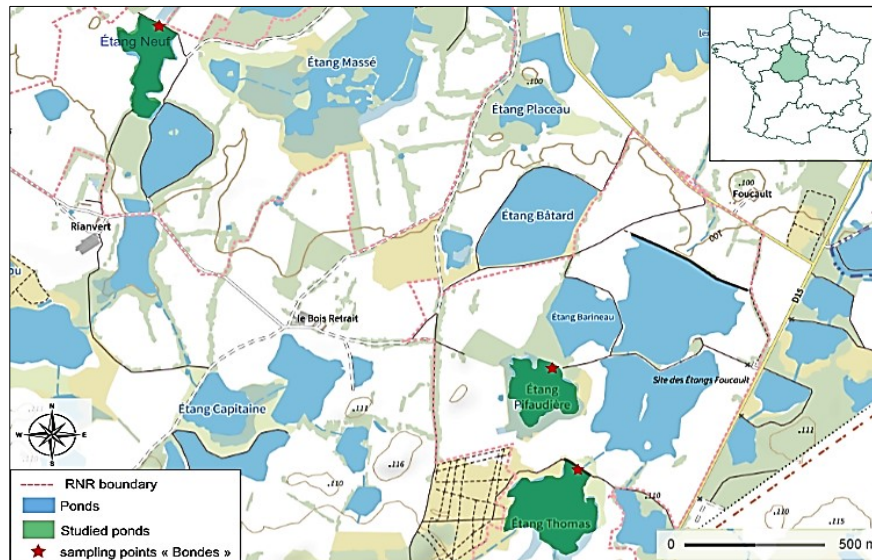


Figure 1: Locations and Sampling Points of the Studied Ponds

The ponds are an integral part of the Claise watershed, connected via the Blizon stream, which then flows into the Cinq Bondes stream. To the west of the Thomas Pond watershed, forests and shrubby vegetation dominate, while agricultural land extends to the east. Further south, a deciduous forest, primarily composed of pedunculate oaks, intermingles with heathland. Around the Pifaudière Pond, agricultural meadows stretch to the west, while dense forests cover the north and south. Finally, the Neuf Pond is mainly surrounded by agricultural meadows, with a deciduous forest to the south. Table 1 provides additional characteristics of the studied ponds.

Table 1: Characteristics of the Studied Ponds

Ponds	Geographic Coordinates (DMS)	Area (ha)	Average Depth (m)	Position in the Watershed
Thomas	46°43'22.7"N 1°13'38.5"E	7.4	2.25	Head of the watershed
Pifaudière	46°43'36.2"N 1°13'34.7"E	4.1	2	Head of the watershed
Neuf	46°44'20.7"N 1°12'24.4"E	4.2	1.8	Intermediate (inflows from upstream ponds, such as Jacquet Pond)

Sampling

Monthly sampling campaigns were conducted over a two-year period, from October 2017 to October 2019, resulting in a total of 216 water samples collected from the shores of the three

ponds at specific points called "bondes" (Figure 1). The sampling points correspond to the artificial outlets of each of the ponds, in addition to being easily accessible. Samples were collected using a Niskin bottle (WildCo, Beta-plus-horizontal Water Bottle) and immediately filtered using syringes equipped with 0.45 μm Magma filters. The filtered samples were then transferred into glass tubes and stored in the dark at a cool temperature (4°C). Sample analysis was carried out within 24 hours of collection.

Fluorescence Spectroscopy Analysis

The characterization of DOM from the samples was performed by exploiting its fluorescence properties. This technique is notable for its sensitivity, speed, and noninvasive nature, requiring no sample pre-treatment. Fluorescence measurements were conducted at a controlled temperature of 20 °C, using a 10 mm path length quartz cell and a HITACHI F-2500 spectrofluorometer equipped with a pulsed xenon lamp as the light source. Excitation wavelengths were scanned from 220 to 500 nm in 10 nm increments, while emission wavelengths were recorded between 230 and 550 nm with a 1 nm step size and a scanning speed of 1500 nm/min. Data integration was performed with a response time of 0.1 s in signal/reference mode, with a bandwidth of 5 nm for both excitation and emission monochromators. Emission signal normalization was based on the intensity of the excitation light. The resulting fluorescence spectra were represented as three-dimensional excitation-emission matrices (EEMs) (Fellman et al., 2010).

PARAFAC Model

Fluorescence components were identified by constructing a Parallel Factor Analysis (PARAFAC) model and applying a deconvolution algorithm to the fluorescence spectra. This methodology follows the protocol established by Murphy et al. (2013). PARAFAC allows the decomposition of fluorescence data, enhancing our understanding of the contributions from different fluorophores present in a mixture, based on the maximum intensity peaks corresponding to specific pairs of excitation and emission wavelengths (λ excitation / λ emission). In our study, the PARAFAC analysis was performed using the "DrEEM" toolbox in Matlab 8.2 (R2013b). The identification of components was conducted by comparing them to existing literature data, with the main fluorophores summarized in Table 2.

Table 2: Main fluorophores for fluorescent OM from the literature

Denominations of the peaks (Coble et al.; 1998, 2014 / Parlanti et al.; 2000)	Max. Excitation Wavelength determined by PARAFAC treatment (nm)	Max. Emission Wavelength determined by PARAFAC treatment (nm)	Type of compound (fluorophore)
B / γ	270–275	304–312	Tyrosine-like
T / δ	270–280	330–368	Protein-like / Tryptophan-like
M / β	290–325	370–430	UVA Humic-like
A _c / α'	250–250	448–480	UVC Humic-like
C / α	320–360	420–460	UVC Humic-like

RESULTS AND DISCUSSION

Identification of PARAFAC Components

In this study, several excitation spectra of the components exhibited a bimodal structure. Burdige et al. (2004) proposed a correlation between peaks A and C, which is confirmed here by the PARAFAC analysis. To facilitate interpretation and presentation of the results, we focused on the fluorophores representing the main excitations.

A preliminary identification of the PARAFAC components was conducted on the entire dataset of 216 samples, leading to the identification of two components (Fig. 2 and Table 3):

- Component 1 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 300/410 \text{ nm}$): This corresponds to the fluorophore of neoformed humic substances of low molecular weight, UVA humic-like (peak M/ β), associated with biological activity but also detectable in wetlands and agricultural environments (Aiken et al., 1985; Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014).
- Component 2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 360/456 \text{ nm}$): This corresponds to peak C/ α and is associated with high molecular weight terrestrial aromatic humic compounds (UVC humic-like) of vascular plant origin, particularly prevalent in wetland and forest environments (Fellman et al., 2010).

A second identification of the PARAFAC components was performed on the samples from the three studied ponds. The results are illustrated in Table 3 and Fig. 2.

For Thomas Pond, we distinguished two components:

- Component 1: Located at $\lambda_{\text{ex-em}} = 270 (370)/456 \text{ nm}$, associated with terrestrial humic substances (UVC humic-like, peak A/ α') in a reduced form (Stedmon et al., 2003; Cory and McKnight, 2005).
- Component 2: Located at $\lambda_{\text{ex-em}} = 300/399 \text{ nm}$, associated with UVA humic-like compounds (peak M/ β), which are neoformed low molecular weight humic substances frequently found in marine environments related to biological activity. However, it can also be found in wetlands and agricultural environments (Aiken et al., 1985; Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014).

Two components were also identified for Pifaudière Pond:

- Component 1 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 310/423 \text{ nm}$): Corresponds to the fluorophore of low molecular weight neoformed humic substances associated with biological activity, with peak M/ β (Aiken et al., 1985; Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014).
- Component 2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 370/462 \text{ nm}$): Associated with peak C/ α and high molecular weight terrestrial aromatic humic compounds (UVC humic-like) of vascular plant origin, particularly present in wetlands and forest environments (Fellman et al., 2010).

Similarly, two components were identified for Neuf Pond:

- Component 1 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 350 (260)/454 \text{ nm}$): Corresponds to peak C/ α , associated with high molecular weight terrestrial aromatic humic compounds (UVC humiclike) of vascular plant origin, typically found in wetlands and forest environments (Fellman et al., 2010).
- Component 2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 300/400 \text{ nm}$): Corresponds to the fluorophore of neoformed low molecular weight humic substances related to biological activity, with peak M/ β (Aiken et al., 1985; Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014).

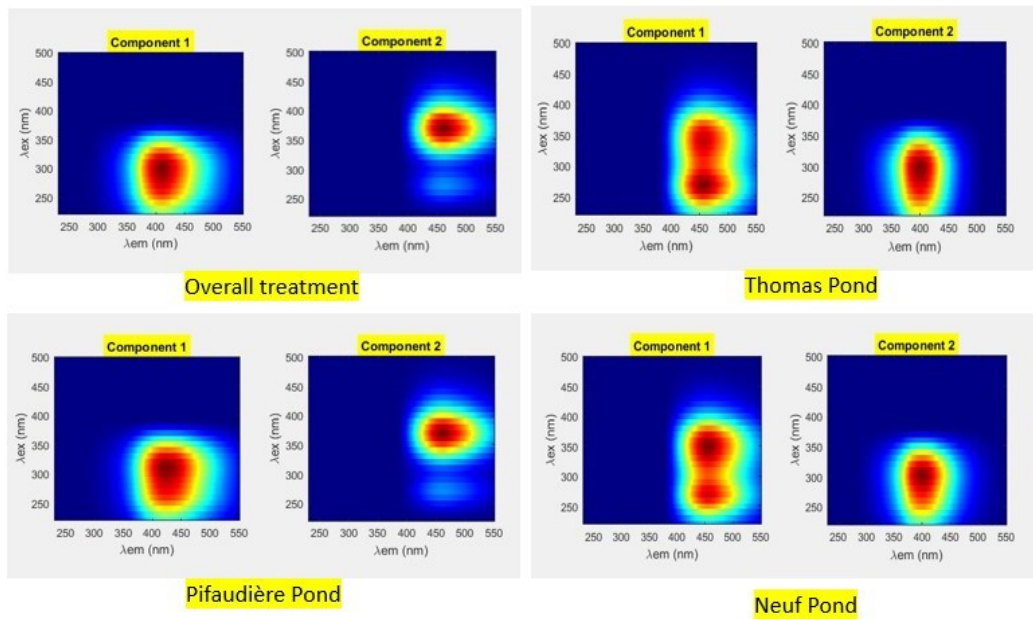


Figure 2: Identified PARAFAC Components from the Overall Treatment and PondSpecific Treatment of Water Samples

Table 3: Identification of PARAFAC Components for Overall Treatment and PondSpecific Treatment

	Pond	Corcondia (%)	Components	Ex/Em wavelengths	Peaks names	Type of compound
Overall treatment	3 Ponds	99.736	2	300/410	M / β	UVA Humic-like
Individual pond treatment	Thomas	98.098	2	360/456	C / α	UVC Humic-like
				270 (370)/456	A / α' M	UVC Humic-like
	Pifaudière	98.451	2	300/399	/ β	UVA Humic-like
				310/423	M / β	UVA Humic-like
	Neuf	99.89	2	370/462	C / α	UVC Humic-like
				300/400	M / β	UVA Humic-like
				350 (260)/454	C / α	UVC Humic-like

The results presented in Fig. 3 and Table 4 correspond to a third identification of the PARAFAC components, conducted on samples collected from the three ponds during different seasons.

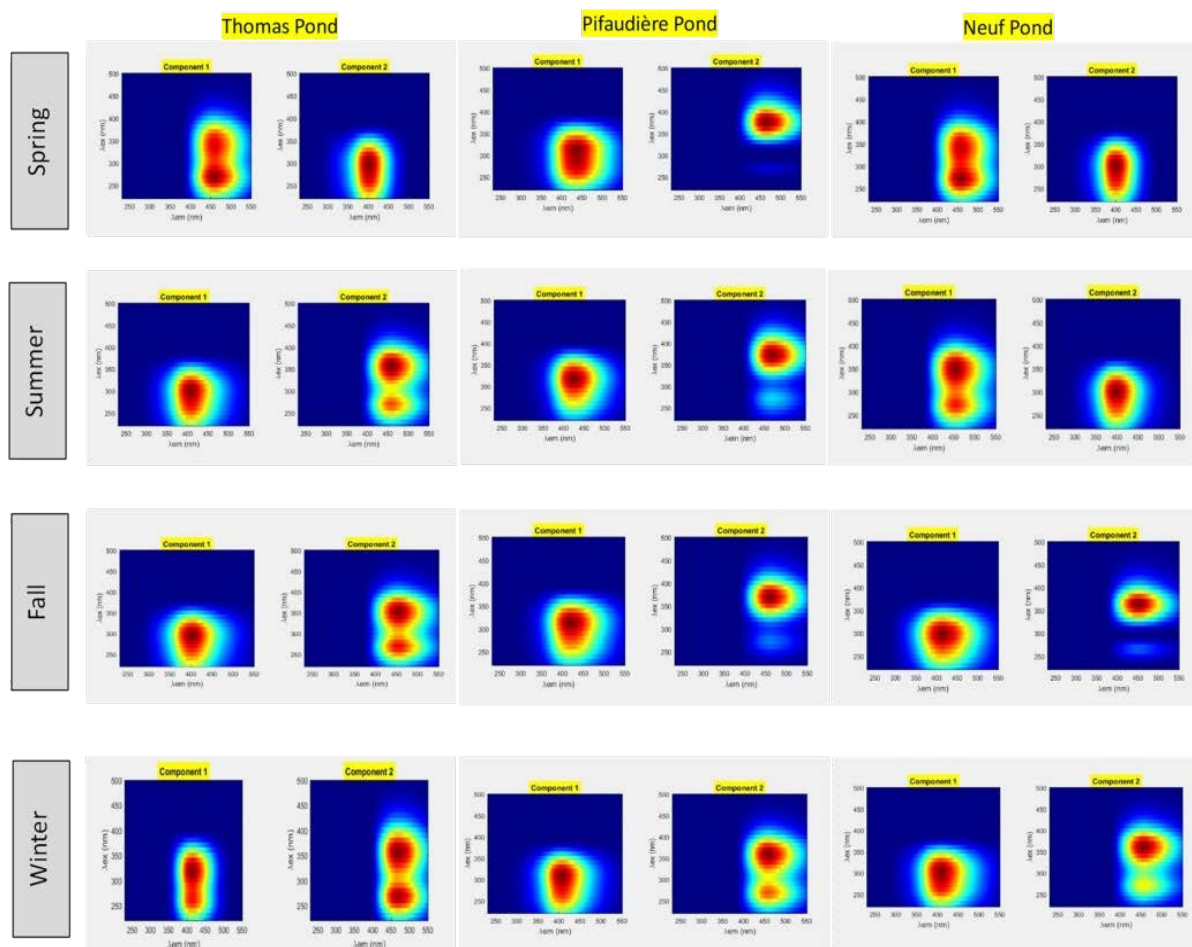


Figure 3: PARAFAC components identified for samples taken from the 3 ponds at different seasons during DOM monitoring in Brenne ponds, from October 2017 to October 2019.

Table 4: Identification of PARAFAC components for seasonal treatment

Ponds	Corcondia (%)	Components	Wavelengths Ex/Em	Peaks name	Origin and Description According to Literature
Spring	Neuf	2	270 (350)/457	A / α'	Terrestrial humic substances in reduced form Stedmon et al., 2003; Cory & McKnight, 2005)
				M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				M / β	Anthropogenic humic substances or DOM from agricultural areas, photolabile (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
	Pifaudière	2	320/407	C / α	Terrestrial humic substances (Humelike C+) frequent in soils and freshwater near organic matter sources) (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				A / α'	Terrestrial humic substances in reduced form Stedmon et al., 2003; Cory & McKnight, 2005)
				M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
Summer	Neuf	2	350 (260)/454	C / α	Terrestrial humic substances in oxidized form, potentially photorefractory (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
				M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				M / β	Anthropogenic humic substances or DOM from agricultural areas, photolabile (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
	Pifaudière	2	320/419	C / α	High molecular weight aromatic terrestrial humic substances of vascular plant origin, particularly present in wetlands and forest environments (Fellman et al., 2010)
				M / β	Anthropogenic humic substances or DOM from agricultural areas, photolabile (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
				C / α	Terrestrial humic substances in oxidized form, potentially photorefractory (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)

Ponds	Corcondia (%)	Components	Wavelengths Ex/Em	Peaks name	Origin and Description According to Literature
Fall	Neuf	2	300/399	M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				C / α	High molecular weight aromatic terrestrial humic substances of vascular plant origin, particularly present in wetlands and forest environments (Fellman et al., 2010)
	Pifaudière	2	300/403	M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				C / α	High molecular weight aromatic terrestrial humic substances of vascular plant origin, particularly present in wetlands and forest environments (Fellman et al., 2010)
	Thomas	2	300/398	M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				C / α	Terrestrial humic substances in oxidized form, potentially photorefractory (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
Winter	Neuf	2	300/410	M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				C / α	Terrestrial humic substances in oxidized form, potentially photorefractory (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
	Pifaudière	2	310/438	M / β	Unknown humic substances of microbial origin (P.T. Nguyen, 2014)
				C / α	Terrestrial humic substances in oxidized form, potentially photorefractory (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)
	Thomas	2	300/408	M / β	Low molecular weight humic substances linked to biological activity (Fellman et al., 2010; Coble et al., 2014)
				C / α	Terrestrial humic substances in oxidized form, potentially photorefractory (Stedmon & Markager, 2005; Yamashita et al., 2010)

We observe that during the dry season (spring and summer), certain components with identical origins are observed across the ponds. Specifically, components A and M from Thomas Pond in spring and M and C in summer, as well as components M and C from Pifaudière Pond and components A and M from Neuf Pond in spring, and M and C in summer, consist of peaks C (UVC humic-like), A (UVC humic-like) corresponding to high molecular

weight terrestrial aromatic humic substances, and peak M (UVA humiclike) corresponding to neoformed biological humic substances (Coble, 1996; Fellman et al., 2010). During the rainy season (fall and winter), humic substances (both terrestrial and neoformed) are also commonly found in all three ponds.

Analysis of Fluorescence Indices (HIX, BIX)

In addition to identifying the different fluorophores present, several fluorescence indices are used to obtain information about the origin and degree of humification of fluorescent dissolved organic matter (FDOM).

The HIX values for this study are presented in figure 4, where a maximum value of 16.78 is recorded in Pifaudière Pond during spring. In contrast, the other ponds show values ranging between 5.21 and 12.87 across the four seasons. HIX fluctuates between 5.21 (Neuf Pond) and 10.45 (Pifaudière Pond) during the fall season, between 6.05 (Thomas Pond) and 9.12 (Pifaudière Pond) in winter, between 9.46 (Thomas Pond) and 16.78 (Pifaudière Pond) in spring, and between 7.55 (Neuf Pond) and 14.99 (Pifaudière Pond) in summer.

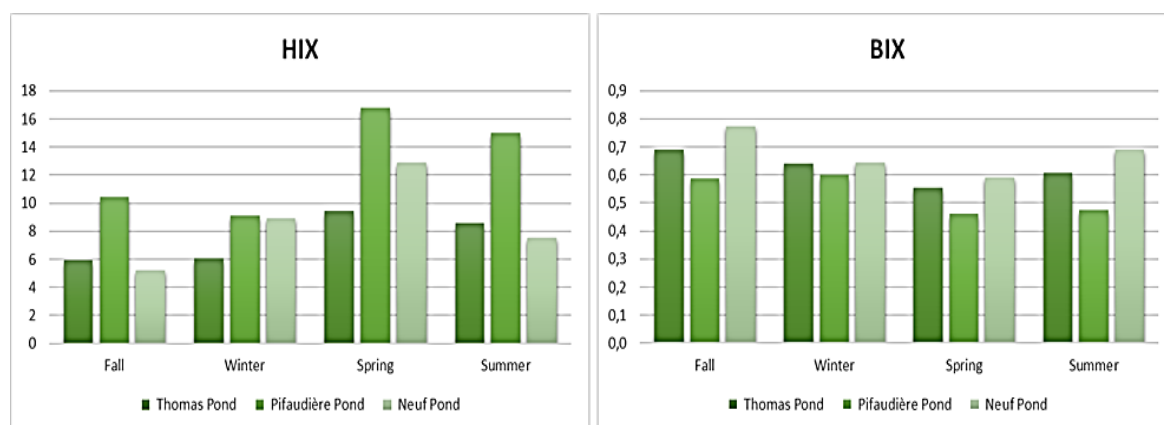


Figure 4: Spatio-temporal variation of the HIX and BIX indices

High HIX values (between 10 and 16) indicate that the DOM is heavily humified and of terrestrial origin, while low values (< 4) suggest that the DOM primarily originates from autochthonous production (Fellman et al., 2010). Therefore, the HIX values obtained from our samples reveal a moderate to high level of humification, suggesting a predominantly terrestrial origin of the DOM.

For the BIX index (Fig. 4), the differences are less pronounced. The maximum value is recorded in Neuf Pond (0.773) during the fall. In all other cases, BIX values range from 0.59 (Pifaudière Pond) to 0.69 (Thomas Pond) in autumn, between 0.64 (Thomas Pond) and 0.65 (Neuf Pond) in winter, between 0.46 (Pifaudière Pond) and 0.59 (Neuf Pond) in spring, and between 0.48 (Pifaudière Pond) and 0.69 (Neuf Pond) in summer.

Generally, BIX values range from 0.6 to 0.7 in natural waters. High BIX values (> 1) suggest a dominance of DOM of bacterial origin, associated with a significant proportion of young organic matter (Ferretto, 2014). For all the studied ponds, BIX values remain below 1, indicating a low presence of autochthonous organic matter and a negligible amount of freshly produced DOM.

Seasonal spatio-temporal variations of fluorescence intensities of different compounds in each pond

Fig. 5 illustrates the seasonal spatio-temporal variations in fluorescence intensities of the identified compounds in each studied pond. The comparative analysis of the ponds shows that Neuf Pond has the highest concentration of DOM, with fluorescence intensities nearly twice as high as those observed in the other two ponds. Additionally, this pond exhibits a similar trend in fluorescence intensities for both components, C and M. On the other hand, DOM in Thomas Pond is primarily influenced by allochthonous humic substances, accompanied by recent production of UVC humic-like material (Component A) and Component M. The influence of UVC humic-like substances (Component C) is particularly pronounced in Pifaudière Pond (Fig. 5), which correlates well with the high turbidity observed in this pond.

Seasonal analysis reveals that during the fall season, fluorescence intensities remain relatively high. This observation can be explained by the decomposition of plant material (notably due to the proximity of forests and shrubby vegetation) and the significant accumulation of organic matter during Spring and Summer. These factors seem to justify the increased fluorescence of humic compounds (Thurman, 1985).



Figure 5: Seasonal spatio-temporal variations in fluorescence intensities of compounds in each pond

A marked decrease in fluorescence is observed in Winter for all three ponds. This could be attributed to:

- Precipitation of DOM: Lower temperatures may lead to changes in the solubility of certain dissolved organic materials, particularly those of larger molecular size. This can cause their precipitation or aggregation, making them less available (Prairie and Kalff, 1988).

- Effects of dilution and hydrological cycles: In Winter, the hydrological regime of the ponds changes. Winter precipitation can lead to dilution of DOM in the water. Furthermore, the lack of significant evaporation in Winter amplifies this dilution effect (Seekell et al., 2018).

In Spring and Summer, a significant increase in intensities is observed across all three ponds. This rise may be attributed to substantial anthropogenic inputs, particularly related to agricultural activities such as fertilization and irrigation (Thurman, 1985). These observations are consistent with the identified components and their descriptions in the literature (Table 4).

CONCLUSION

This study focused on characterizing the spatio-temporal dynamics of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in the ponds of Brenne in France. Monthly monitoring using 3D fluorescence spectroscopy was conducted across three sampling sites (three ponds), resulting in a total of 216 samples collected between October 2017 and October 2019.

A PARAFAC model was developed for all studied ponds, enabling detailed characterization of the quality of fluorescent DOM. The analysis of the model allowed for the decomposition of the 3D fluorescence spectra of dissolved organic matter into three distinct components: two components related to the fluorescence of humic substances of varying maturity (UVC humic-like “C” and UVC humic-like “A”) and one component associated with humic substances resulting from recent biological activity (UVA humic-like).

The results revealed similar profiles in terms of components covering the same spectral ranges, regardless of the sampling point or monitoring period. This indicates that the DOM in these ponds exhibits uniform chemical structures associated with similar origins and degradation processes.

From a spatial perspective, homogeneity was observed among the different studied ponds. All ponds are subject to anthropogenic disturbances and show very low concentrations of components linked to microbial activity, suggesting a predominantly allochthonous origin of the organic matter. The HIX and BIX indices confirmed these trends.

While general trends were observed, specific fluorescence characteristics were identified for each pond. Notably, Pifaudière Pond stands out with a higher terrestrial humic fluorescence signature (C) compared to the other ponds, while Neuf Pond exhibits the highest concentration of dissolved organic matter (DOM). These results highlight the importance of considering the unique features of each pond in the analysis of fluorescence properties.

Seasonal analysis of fluorescence intensities reveals significant variations, with high peaks observed in fall. This increase is followed by a decrease in winter, mainly due to dilution and precipitation of organic matter. In spring and summer, a marked resurgence in fluorescence levels is noted, correlated with anthropogenic inputs linked to agricultural activities. These results underline the influence of seasons and human intervention on the dynamics of organic compounds in these limnic entities. In particular, a high concentration of fluorescent organic matter may indicate pollution of agricultural origin, reflecting a deterioration in water quality.

This study sheds light on the biogeochemical processes governing the ponds of Brenne. The information obtained can be used to inform water resource management strategies, particularly in terms of protecting and restoring fish farming ponds. In addition, it highlights the importance of integrated management adapted to seasonality and local characteristics, to maintain the water quality and biodiversity of these ecosystems. These perspectives are essential for the development of effective environmental policies.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work is part of the “Dynétangs” project, supported by the Centre-Val de Loire Region. We gratefully acknowledge Défarge C., Jozja N. and particularly Dufour A., from the R&D Unit for Expertise and Transfer in TRAcing Applied to Hydrogeology and the Environment (CETRAHE) (Polytechnic Orleans, France), for teaching us how to use their analytical support, which allowed us to collect the data. The Brenne Regional Natural Park is also thanked for its support during the realization of the project.

REFERENCES

- ACHOUR S., GUERGAZI S., GUESBAYA N., SEGHAIRI N., YUCEF L., (2002). Impact of chlorination, flocculation and adsorption processes on the evolution of organic and mineral compounds in natural waters, Larhyss Journal, No 1, pp. 107-128. (In French)
- AFOUFOU F., ACHOUR S. (2003). Application of the combined pre-oxidation/coagulation-post-chlorination process to the water of the Ain Zada dam, Setif, Larhyss Journal, No 2, pp. 91-103. (In French)
- HARRAT N., ACHOUR S. (2010). Physico-chemical pollution of dam waters in the El Tarf region, impact on chlorination, Larhyss Journal, No 8, pp. 47-54. (In French)
- ACHOUR S., CHABBI F. (2014). Disinfection of drinking water-Constraints and optimization perspectives in Algeria, Larhyss Journal, No19, pp.193-212.
- ACHOUR S., BENALIA M.C., HELLAL A. (2018). Chlorination of aquatic humic matter and impact of the presence of ammonium ions, Larhyss Journal, No 33, pp. 141-153.
- AIKEN G.R., MCKNIGHT D.M., WERSHAW R.L., MACCARTHY P. (1985). Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, Wiley, Semantic Scholar, 692p. DOI: [10.1002/GJ.3350210213](https://doi.org/10.1002/GJ.3350210213), Corpus ID 129070440.
<https://www.semanticscholar.org/paper/Humic-substances-in-soil%2C-sedimentand-water%3A-and-Tipping/98df08809c0f8695cabb02fba1e36115d2537eb>
- ARTIFON V., ZANARDI-LAMARDO E., FILLMANN G. (2019). Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants, Science of the Total Environment, Vol. 649, pp. 1620–1635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.385>

- AW S., N'GORAN E.B.Z., KOFFI G.A.R., ASSIDJO N.E. (2016). Studying fluorescent dissolved organic matter (FDOM) from Yamoussoukro lakes (Cote d'Ivoire) using the parallel factors analysis (PARAFAC), *Larhyss Journal*, No 26, pp. 31-44. (In French)
- BACHA N., ACHOUR S. (2015). Influence of reaction parameters on the stoichiometry of aluminium sulfate/natural organic matter in distilled water, *Larhyss Journal*, No 21, pp. 151-158. (In French)
- BACHA N., ACHOUR S. (2023). Polymeric humic material removal by coagulation-flocculation stoichiometric dosage aluminum sulphate/humic acid in saline aqueous media, *Larhyss Journal*, No 53, pp. 199-217.
- BESEMER K., LUEF B., PREINER S., EICHBERGER B., AGIS M., PEDUZZI P. (2009). Sources and composition of organic matter for bacterial growth in a large European river floodplain system (Danube, Austria) *Organic Geochemistry*, Vol. 40, Issue 3, pp. 321–331. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.12.005
- BRO R. (1997). PARAFAC: Tutorial and applications, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 38, Issue 2, pp. 149-171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4)
- BUFFLE J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach, Ellis Horwood series in Analytical Chemistry, Halsted Press, New York, USA, 692p., ISBN 10: 0853125570. (Translated from French).
- BURDIGE D.J., KLINE S.W., CHEN W. (2004). Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters, *Marine Chemistry*, Vol. 89, Issues 1–4, pp. 289-311. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.015>
- CAMMACK W.K.L., KALFF J., PRAIRIE Y.T., SMITH E.M. (2004). Fluorescent dissolved organic matter in lakes: Relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and Oceanography*, Vol. 49, Issue 6, pp. 2034-2045. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2034>
- CAMPBELL P.G.C. (1995). Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model, Book Chapter, Book Title: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Wiley and Sons, New York, USA. https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/83010
- CAWLEY K.M., BUTLER K.D., AIKEN G.R., LARSEN L.G., HUNTINGTON T.G., MCKNIGHT D.M. (2012). Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 64, Issue 8, pp. 1678–1687. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.05.040
- CHEN R.F., BADA J.L., SUZUKI Y. (1993). The relationship between dissolved organic carbon (DOC) and fluorescence in anoxic marine porewaters: Implications for estimating benthic DOC fluxes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 57, Issue 9, pp. 2149-2153. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90102-3)
- CHEN W., WESTERHOFF P., LEENHEER J.A., BOOKSH K. (2003). Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter,

- Environmental Science and Technology, Vol. 37, Issue 24, pp. 57015710.
<https://doi.org/10.1021/es034354c>
- COBLE P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Marine Chemistry*, Vol. 51, Issue 4, pp. 325-346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- COBLE P.G., LEAD J., BAKER A., REYNOLDS D.M., SPENCER R.G. (2014). Book Chapter, Aquatic organic matter fluorescence, Cambridge University Press, pp. 75-122. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139045452.006>
- CORY RM., MCKNIGHT D.M. (2005). Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, Issue 21, pp. 8142–8149. <https://doi.org/10.1021/es0506962>
- FELLMAN J.B., HOOD E., SPENCER R.G.M. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review, *Limnology and Oceanography*, Vol. 55, Issue 6, pp. 2452-2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- FERRETTO N. (2014). Study of fluorescent dissolved organic matter and assessment of anthropogenic pressure in the north-western Mediterranean, Doctoral dissertation, University of Aix-Marseille, France, 267p. (In French)
- HECINI L., ACHOUR S. (2008). Elimination of organic phenolic compounds by coagulation-flocculation with aluminium sulfate, *Larhyss Journal*, No 7, pp. 47-57. (In French)
- HENDERSON R.K., BAKER A., MURPHY K.R., HAMBLY A., STUETZ R.M., KHAN S.J. (2009). Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review, *Water Research*, Vol. 43, Issue 4, pp. 863-881. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.027
- HOLBROOK R.D., YEN J.H., GRIZZARD T.J. (2006). Characterizing natural organic material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC, *Science of the Total Environment*, Vol. 361, Issues 1-3, pp. 249-266. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.11.020
- LABANOWSKI J. (2004). Natural and anthropogenic organic matter: Toward a better understanding of its reactivity and characterization, Doctoral dissertation, University of Limoges, France, 209 p. (In French)
- LAGHZAL A., SALMOUN F. (2014). Contribution to the characterisation of the physicochemical quality of water of some springs in the region of Tangier-Tetouan (Morocco), *Larhyss Journal*, No 20, pp. 7-24.
- MARKAGER S., VINCENT W.F. (2000). Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters, *Limnology and Oceanography*, Vol. 45, Issue 3, pp. 642-650. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.3.0642>
- MURPHY K.R., STEDMON C.A., GRAEBER D., BRO R. (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques, PARAFAC, *Analytical Methods*, Vol. 5, Issue 23, 6557-6566. DOI: 10.1039/c3ay41160e.

- NGUYEN P.T. (2014). Study of the aquatic dissolved organic matter from the Seine River catchment (France) by optical spectroscopy combined with asymmetrical flow field-flow fractionation, Doctoral dissertation, University of Bordeaux, France. (In French)
- PRAIRIE Y.T., KALFF J. (1988). Particulate phosphorus dynamics in headwater streams, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Vol. 45, Issue 2, pp. 210-218. <https://doi.org/10.1139/f88-024>
- RASPLUS L., LORENZ J., LORENZ C., MACAIRE J.J. (1989). Explanatory notice for the Saint-Gaultier sheet at 1/50000 scale, Geological and Mining Research Bureau (BRGM) Editions, Orleans, France, 39p., ISBN 2- 7159- 1569 – 1. (In French) <http://ficheinfoterre.brgm.fr/Notices/0569N.pdf>
- RIOPEL R., SIEMANN S., CARON F. (2016). Microbial changes in the fluorescence character of natural organic matter from a wastewater source, *Journal of Water Resource and Protection*, Vol. 8, No 9, pp. 873-883. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2016.89072>
- SEEKELL D.A., LAPIERRE J.F., CHERUVELIL K.S. (2018). A geography of lake carbon cycling, *Limnology and Oceanography Letters*, special issue - Carbon cycling in inland waters: Progress and perspectives, Vol. 3, Issue 3, pp. 49-56. <https://doi.org/10.1002/lol2.10078>
- STEDMON C.A., BRO R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial, *Limnology and Oceanography Methods*, Vol. 6, Issue 11, pp. 572-579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- STEDMON C.A., MARKAGER S. (2005). Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis, *Limnology and Oceanography*, Vol. 50, Issue 2, pp. 686-697. DOI: 10.4319/lo.2005.50.2.0686
- THURMAN E.M. (1985). Aquatic Humic Substances, Book Chapter 10, Book Title: Organic Geochemistry of Natural Waters, Part of the Book series: Developments in Biogeochemistry, Springer, Dordrecht, Vol. 2, pp. 273-361. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5095-5_11
Print ISBN: 978-94-010-8752-0. Online ISBN: 978-94-009-5095-5
- VALENCIA S., MARÍN J.M., RESTREPO G., FRIMMEL F.H. (2014). Evaluation of natural organic matter changes from Lake Hohloh by three-dimensional excitation– emission matrix fluorescence spectroscopy during TiO₂/UV process, *Water Research*, Vol. 51, pp. 124-133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.019>
- YAMASHITA Y., SCINTO L.J., MAIE N., JAFFÉ R. (2010). Dissolved Organic Matter Characteristics Across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics, *Ecosystems*, Vol. 13, Issue 7, pp. 1006–1019. <https://doi.org/10.1007/s10021-010-9370-1>
- ZHAO H. (2011). Analysis of organic matter and its properties in the natural environment using 3D fluorescence spectroscopy treated by PARAFAC, Doctoral dissertation, University of Toulon, La Garde - La Valette-du-Var Campus, France. (In French)

IV. CONCLUSION

L'étude des dynamiques spatio-temporelles de la matière organique dissoute fluorescente (FDOM) dans les étangs de Brenne contribue à enrichir une thématique scientifique où les enjeux environnementaux, sanitaires et de gestion des ressources convergent. Les résultats obtenus, grâce à l'application combinée de la spectroscopie 3D et du modèle PARAFAC, confirment la prédominance de composés humiques d'origine terrestre, reflétant l'influence marquée des apports allochtones et la relative faiblesse de la production autochtone récente ($BIX < 1$) (Fellman et al., 2010 ; Ferretto, 2014). Ces observations rejoignent les constats effectués dans d'autres milieux aquatiques tempérés, où la dynamique de la MOD est fortement modulée par les cycles saisonniers et les perturbations anthropiques (Stedmon et Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2010).

Sur le plan spatial, l'homogénéité des processus entre les différents étangs étudiés témoigne d'une cohérence biogéochimique à l'échelle du paysage, bien que certaines spécificités locales persistent, comme la forte empreinte des composés humiques dans l'étang de la Pifaudière ou la concentration accrue de MOD dans l'étang Neuf. Ces différences illustrent l'importance d'un diagnostic contextualisé pour la gestion des plans d'eau, où chaque entité fonctionne comme un micro-écosystème soumis à des pressions distinctes mais interconnectées (Besemer et al., 2009).

La variabilité saisonnière, caractérisée par des pics de fluorescence en automne liés à la décomposition végétale, un effondrement hivernal imputable à la dilution et à la précipitation de la MOD, puis une recrudescence printanière et estivale en lien avec les activités agricoles, met en évidence la vulnérabilité de ces écosystèmes aux pressions climatiques et anthropiques (Prairie et Kalff, 1988 ; Seekell et al., 2018). En cela, la FDOM apparaît comme un indicateur sensible de l'état écologique des étangs, révélant les trajectoires de dégradation ou de résilience des milieux aquatiques soumis à des usages multiples.

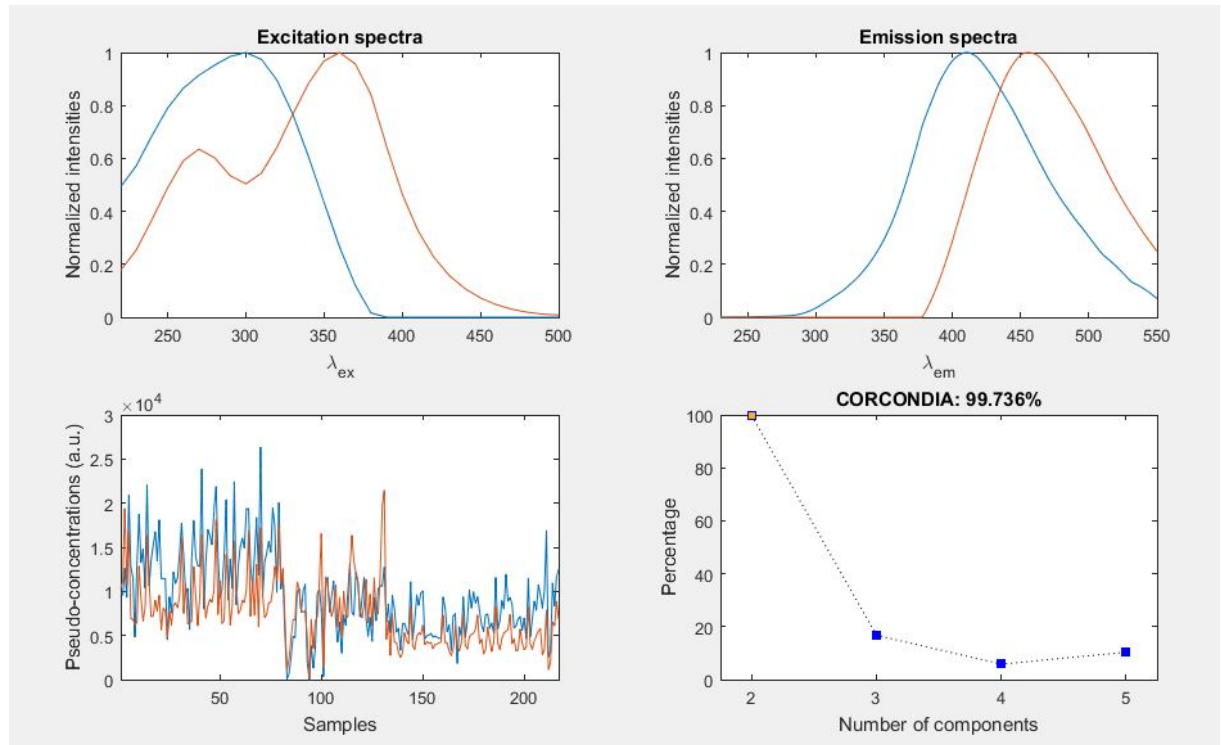
Au-delà de l'intérêt scientifique, ces résultats ouvrent des perspectives opérationnelles. Ils soulignent la nécessité d'intégrer la surveillance optique de la MOD dans les stratégies de gestion de l'eau, tant pour prévenir la formation de sous-produits toxiques lors des traitements que pour anticiper les impacts des changements climatiques et des pratiques agricoles (Achour et al., 2018 ; Bacha et Achour, 2023). Ils appellent également à une réflexion sur les modes de gestion des étangs piscicoles, où la conciliation entre production halieutique et préservation de la qualité de l'eau implique la mise en place de pratiques respectueuses des dynamiques naturelles de la matière organique.

En définitive, l'approche adoptée dans les étangs de Brenne illustre la pertinence des outils optiques et statistiques pour la compréhension des flux organiques dans les zones humides. Elle contribue à la construction de bases scientifiques solides pour des politiques environnementales orientées vers la durabilité. En s'inscrivant dans le cadre plus large des recherches sur les interactions entre biodiversité, cycles biogéochimiques et activités humaines, cette étude confirme que la MOD fluorescente constitue un témoin privilégié de la santé des écosystèmes aquatiques et de leur capacité à maintenir un équilibre face aux pressions multiples qui s'exercent sur eux.

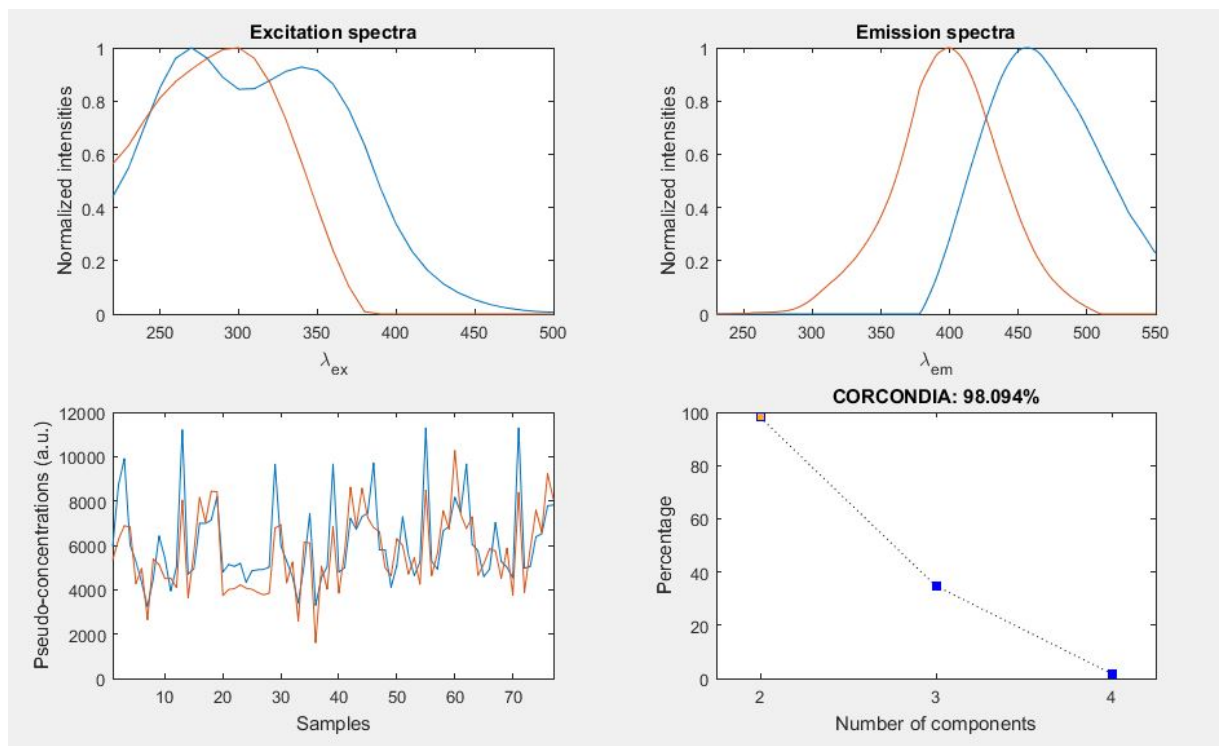
V. ANNEXES

Fluorescence EEMs, Concordia %, and Number of Components Identified by PARAFAC

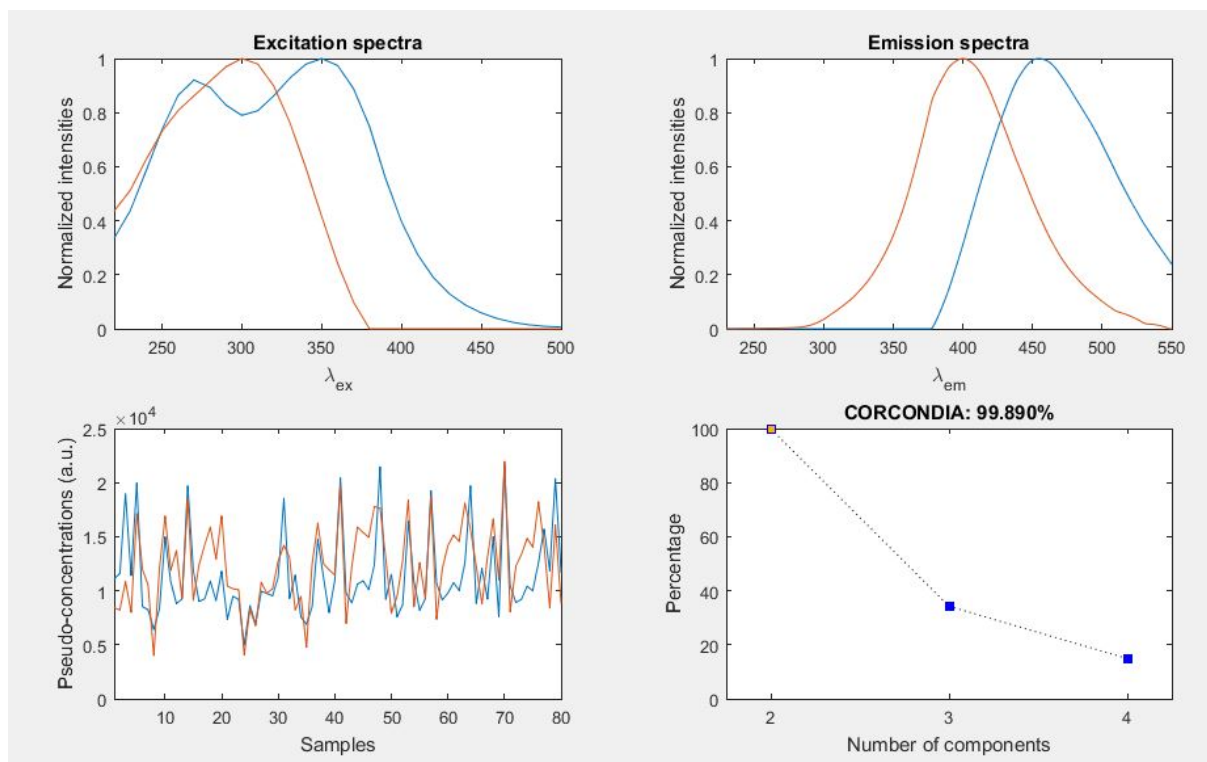
① Overall treatment :



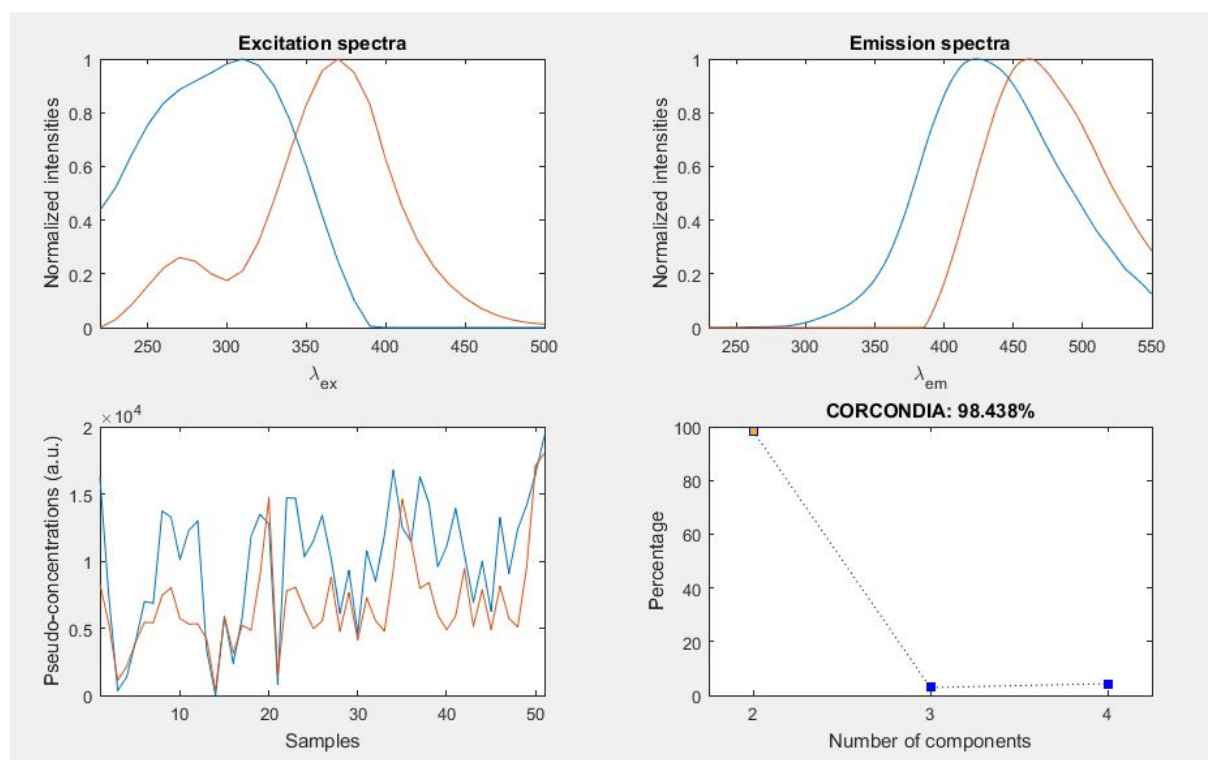
② Thomas Pond :



③ *Neuf Pond :*



④ *Pifaudière Pond :*



❑ Clé d'identification des MO aquatiques naturelles par spectrofluorimétrie en double balayage excitation-émission

Type de composé fluorophore	Description (Fellman <i>et al.</i> 2010, Coble <i>et al.</i> 2014)	Dénominations pics (Coble <i>et al.</i> 1990, 1998, 2014, Parlanti <i>et al.</i> 2000, Burdige <i>et al.</i> 2004, Larmagnat <i>et al.</i> 2011) Italiques : pic secondaire	Excitation max. déterminée par <i>peak-picking</i> (nm)	Emission max. déterminée par <i>peak-picking</i> (nm)	Excitation max. déterminée par traitement PARAFAC (nm)	Emission max. déterminée par traitement PARAFAC (nm)	Type de composé fluorophore (Fellman <i>et al.</i> 2010, Coble <i>et al.</i> 2014)	Description (Fellman <i>et al.</i> 2010)
Photobleached	Autochtone aquatique	H / P4	230	275-350				
Tryptophan-like protein-like	Acides aminés aromatiques	SR	220-250	304-345				
	(assimilable au précédent ?)	A _T A	230	340				
	Acides aminés libres ou intégrés à des protéines intactes ou faiblement dégradées	T / δ / S			240 (300)	338	Protein-like	Acides aminés libres ou associés à des protéines
			270-280 (< 240)	330-368	270-280 (< 240)	330-368	Tryptophan-like	Acides aminés libres ou associés à des protéines intactes ou faiblement dégradées
Tyrosine-like protein-like	Ressemblent à la tyrosine, mais peuvent être acides aminés libres ou intégrés à des protéines ou matériel peptidique dégradé	A _B	230	305				
		B / γ	270-275	304-312	270-275	304-312	Tyrosine-like	Acides aminés libres ou associés à des protéines ou matériel peptidique dégradé
Humic-like					< 250	388-425	Humic-like	Composés oxydés corrélés avec la proportion de C aliphatique, possibles photoproduits microbiens de MO terrestres
					< 250 (320)	400	Humic-like	Composés communs en eaux usées et captages agricoles
Inconnu	Composés très labiles associés avec MO fraîchement dégradée	N	280	370	250 (320)	370	Unknown	Possiblement hydrocarbures polycycliques aromatiques

(suite)

Humic-like					250	550	Humic-like	Composés réduits augmentant en proportion du C sous forme d'acétals et cétales anomères
					270	430	Unknown humic-like	Composés d'origine microbienne
					270 (380)	462	Humic-like	Composés réduits d'origine microbienne
		M2	265-280	408-423			Fresh Humic DOM	
Ultraviolet A (UVA) humic-like					< 260	440	UVA humic-like	Composés fluorescents terrestres
					250-295 (360-385)	478-504		Composés aromatiques terrestres de haut poids moléculaire
	Microbiens	A _M	240	350-400				
	Composés humiques de faible poids moléculaire / microbiens	M / β	290-325 (< 250)	370-430	290-325 (< 250)	370-430		Composés humiques de faible poids moléculaire
Ultraviolet C (UVC) humic-like					< 250 (305)	412-416	UVC humic-like	Composés humiques aromatiques terrestres de haut poids moléculaire d'origine végétale vasculaire particulièrement présents en zones humides et milieux forestiers
	Composés humiques aromatiques terrestres de haut poids moléculaire d'origine végétale vasculaire	Ac / A / α' P8	≤ 260	448-480	< 260	448-480		
		C / α	320-365	420-470	320-360	420-460		
	Composés humiques terrestres (fréquents dans sols et eaux douces proches sources MO)	C ⁺ P3			250	470-504	Humic-like C ⁺	
					385-420	470-504		
Humic-like					305	426	Unknown humic-like	Composés terrestres
					345 (265)	410	Humic-like	Composés réduits d'origine microbienne
Pigment-like	Phytoplankton	P	398	660				

**ETUDE INTEGREE DES SEDIMENTS D'ETANGS :
CARACTERISTIQUES ORGANIQUES, STRUCTURATION SPATIALE
DES METAUX ET IMPLICATIONS ECOLOGIQUES**



I. INTRODUCTION

Avec une variabilité saisonnière très prononcée, la caractérisation de la dynamique de la matière organique constitue une étape essentielle pour appréhender le fonctionnement global des étangs, tant sur le plan hydrogéochimique que pour comprendre les interactions entre l'eau et les sédiments. Après avoir analysé les différentes couches de la colonne d'eau dans les chapitres précédents, il apparaît nécessaire de s'intéresser au compartiment sédimentaire, véritable mémoire des apports organiques et minéraux, mais aussi acteur central des cycles biogéochimiques, permettant notamment d'évaluer les processus de stockage, de transformation et de remobilisation de la matière. Les sédiments enregistrent les processus naturels et anthropiques, tout en conditionnant la disponibilité future de certains contaminants (Chiaia-Hernández et al., 2023 ; Pelletier, 2005).

Dans cette perspective, la première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation géochimique de la matière organique sédimentaire. Les analyses combinées Rock-Eval et CHNS permettent d'évaluer son origine (autochtone vs allochtone), sa qualité et son état de préservation. Ceci offre une lecture intégrée des dynamiques organiques sédimentaires et constitue un socle nécessaire pour comprendre le rôle des sédiments, à la fois comme réservoir de carbone et comme support potentiel d'éléments traces métalliques..

C'est dans ce prolongement que la deuxième partie s'intéresse à la distribution spatiale des éléments traces métalliques (ETMs) et aux risques écologiques qui y sont associés. L'objectif est double : (i) établir un diagnostic fiable de l'état actuel des sédiments de l'étang Thomas, en raison de sa position en tête de bassin et de son rôle de « sentinelle » dans la dynamique régionale, et (ii) améliorer la compréhension des processus d'accumulation et de transfert des métaux traces dans les petits plans d'eau, milieux sensibles et encore peu étudiés.

L'analyse menée sur les sédiments de l'étang Thomas vise ainsi à évaluer le niveau potentiel de contamination en reliant la distribution des métaux aux facteurs naturels et anthropiques. Elle constitue une étape importante pour appréhender les processus hydrogéochimiques à l'échelle des étangs de la Brenne, des systèmes susceptibles à la fois recevoir et redistribuer des polluants.

Deux axes de recherche complémentaire ont été étudiés :

1. La caractérisation des sédiments par les analyses granulométriques, de teneur en carbone organique totale (COT) et de concentration en métaux traces (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd), afin d'identifier les facteurs de contrôle de leur distribution spatiale et de distinguer les zones d'accumulation prioritaire ;
2. L'évaluation du degré de contamination et du risque écologique à l'aide d'indices géochimiques couramment utilisés (facteur d'enrichissement EF, indice de géoaccumulation Igéo, indice de risque écologique RI), ainsi que l'identification des sources probables (naturelles vs anthropiques) par analyses statistiques (corrélations de Pearson, analyses en composantes principales).

Dans un premier temps, la méthodologie d'échantillonnage et d'analyses géochimiques a été optimisée, de la collecte des sédiments sur le terrain, à leur traitement en laboratoire (granulométrie, COT, ICP-MS). Ces phases ont été à même de garantir la représentativité des

échantillons au plan spatial et la qualité des données de traitement, prérequis indispensables pour bien caractériser les variations mises en évidence.

La deuxième partie du travail a été consacrée à l'analyse des résultats en croisant les données : comparaison des teneurs mesurées avec les valeurs de référence géochimiques locales, recours aux indicateurs de pollution et mise en lien avec l'état physique et écologique de l'étang (profondeur, circulation de l'eau, végétalisation, apports des versants). Ces analyses ont permis de mettre en évidence l'existence de zones plus vulnérables, notamment dans le sud et le nord-ouest de l'étang, où l'accumulation de métaux est favorisée par la sédimentation fine et la matière organique.

L'ensemble des résultats de ce chapitre a été valorisé sous forme de deux productions scientifiques :

- ❑ ***un article publié dans Ecological Engineering et Environmental Technology (<https://doi.org/10.12912/27197050/189627>),***
- ❑ ***une présentation sous forme de poster lors du 12th International Symposium, Geochemistry of the Earth's Surface: Earth system interactions on a changing planet, July 24-29, 2022 in Zurich, switzerland.***

Il convient toutefois de préciser que les deux volets du chapitre ne couvrent pas exactement le même périmètre spatial. Alors que la caractérisation organique intègre les étangs Thomas et Pifaudière, l'analyse des ETMs s'est limitée à l'étang Thomas ; les données de l'étang Pifaudière n'ayant pas été jugées suffisamment fiables car les résultats obtenus présentaient des biais significatifs en raison de problèmes liés à l'ICP-MS-LA. En effet, la complexité de la matrice des pastilles de sédiments (compositions variées : argiles, matière organique, carbonates...) a entraîné des effets de matrice difficiles à corriger, tandis que certains éléments ont généré des interférences polyatomiques (oxydes), produisant des signaux parasites. Ces facteurs ont conduit à des résultats incohérents qu'il n'a pas été possible de corriger ni de reprendre les analyses faute de disponibilité de créneaux sur l'appareillage. Malgré cette hétérogénéité d'échelle, l'approche retenue permet de fournir une vision intégrée et fiable des processus sédimentaires et de répondre aux objectifs fixés.

PARTIE A : CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE

I. CARACTERISATION PAR PYROLYSE ROCK-EVAL

Le Rock-Eval, par la combinaison des paramètres quantitatifs (TOC), qualitatifs (HI, S2) et diagenétiques (OI, T_{pick}), constitue un outil robuste pour caractériser les sédiments et pour analyser la matière organique sédimentaire dans les milieux aquatiques continentaux, en fournissant des informations sur son origine, sa qualité et son devenir (Tyson, 1995 ; Sifeddine et al., 1996 ; Meyers, 1997 ; Disnar et al., 2003 ; Peters et al., 2005 ; Zocatelli et al., 2012). Les analyses effectuées sur les sédiments des étangs Thomas et Pifaudière permettent d'avoir des résultats précis sur l'origine, la réactivité et le devenir de la MO dans chacun de ces systèmes aquatiques.

1. Contribution relative du carbone organique

L'analyse conjointe des teneurs en carbone total (TC) et en carbone organique total (TOC) met en évidence une forte corrélation, avec des points proches de la diagonale $TC = TOC$ (Figure 38). Cette distribution suggère une prédominance de la fraction organique dans le carbone sédimentaire, la contribution carbonatée restant secondaire. En effet, malgré des conditions géochimiques propres à chaque étang, les apports en carbonates y demeurent faibles dans l'ensemble, ce qui s'explique en grande partie par la lithologie du bassin versant (dominée par du grès quartzeux à matrice argileuse) pauvre en carbonates et produisant essentiellement des apports siliciclastiques. La production ou la précipitation carbonatée au sein des étangs reste également limitée, de sorte que le carbone total est largement dominé par la fraction organique. Cette relation est particulièrement serrée dans les sédiments de l'étang Thomas, traduisant des apports organiques réguliers et peu de dilution

minérale. En revanche, les sédiments de l'étang Pifaudière présentent une dispersion légèrement plus marquée, susceptible de refléter des apports minéraux plus hétérogènes.

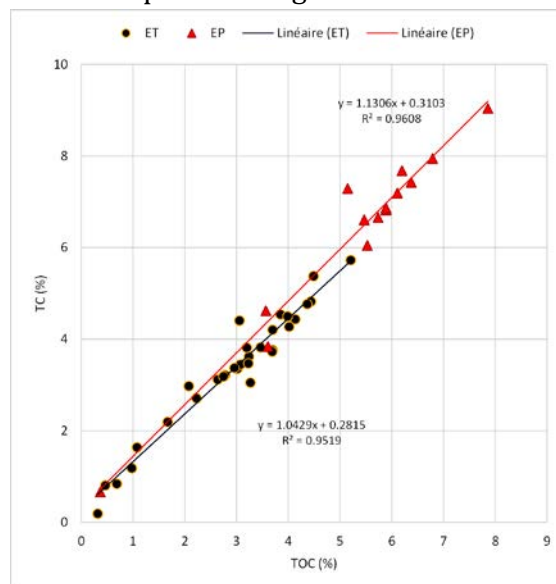


Figure 41 : corrélation entre le carbone total (TC) et le carbone organique total (TOC) dans les étangs Thomas (ET) et Pifaudière (EP) avec régressions linéaires

2. Potentiel générateur et homogénéité de la MO

La relation linéaire quasi-parfaite entre S2 (quantité d'hydrocarbures thermo-dégradables) et TOC ($R \approx 0,99$) (Figure 39) dans les deux étangs indique que l'enrichissement en MO est directement lié à son potentiel générateur. Toutefois, les comportements diffèrent : les sédiments de l'étang Thomas présentent une relation plus homogène et resserrée, signe d'une qualité de MO relativement constante, alors que l'étang Pifaudière montre une dispersion plus importante, traduisant une hétérogénéité spatio-temporelle des apports organiques (Peters, 1986 ; Peters et al., 2005).

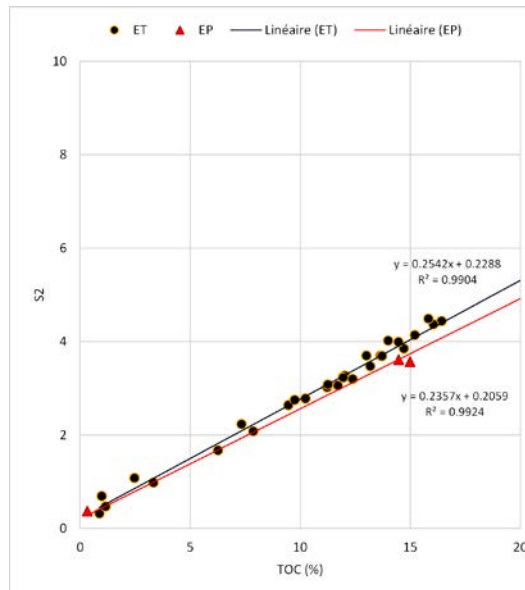


Figure 42: corrélation entre la quantité d'hydrocarbures thermo-dégradable (S2) et le carbone organique total (TOC) dans les étangs Thomas (ET) et Pifaudière (EP) avec régressions linéaires

3. Niveau d'oxydation et apports terrigènes

La figure 40 montre que les valeurs de S3, indicatrices des composés oxygénés libérés à la pyrolyse, sont globalement faibles à modérées dans les deux sites. Toutefois, les sédiments de Pifaudière présentent des valeurs systématiquement plus élevées que ceux de Thomas, ce qui traduit un degré d'oxydation plus avancé de la MO et/ou une plus forte contribution d'origine terrigène. Cette observation est cohérente avec une dynamique plus oxydique et une influence allochtone marquée dans l'étang Pifaudière (Tyson, 1995 ; Meyers, 1997).

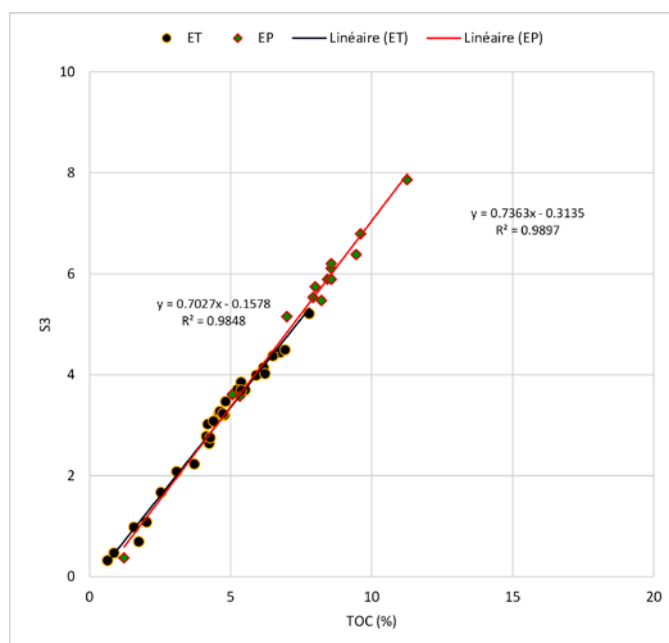


Figure 43: corrélation entre la quantité de composés oxygénés dans la matière organique (S3) et le carbone organique total (TOC) dans les étangs Thomas (ET) et Pifaudière (EP) avec régressions linéaires

4. Typologie, réactivité thermique et état de préservation de la matière organique

D'après le diagramme pseudo-van Krevelen (HI vs. OI) (figure 41), l'ensemble des échantillons se positionne dans le domaine du kérogène de type II, avec un indice d'hydrogène (HI) compris entre 200 et 450 mg HC/g TOC et un indice d'oxygène (OI) généralement faible, traduisant une dominante autochtone issue de sources algales ou planctoniques (Espitalié et al., 1985 ; Tyson, 1995). Cette signature est particulièrement marquée dans les sédiments de l'étang Thomas, suggérant des conditions de dépôt suboxiques à anoxiques favorables à la préservation de la matière organique (Meyers, 1997 ; Meyers et Ishiwatari, 1993).

L'analyse des températures de pyrolyse maximale (Tpick), globalement supérieures à 460°C (figure 42), confirme la réactivité thermique de la matière organique : elle est réfractaire, thermiquement stabilisée et peu sensible à la dégradation précoce (Peters, 1986).

Cependant, des différences intra-sites sont observées. Dans l'étang Thomas, les valeurs de HI et Tpick présentent une plus grande dispersion, témoignant d'une variabilité des sources organiques et des conditions de préservation malgré la prédominance autochtone. En revanche, dans l'étang Pifaudière, le nuage de points est plus resserré avec des HI généralement plus élevés, indiquant une matière organique plus homogène, mais marquée par une contribution allochtone notable (apports terrigènes) et une dynamique plus oxydique, ce que confirment des indices OI et S3 plus élevés (observé en figure 38)

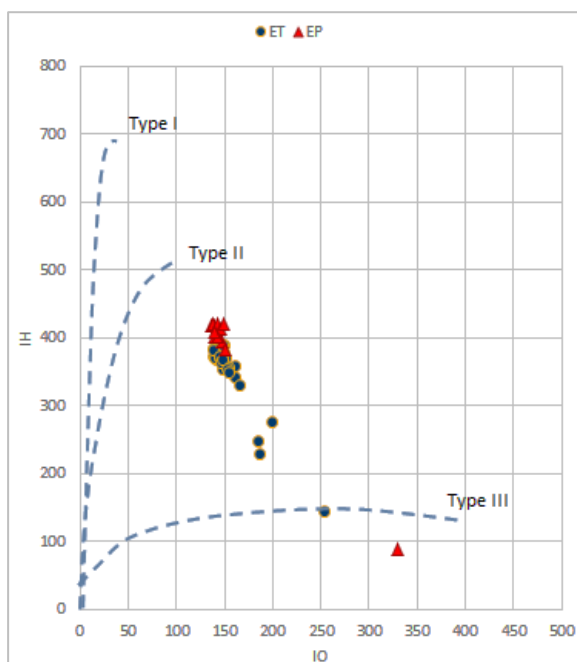


Figure 44: Diagramme pseudo-van Krevelen (HI vs. OI), les lignes bleues définissent les limites des types de matières organiques

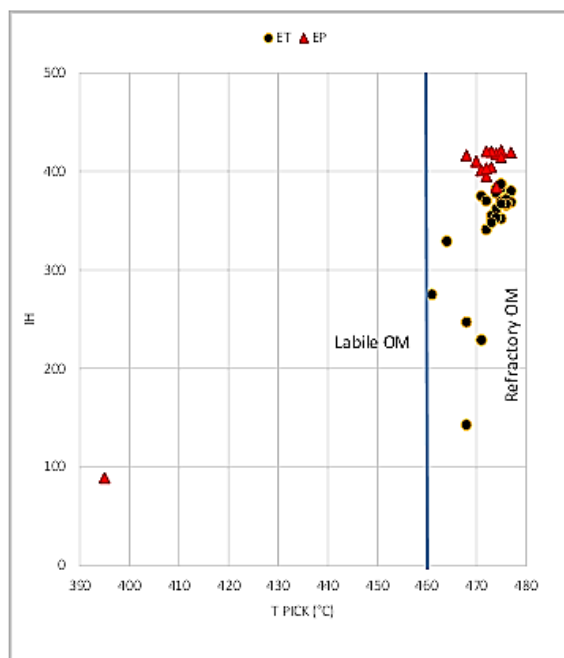


Figure 45: Diagramme de l'indice d'hydrogène (HI) en fonction de la température de décomposition maximale (T_{PICK}) dans les étangs Thomas (ET) et Pifaudière (EP)

II. CARACTERISATION PAR ANALYSE ELEMENTAIRE (CHNS)

L'analyse CHNS, en mesurant les teneurs en carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S), constitue une base essentielle pour la caractérisation de la matière organique sédimentaire. Associée aux données issues de l'analyse Rock-Eval, elle permet de mieux appréhender l'origine, la qualité et l'évolution de cette matière organique dans les deux étangs étudiés (Calvert, 2004 ; Carrie et al., 2012 ; Pylotis et al., 2013 ; Kemp et al., 2019 ; Delahaie et al., 2023). Les valeurs moyennes sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 15: Statistiques descriptives de la composition élémentaire (CHNS) et les rapports associés.

Paramètre	Etang Thomas (n=30)	Etang Pifaudière (n=14)
C%	3.37 ± 0.25	6.33 ± 0.56
N%	0.34 ± 0.02	0.60 ± 0.05
H%	0.83 ± 0.06	1.19 ± 0.09
S%	0.04 ± 0.01	0.16 ± 0.01
C/N	9.65 ± 0.31	10.15 ± 0.44
H/C	0.26 ± 0.02	0.23 ± 0.04
H/S	41.53 ± 10.40	7.68 ± 0.43

L'analyse CHNS révèle de forts contrastes entre les deux étangs. Les teneurs en carbone (C%) et en azote (N%) sont largement plus élevées dans l'étang Pifaudière, indiquant des sédiments plus riches en matière organique, liée soit à des apports externes importants, soit à une

production interne soutenue. Le soufre connaît également une forte variabilité : très faible dans Thomas, il est nettement plus élevé dans Pifaudière, ce qui suggère des conditions biogéochimiques distinctes, notamment une activité redox plus marquée dans ce dernier étang.

Les rapports élémentaires permettent d'affiner ces tendances. Les rapports C/N (Figure 43) proches de 10 pour les deux étangs, indiquent une matière organique d'origine mixte, avec cependant, des apports algaux autochtones hydrosolubles dans le cas de l'étang Thomas, où les valeurs du rapport C/N sont relativement basses, et des sources terrigènes allochtones (C/N un peu plus élevé) pour l'étang Pifaudière. Ce type de variation du rapport C/N, observés dans ces étangs, est cohérent avec les tendances décrites dans d'autres systèmes lacustres (Perdue et Koprivnjak, 2007), même si les variations saisonnières, peuvent moduler ces signatures.

Les rapports H/C et H/S (Figure 43) fournissent des informations complémentaires : dans les deux étangs, les valeurs de H/C sont très faibles (0,26 dans Thomas et 0,23 dans Pifaudière), traduisant une matière organique globalement appauvrie en hydrogène, plus condensée et diagenisée, comme décrit dans divers contextes sédimentaires (Baskin, 1997 ; Delarue et al., 2018).

Les différences résident davantage dans le rapport H/S : extrêmement élevé dans Thomas (41,5), il devient nettement plus faible dans Pifaudière (7,7). Cette différence suggère un déficit notable en soufre organique/minéral dans le premier cas, alors que le second traduit une incorporation plus importante du soufre et des processus redox plus actifs, conformément aux observations rapportées par Jørgensen et al. (2019).

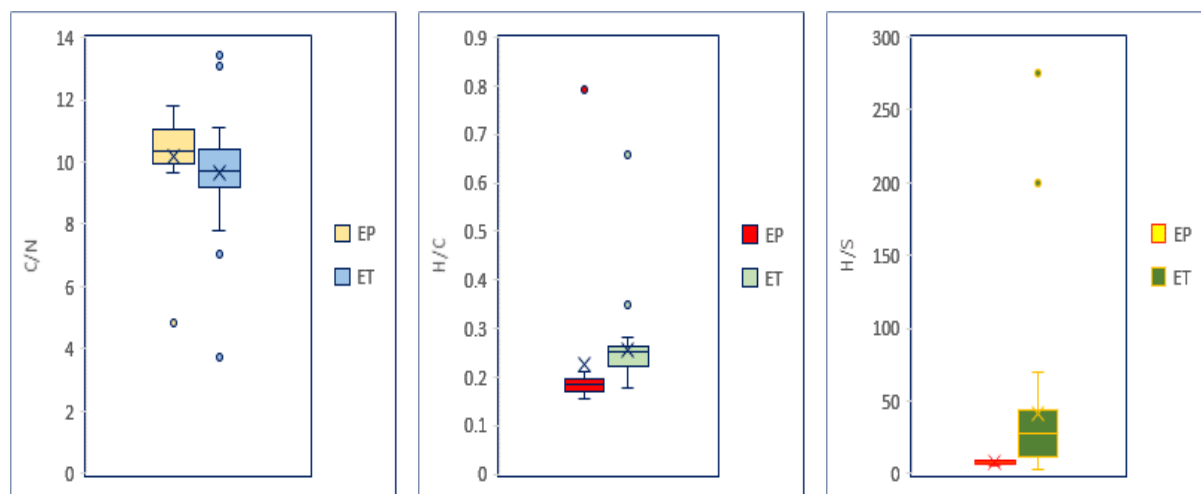


Figure 46: Boxplot des rapports C/N, H/C et H/S dans les sédiments des étangs Thomas et Pifaudière

En conclusion, l'approche intégrée CHNS-Rock-Eval permet de mettre en évidence une origine majoritairement algale de la matière organique dans les deux étangs étudiés, tout en soulignant des modalités de préservation nettement différenciées. Les sédiments de l'étang Thomas se caractérisent par un système relativement fermé, où la matière organique, déjà diagenisée et condensée, s'est accumulée dans des conditions de dépôt suboxiques à anoxiques favorables à son archivage. À l'inverse, l'étang de la Pifaudière illustre une dynamique plus ouverte : bien que la matière organique y présente également un état

diagenétique, elle est marquée par des apports externes, une incorporation accrue de soufre et une oxydation plus prononcée, traduisant un environnement moins propice à une conservation optimale.

Ces contrastes mettent en lumière l'importance des conditions locales de dépôt et de préservation dans la constitution des archives organiques. Ils démontrent que, malgré une origine biologique comparable, la richesse et la qualité de la matière organique dépendent étroitement du degré de confinement du système et des processus biogéochimiques qui y interviennent. Cette différenciation souligne enfin la nécessité d'intégrer les paramètres environnementaux et diagenétiques dans l'interprétation des sédiments, afin de mieux appréhender leur potentiel en tant que réservoirs de matière organique.

PARTIE B : REPARTITION SPATIALE, RISQUE ECOLOGIQUE ET ANALYSE DES SOURCES DE METAUX TRACES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG THOMAS (BRENNE), FRANCE

I. RESUME DE L'ARTICLE

À l'instar de la démarche adoptée au chapitre précédent, ce texte constitue la synthèse de l'article publié. Certaines idées y sont volontairement exposées de façon concise, tandis que l'article original développe ces points de manière approfondie, en proposant une interprétation détaillée des résultats ainsi que les références bibliographiques associées.

L'objectif principal de cet article est d'analyser la répartition spatiale des éléments traces métalliques (ETMs) dans les sédiments de surface et d'évaluer les niveaux potentiels de pollution. Il s'agit également de discuter les origines possibles de ces métaux, en s'appuyant sur les relations géochimiques, les caractéristiques sédimentaires et le contexte environnemental du bassin versant.

Pour ce faire, Vingt-cinq échantillons de sédiments ont été prélevés en mai 2019 à la surface de l'étang selon une grille spatiale de 35 x 35 m, en excluant les zones non accessibles. Les analyses comprenaient la granulométrie, le carbone organique total (COT) ainsi que les concentrations de sept ETMs : Cu, Ni, Pb, As, Zn, Cr et Cd. Les résultats montrent que les sédiments sont dominés par des particules argileuses (53,59 %) et sableuses (32,94 %), avec une teneur moyenne en COT de 2,95 %. L'argile et la matière organique s'accumulent davantage au centre et dans la partie sud-ouest de l'étang, en raison de la morphologie du bassin, de la protection naturelle contre le vent, et du transport préférentiel des fines particules depuis les versants.

Sur le plan chimique, les concentrations des ETMs varient selon des schémas spatiaux distincts. Le cadmium est plus concentré au centre et au sud, le chrome forme un gradient nord-sud, tandis que le nickel, l'arsenic et le zinc suivent un gradient amont-aval. Le plomb et le cuivre présentent des pics ponctuels. Comparées au fond géochimique local (secteur de La Châtre), ces concentrations révèlent des enrichissements significatifs : le chrome atteint

jusqu'à 3 fois la valeur de fond, l'arsenic jusqu'à 7 fois, le plomb jusqu'à 5 fois, et le cadmium jusqu'à 2 fois. Le cuivre, en revanche, bien que présent de manière homogène, ne dépasse pas deux fois les valeurs de fond. Ces résultats indiquent que certains éléments (Pb, As, Cd) sont concentrés de manière anormale dans certaines zones, notamment au sud (zone de pêche) et au nord-ouest (zone végétalisée). Ces stocks sont le résultat de processus biogéochimiques, parmi lesquels on retrouve la remise en circulation des métaux par la végétation, la coprécipitation avec les argiles, et la bioaccumulation chez les poissons (Fisson et al., 2023 ; Miao et al., 2022 ; Leleyter et Baraud 2005 ; FAO, 1992)

L'analyse statistique par corrélation de Pearson met en évidence des associations modérées à fortes entre plusieurs ETMs (Cd, Pb, As, Cr, Zn, Ni), indiquant qu'ils partagent un même mode de distribution, dominé par des contrôles d'origine naturelle. Le COT est fortement corrélé aux argiles et limons, et négativement au sable. Le cuivre, quant à lui, ne suit pas les mêmes schémas : il est faiblement ou négativement corrélé aux autres ETMs et positivement au sable, indiquant qu'il répond à des contrôles spécifiques, reflétant une dynamique différente de celle des autres métaux.

L'analyse en composantes principales (ACP) met en évidence une structuration des métaux en plusieurs groupes. Le premier est fortement associé aux sédiments fins et au carbone organique total (COT). Le second regroupe le cuivre et le sable, présentant un comportement distinct des autres ETMs. Ni, Zn, As et Cr forment un troisième groupe, liés aux inclusions dans les sédiments, tandis que Pb et Cd constituent le quatrième groupe, associés aux fractions grossières et aux apports terrigènes. L'isolement du cuivre sur l'axe F3, souligne sa distribution particulière.

L'évaluation du niveau de pollution à travers trois indicateurs (EF, Igeo et RI) révèle que l'arsenic (EF moyen de 4,93) et le plomb (3,49) sont les éléments les plus enrichis, ces derniers étant particulièrement sensibles aux processus volatils. Le chrome présente une légère contamination dans 24 % des échantillons. Le cadmium, le zinc, le cuivre et le nickel n'indiquent pas d'enrichissement significatif ($EF < 2$). L'indice Igeo montre que seuls l'arsenic (1,90) et le plomb (1,40) atteignent des niveaux de pollution modérée, avec un Igeo maximum de 2,26 pour l'arsenic dans le sud de l'étang. Les autres métaux présentent des valeurs faibles à nulles. L'indice de risque écologique (RI), basé sur les toxicités relatives des métaux, varie entre 103,79 et 168,85, avec une moyenne de 141,85. Environ 48 % des points sont considérés à faible risque ($RI < 150$), et 52 % à risque modéré ($150 < RI < 300$), les métaux à surveiller étant l'arsenic ($RI_{max} = 71,97$) et le cadmium ($RI_{max} = 67,13$).

Pour conclure, l'étude montre que la majeure partie des ETMs observés dans les sédiments de l'étang Thomas trouve son origine en grande partie des phénomènes naturels internes au couple étang-bassin versant, telles que l'érosion, les apports terrigènes ou la géologie locale. Seul le cuivre se distingue, étant surtout associé à une source anthropique localisée. Malgré des enrichissements locaux en As, Pb et Cd pouvant être importants, la qualité actuelle des sédiments laisse présager un risque faible à modéré pour l'écosystème. Ce premier état des lieux insiste particulièrement sur la nécessité d'un suivi dans le temps des concentrations en arsenic et cadmium, qui pourraient constituer un danger environnemental à moyen voire long terme. Toutefois, bien que la mesure des concentrations constitue un premier indicateur important, il est essentiel de compléter cette approche par des analyses isotopiques afin de confirmer pleinement l'ampleur et l'origine de ces risques.

II. PRESENTATION DE L'ARTICLE PUBLIE

EEET ECOLOGICAL ENGINEERING & ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY

Ecological Engineering & Environmental Technology 2024, 25(8), 194–206

<https://doi.org/10.12912/27197050/189627> ISSN 2299–8993, License CC-BY 4.0

Received: 2024.05.25

Accepted: 2024.06.17

Published: 2024.07.01

Spatial Distribution, Ecological Risk and Analysis of Sources of Trace Metal Elements in Surface Sediments of Pond Thomas (Brenne), France

Amina Haouchine^{1*}, Rachid Nedjai¹, Mikael Motelica-Heino²,
Saskia Erdmann³, Zoubida Nemer⁴

¹ CEDETE Laboratory EA 1210, UFR LLSH University of Orleans 10 Rue de Tours, 45065 Orleans, France

² CNRS, Orleans Earth Sciences Institute (ISTO) 1A Rue de la Ferrollerie Campus Géosciences, 45100 Orléans, France

³ UMR7327 Orleans Earth Sciences Institute (ISTO) 1A Rue de la Ferrollerie Campus Géosciences, 45100 Orleans, France

⁴ Geophysics Laboratory, Faculty of Earth Sciences, USTHB BP 32 Bab Ezzouar, 16111 Algiers, Algeria

* Corresponding author's e-mail: amina.haouchine@etu.univ-orleans.fr

ABSTRACT

This study aims to contribute to understanding the processes influencing the spatial distributions of trace metal elements in surface sediments of Brenne's ponds (France) and assess potential pollution levels in the area. It was motivated by the lack of knowledge regarding the hydrogeochemical dynamics of limnic entities, which are ponds. To achieve this, 25 sediment samples were collected from Pond Thomas, considered as a 'sentinel pond', and underwent analysis for grain size, total organic carbon (TOC) concentrations, and trace metal elements (TMEs) (specifically Cu, Ni, Pb, As, Zn, Cr, and Cd). The results revealed that trace metal elements are primarily concentrated in two areas: the northwest section and the upstream region in the southern part of the pond. Applying various pollution indicators such as the enrichment factor (EF), geo-accumulation index (I_{geo}), and potential ecological risk index (RI), it was found that Pb and As are the most enriched elements, with respective EFs of 3.5 and 4.9. Their average concentrations exceed geochemical background values by 4 and 5.68 times in certain samples. The sediments in the southern part of the pond showed moderate contamination levels for As and Pb, with moderate to severe pollution ($2 < I_{geo} < 3$), reaching a maximum I_{geo} of 2.26 for As. Although the RI values across the pond are relatively low, Cd and As still pose moderate potential ecological risks. Additionally, principal component analysis and Pearson correlation analysis indicated two sources of TMEs in the area: Zn, As, Ni, Cd, Pb, and Cr are primarily from natural sources, while Cu appears to have a local anthropogenic origin.

Keywords: geochemistry, spatial distribution, grain size, ecological risk, sediments, pond.

INTRODUCTION

Over the last two decades, there has been a surge in scientific interest in deep-water bodies like lakes and dams, primarily due to their archival potential for precise paleoenvironmental reconstructions (Arnaud et al., 2004). Simultaneously, research efforts have also concentrated on peatlands (Shotyk, 1996; Weiss et al., 2002), thereby complementing the findings from studies on lakes and ice cores (Boutron et al., 1972). The significance of these environments lies in their thickness sediment layers spanning multiple decades, often remaining undisturbed, unlike man-managed water bodies such as ponds and marshes.

Indeed, ponds, a prevalent water body type in our regions (numbering 500,000 in France) according to (Bartout et al., 2013; Downing et al., 2006), lack the storage capacity due to their typically small watershed sizes and periodic dredging. However, they exhibit dynamics akin to large water bodies (Oertli et al., 2013). The relatively thin sediment thickness in most of these water bodies may not facilitate reconstructing the water body's history or environment. Nevertheless, they significantly contribute to understanding sediment transfer processes and associated metal loads. Factors such as grain size distribution, mineralogical composition, presence of aquatic vegetation, and water currents contribute to spatial heterogeneity in metal concentrations. Studies undertaken on certain lakes and dams (Bebars et al., 1997; Moussa, 2018) validate these spatial disparities, emphasizing the influence of these factors mentioned above.

The hydrogeochemical dynamics characterizing these limnic entities are particularly intriguing due to their ability to retain various chemical compounds within

bottom sediments and the physicochemical conditions of their deep levels (Nedjai, 2019). Their thermal stratification largely regulates chemical exchanges between water masses and sediments based on the oxygen state of the deep layer (hypolimnion), making these entities sources of emission of undesirable chemical compounds at times and adsorbent sinks at others (Lewis, 1983). This dynamic, prominently observed in lakes and dams due to their considerable depths, is also present in shallow water bodies like ponds but is more fragile there (Haouchine et al., 2019); it is susceptible to climatic influences and inputs from slopes (Azaroual et al., 2014; Meybeck, 1995). Additionally, water flows within the water mass directly influence this dynamic, creating preferential currents that result in the formation of small flow axes in the basin (Dallas, 2008; Benoist and Champetier, 2015). These axes tend to concentrate sediment deposits and likely the accumulated metal load (Förstner and Wittmann, 2012; Pena and Picot, 1991). Despite their low inputs due to the small size of their watersheds, the high density of these ponds significantly increases their scientific importance in understanding their role in storing and emitting metals that could elevate concentrations in associated tributaries and potentially impact the internal biotic chain. Therefore, they serve as reliable indicators of water and sediment quality stored in their limnic basins and more broadly in their watersheds.

Hence, this study, part of the regional project “Dynétangs,” where Pond Thomas is considered among the “sentinel ponds,” aims to comprehend the processes governing the spatial distributions of trace metal elements (specifically Cu, Ni, Pb, As, Zn, Cr, and Cd) in surface sediments of Brenne's ponds (France). Factors such as grain size, organic matter content of sediment deposits, and

local geochemical background are crucial for understanding the dynamics of these metals within the ponds. Furthermore, this approach helps identify areas sensitive to potential metal micropollution in these fishery ponds.

STUDY AREA

Pond Thomas is situated in the Brenne Regional Natural Park, approximately 40 km west of Châteauroux in the southwest of the Indre department, within the Centre-Val de Loire region of France. Specifically, it occupies the upstream part and head of the watershed in the “Foucault sector” and is part of a small watershed (Fig. 1). The hydrographic network is relatively straightforward: Pond Thomas feeds into Pond “Blizon”, through a chain of ponds, which then flows into “Blizon” Stream, followed by “Cinq Bondes” Stream, before finally reaching the “Claise” Watercourse. The area features a relatively flat topography punctuated by small, flat-bottomed basins, with a geological composition primarily consisting of hard clayey-sandstone, locally known as “grison,” and clay-sandy soil

(Rasplus et al., 1989). The region experiences a degraded continental climate with a notable oceanic influence. Recorded temperatures range from 6.9 °C for minimums to 16.08 °C for maximums, averaging around 11.54 °C. Precipitation levels have averaged 700 millimeters annually over the past five years.

The watershed of Pond Thomas is mainly covered by forests and shrub vegetation in the west, while agricultural land dominates the eastern part. In the southern basin, there is a deciduous forest with predominantly pedunculate oaks, and to the southeast, heaths and scrubland that form part of the ground of the national marine base. (topographic-map.com and geoportail.gouv.fr.).

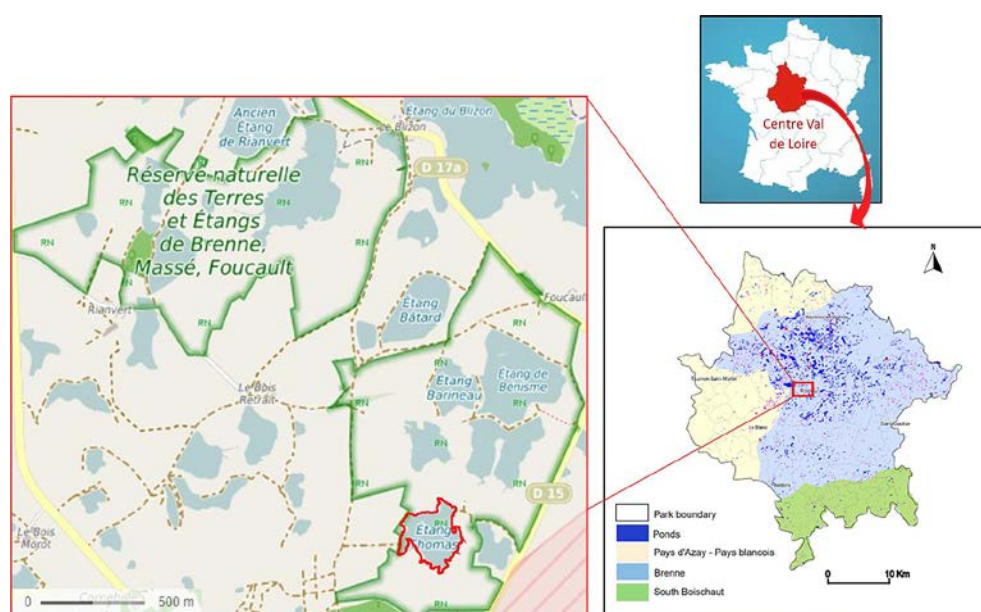


Figure 1. Location of Pond Thomas

MATERIALS AND METHODS

A total of 25 surface sediment samples were collected from Pond Thomas aboard a rubber dinghy during a sampling campaign in May 2019. These sediments were retrieved using an Ekman grab sampler following an approximate spatial grid of 35 by 35 meters, except for certain restricted navigation areas such as fish farming zones and sandy shores (Fig. 2).

The samples intended for analysis were taken directly from the top 3 to 5 centimeters of sediments retrieved in the sampler, which is a shallow depth due to the low sediment input ratio ($Ad/Ao = 14.9$) (Table 1). Each bulk surface sediment sample was sealed in a plastic bag, labeled, and stored at 4 °C before being processed and analyzed in the laboratory.

Analytical methods

The samples underwent drying in an oven at 45 °C for 72 hours. Following this, a grain size analysis was conducted to characterize the sediment texture, adhering to ISO 14688-2017 standards. Three main classes were segregated based on Wentworth's classification (Wentworth, 1922): clay (< 4 µm), silt (4–63 µm), and sand (> 63 µm).

For chemical analyses, the samples were ground into < 20 µm powders using an agate mortar. The concentrations of trace metal elements were determined by ICP-MS using a Thermo X® – Series 2, following detailed analytical procedures proposed by (Pearce et al., 1997; Lee et al., 2003; Košler, 2007; Dolor et al., 2009). The analysis of organic matter (% total organic carbon) was carried out using Rock-Eval pyrolysis – version 6, with detailed analytical procedures described by (Lafargue et al., 1998; Sebag et al., 2005).

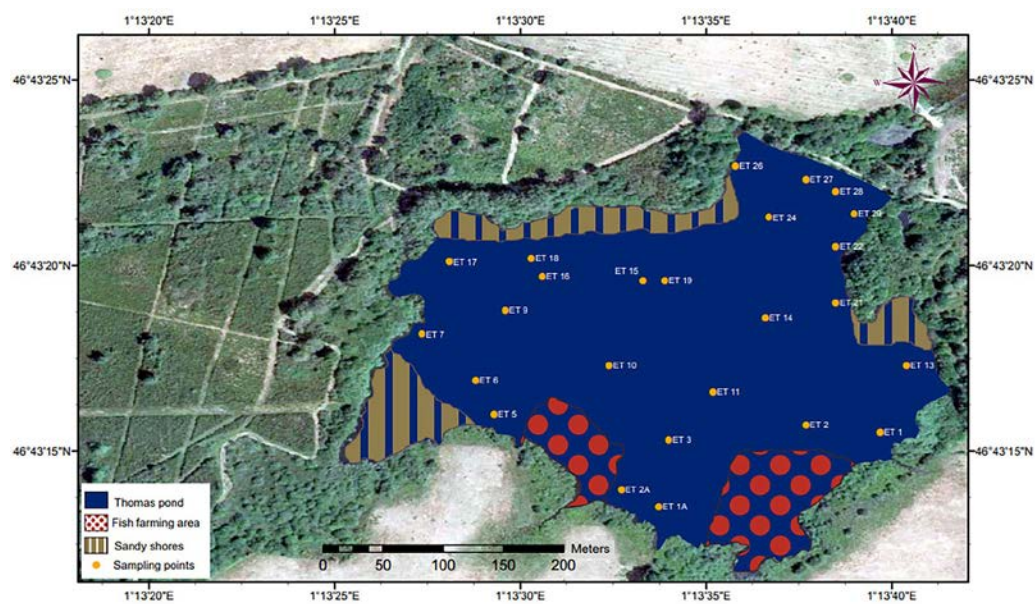


Figure 2. Map representing the sampling points of surface sediments, Pond Thomas

Table 1. Characteristics of Pond Thomas and its watershed

Characteristic	Value
Surface area of the pond (ha)	7.4
Perimeter of the pond (m)	1435.04
Average depth of the pond (m)	2,25
Average water level of the pond (m)	1.25* *Estimated over a period of 30 months of on-site measurements
Average volume of the pond (m ³)	225039.81
Surface area of the pond's watershed (ha)	110
Perimeter of the pond's watershed (m)	4700
Sediment input ratio (Ad/Ao)	14.9* *Indicates a low to medium sediment input
Last draining of the pond* *The pond is emptied periodically for cleaning or fishing purposes	8 years ago
Year of last fishing	2017

Analysis and data processing

The raw LA-ICP-MS data are processed using ICPMS Data Cal software, developed by Yong Sheng Liu (Liu et al., 2008). The spatial variability of the different analyzed elements is represented in iso-content maps using the interpolation functionalities of the ArcMap™ module of ArcGIS Desktop version 10.8 by Esri®. The interpolation method considered is the inverse distance weighting (IDW) method (Kravchenko and Bullock, 1999; Benazzouz, 2011).

Three factors have been selected to assess the risk associated with concentrations of trace metal elements, which may help to distinguish the respective contributions of potentially anthropogenic and natural sources present in the studied area. The concentrations of trace metal elements (TMEs) from the geochemical background (Table 2) were extracted from the literature (Darmendrail et al., 2000), where we opted for the reference values from the Châtre sector (Indre department). This choice is based on the local nature of these values, making them representative of the studied area.

Enrichment factor

Developed by Ackerman (Ackerman, 1980) and widely used (Bastami et al., 2015; Sutherland, 2000; Wang et al., 2020b), it minimizes the influence of grain size and mineralogical differences between samples. Its use involves choosing a normalizing metal element, usually aluminum or iron due to their natural abundance in the terrestrial environment (Rubio et al., 2000). For this study, iron was selected as the normalizing element due to the lack of available data for aluminum. The enrichment factor (EF) definition can be expressed by the following formula:

$$EF^i = (C_s^i / Fe_s) / (C_b^i / Fe_b) \quad (1)$$

where: e_s – represent the concentrations of the specific metal studied and iron in the samples, while e_b represent the values of the natural geochemical background of the studied metal and iron. To describe the enrichment status of trace metal elements, EF values are generally divided into 6 categories (Table 3) (Buat-Menard and Chesselet, 1979).

Index of geoaccumulation

The geo-accumulation index (I_{geo}) is a widely used index to quantitatively measure the level of metal pollution in aquatic sediments (Müller, 1969; Förstner et al., 1980). This index establishes a relation between the measured concentration of a trace metal element in the fine fraction of sediments and the background concentration of the same TME in the local geochemical environment. The calculation of I_{geo} is based on the following formula:

$$I_{geo} = \log_2 [C_s^i / (1.5 \times C_b^i)] \quad (2)$$

where: the constant 1.5 is used as a “background matrix correction

coefficient” to compensate for potential uncertainty in the background concentration induced by lithogenic effects and/or surface processes. The most commonly accepted classification for the index is: $I_{geo} \leq 0$: not polluted; $0 < I_{geo} < 1$: not polluted to moderately polluted; $1 < I_{geo} < 2$: moderately polluted; $2 < I_{geo} < 3$: moderately to severely polluted; $3 < I_{geo} < 4$: severely polluted; $4 < I_{geo} < 5$: severely to extremely polluted; and $I_{geo} > 5$: extremely polluted (He et al., 2019; Sutherland, 2000).

Table 2. Reference values of the natural geochemical background in the Châtre sector (Indre department) and associated toxic response factors for the studied trace metal elements

Elements	Fe ₂ O ₃	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Background values (mg/kg)*	3.46	52	25	20	78	12	0.4	41
Toxic response factor		2	5	5	1	10	30	5

Note: *BRGM standard, surface flood silt: high clay component assuming a stable basin.

Table 3. Relation between EF and contamination

EF	<2	2–5	5–20	20–40	>40
Grade of contamination	Unpolluted	Minor	Moderate	Severe	Very severely

Potential ecological risk index

The potential ecological risk index (RI) is a widely accepted statistical method for quantifying the superimposed effect of heavy metals on the environment (Hakanson, 1980). RI is designed to consider not only the enrichment or depletion of trace metal elements compared to the geochemical background but also the variations in toxicological levels among different TMEs, synergistic

effects of multiple elements, and the environmental tolerance limits (Fang et al., 2019). The calculation of RI follows this formula:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times (C_s^i / C_b^i) \quad (3)$$

where: the term refers to the potential ecological risk coefficient of an individual heavy metal element, and the term denotes its toxic response factor (Table 2). According to (Förstner et al., 1980; Hakanson, 1980), the following

terminologies are suggested for values and RI :

- $E_r^i < 40$, low ecological risk; $40 < E_r^i \leq 80$, moderate ecological risk; $80 < E_r^i \leq 160$, higher ecological risk; $160 < E_r^i \leq 320$, much higher ecological risk; and $E_r^i > 320$, severe ecological risk.
- $RI < 150$, low ecological risk; $150 < RI < 300$, moderate risk; $300 < RI < 600$, high risk; and $RI > 600$, significantly high risk.

Three statistical methods were used to complement the data interpretation tools for the sediments. Initially, descriptive statistics were employed to analyze parameters of central tendency and dispersion (mean, standard deviation, minimum, maximum), which characterized the behavior of each variable studied (Table 4). Subsequently, a Pearson correlation matrix was generated (Table 5) to gain a preliminary understanding of the phenomena within the system. The third statistical processing step involved principal component analysis (PCA) (Figure 6). PCA offers insights into possible contamination processes in the pond sediments or the source of certain trace metal elements (TMEs). These statistical calculations were conducted using XLSTAT 2015 software.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 4 provides a summary of the grain size, TOC, and concentration of trace metal elements in the surface sediments of Pond Thomas.

Grain size and total organic carbon

The grain size classification of sediments in the studied area is presented on the ternary diagram (Fig. 3). The content of sand, silt, and clay ranges from 0.4% to 93.8%, from 2% to 28.7%, and from 4.2% to 86.3%, with averages of 32.94%, 13.46%, and 53.59%, respectively.

The 25 surface sediments are predominantly clay with 53.59% and sand with 32.94% (it is very difficult to distinguish between sand deposits carried and deposited naturally in the pond and those used anthropogenically to consolidate the shores). This assessment is corroborated by the diagram in Figure 3 and the clay distribution map (Fig. 4a), which also highlight a notable difference in grain size composition between the peripheries (southeast, northeast, east) and

Table 4. Descriptive statistics of grain size, total organic carbon, and trace metal element concentration in surface sediments of Pond Thomas

Parameter	Sand	Silt	Clay	Cu	Cr	Zn	Ni	Pb	Cd	As	Fe ₂ O ₃	TOC
Unit	%				mg/ kg				%			
Min	0.40	2.00	4.20	17.56	90.32	82.20	11.27	111.36	0.34	56.20	3.50	0.32
Max	93.80	28.70	86.30	41.39	185.21	141.53	21.04	224.06	0.89	86.37	4.41	5.21
Mean	32.94	13.46	53.59	22	114.94	116.79	16.28	165.29	0.67	68.19	3.99	2.95
S.D.	28.67	6.48	24.83	4.70	22.16	12.91	1.95	30.72	0.14	10.07	0.23	1.32

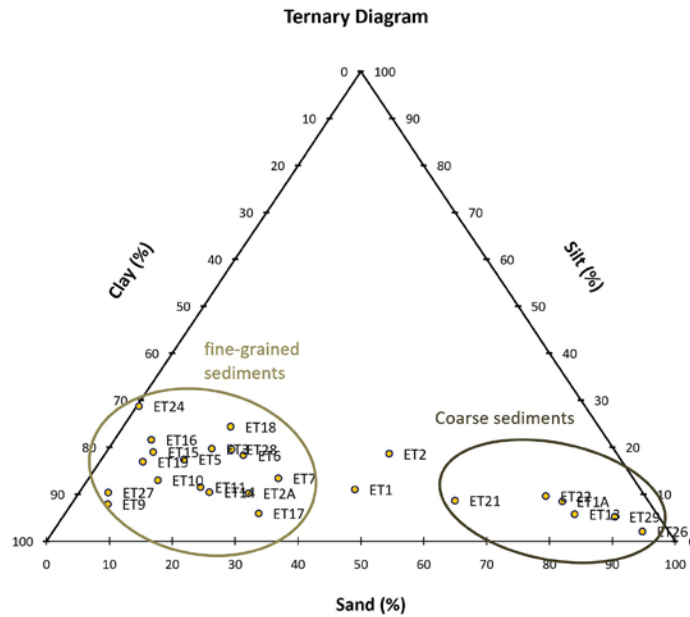


Figure 3. Ternary grain size diagram of surface sediments in pond Thomas

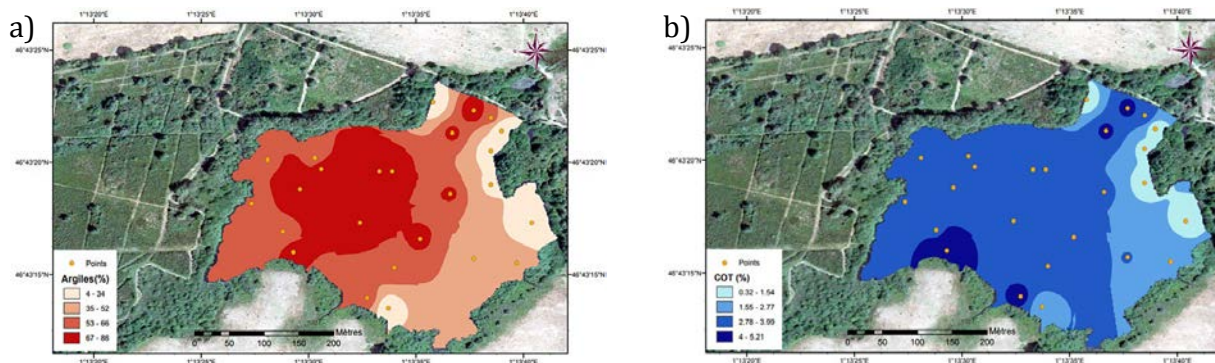


Figure 4. Distribution of clay percentage (a) and TOC concentration (b) in surface sediments of Pond Thomas

the other parts of the pond. Sediments in the center exhibit a finer composition, mainly clay. This distribution is likely influenced by drainage from the slopes through micro-affluents and the pond's morphology. The greater depth in the pond's center, coupled with the forest to the

west acting as a wind and waves barrier, creates a sheltered environment

conducive to the accumulation of fine sediments.

The TOC content ranges from 0.32% to 5.21%, averaging 2.95%. As depicted in Figure 4b, TOC distribution is relatively uniform throughout the pond, except for the East bank, which shows the lowest TOC levels. The spatial distribution of TOC mirrors that of clay, with elevated TOC and clay content on the southwest bank and

along the upstream-downstream axis of the pond (Fig. 4a and 4b). Consequently, TOC levels in coarser sediments are notably lower compared to finer sediments.

Concentrations of trace metal elements and their spatial variations

Figure 5 showcases notable zoning characteristics of trace metal element concentrations in the surface sediments of Pond Thomas. We observe: a concentrated distribution in the south and center, decreasing towards the shores for cadmium; an upstream-north gradient for chromium; an upstream-downstream gradient for nickel, arsenic, and zinc. Localized concentrations of lead and

copper are also present at certain sampling points. The comparison of trace metal element concentrations in these sediments with the reference values of the natural geochemical background of the “Châtre” sector (Table 2) allows us to shows that:

- Chromium exhibits a relatively homogeneous spatial distribution throughout the pond, with high concentrations reaching up to three times the local geochemical background value. These values are considered moderate natural anomalies, attributed to soil development in limestone clays (Baize, 2016).

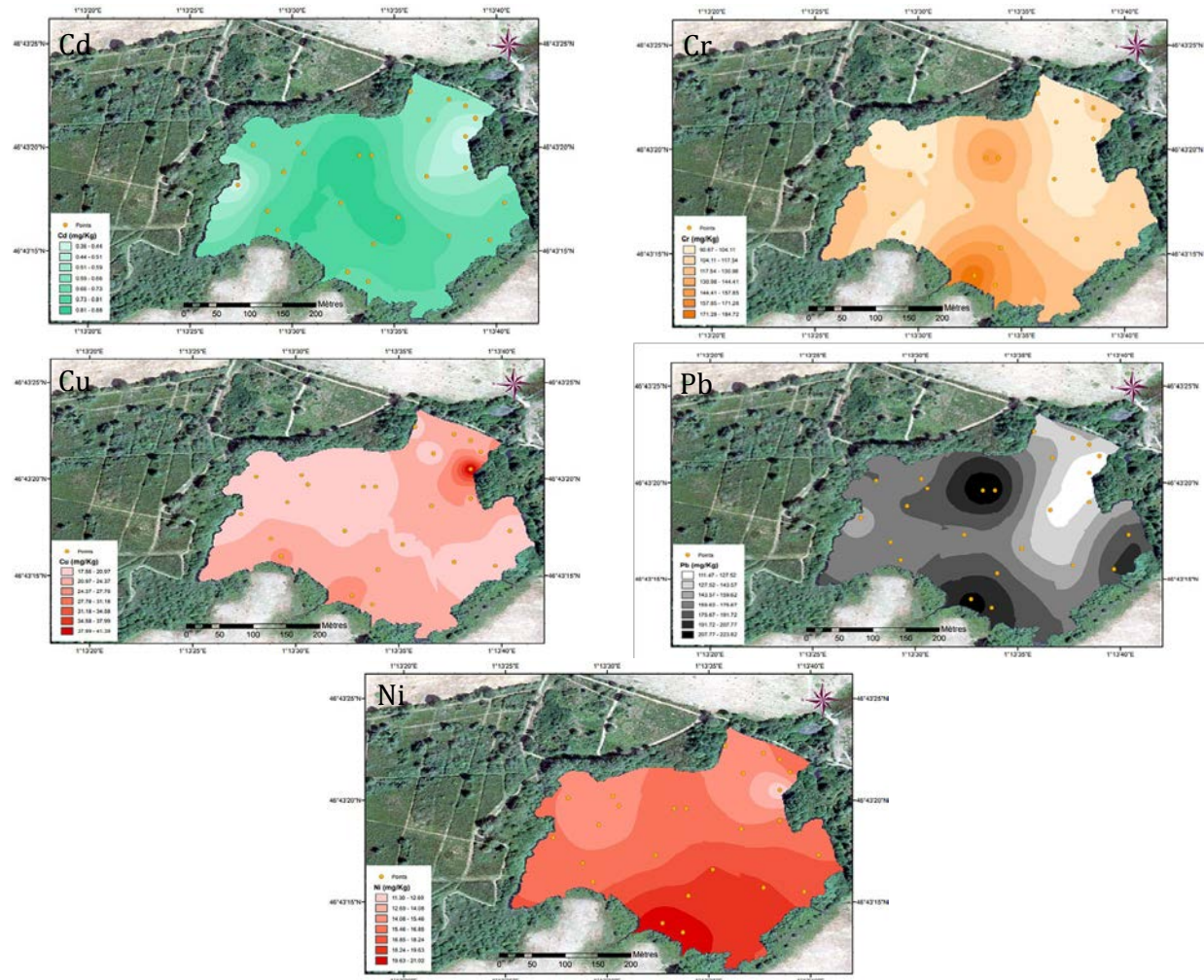


Figure 5. Spatial variations of trace metal element contents (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni) in surface sediments of Pond Thomas

- Nickel shows concentrations half as important as the geochemical background upstream, and can even be three times lower near tree vegetation. A similar spatial distribution to nickel is observed for arsenic and zinc, which show respective enrichments of seven and two times compared to the local geochemical background.
- In the center of the pond, cadmium concentrations exceed those of the shores (west and northeast), with values twice the local background; these concentrations are likely related to lithology and specific surfaces.
- Lead shows a heterogeneous spatial distribution, with very high concentrations (five times higher than the geochemical background value), especially in two areas of the pond. These concentrations are interpreted as significant natural anomalies, linked to “metallotectite” zones rich in minerals (lead, zinc, barite, pyrite) (Baize, 2016).
- The spatial distribution of copper is homogeneous throughout the pond, but with a notable difference between the northeast shore and the rest of the pond, where the concentration is twice the geochemical background.

The concentrations of trace metal elements vary spatially, creating concentration zones that could potentially constitute pollution hotspots. Two such zones can be distinguished:

- Northwest zone (vegetation cover): This can be explained by the presence of a biogeochemical cycle that occurs between soils and plants. Plants absorb trace metal elements through their roots and redistribute them in their various organs. These elements then return to the soil, either directly (root decomposition) or indirectly (enrichment of upper horizons through aerial parts decomposition), in more mobile and bioavailable forms. (Baize, 2016; Kabata-Pendias, 2011);
- South zone (upstream): A fishing pit accumulates fine sediments strongly, creating a potentially polluted area. This accumulation is likely due to the coprecipitation of trace metal elements with the fine grain size present in this zone. Additionally, the bioaccumulative capacity of fish contributes to this accumulation. When fish are exposed to high metal concentrations, they can stimulate the production of metallothionein (MT), which protects cells until the metals are expelled from tissues. MT typically forms complexes with cadmium, copper, and zinc (Saiki, 1995; Cosson, 1995).

Identification of potential sources

The elemental composition of aquatic sediments is primarily controlled by their sources and secondarily by transport and biological processes (Fang et al., 2019). To facilitate the distinction of TMEs sources in the surface sediments of Pond Thomas, Pearson correlation analysis (Table 5), which has been frequently used and proven highly effective (Baptista Neto et al., 2000; Sutherland, 2000; Fang et al., 2019; Xu et al., 2020), is employed in this study. The hierarchy of correlation coefficients (r) proposed by (Cohen, 1988) is adopted to quantitatively describe the accompanying relationship between TME concentrations, TOC, and grain size: $0.1 < r < 0.3$, weakly correlated; $0.3 < r < 0.5$, moderately correlated; and $0.5 < r < 1.0$, strongly correlated. The results show that:

The moderate to strong correlations among Cd, Pb, As, Cr, Zn, and Ni in the sediments of the study area imply that a majority of the sediments could originate from common sources.

Table 5. Pearson correlation matrix (*n*)

Variables	Sand	Silt	Clay	TOC	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Sand	1										
Silt	-0.665	1									
Clay	-0.981	0.506	1								
TOC	-0.897	0.644	0.867	1							
Cr	-0.051	0.003	0.058	0.175	1						
Ni	0.029	-0.052	-0.020	0.158	0.694	1					
Cu	0.293	-0.190	-0.288	-0.172	0.059	-0.279	1				
Zn	0.015	-0.056	-0.003	0.198	0.445	0.854	-0.398	1			
As	-0.081	0.057	0.079	0.252	0.222	0.627	-0.169	0.728	1		
Cd	-0.470	0.319	0.459	0.490	0.341	0.469	-0.439	0.477	0.566	1	
Pb	-0.288	0.153	0.292	0.340	0.697	0.534	-0.387	0.551	0.315	0.708	1

- TOC shows strong correlations with clays and silts, but it also exhibits a strong negative correlation with the sandy fraction, which is explained by a higher adsorption degree for the fine fraction: high specific surface area. Cd and Pb are moderately correlated with TOC. This indicates that Cd and Pb accumulations are influenced by organic matter deposition (Amara et al., 2016; Steinnes, 2013; Madejón, 2013; Alloway, 2013).
- Copper is weakly to moderately negatively correlated with all elements except with sands, where it is weakly positively correlated. This suggests an anthropogenic source (possibly sands used for bank consolidation). As, Cr, Ni, and Zn show no correlation with grain size. This result suggests that these elements are not absorbed by sediments during transport but are intrinsic components of the sediments.
- Conversely, other TMEs show weak to moderately negative correlations with grain size, corroborating the adsorption effects of fine grained sediments on heavy metals. It has been verified that the mobility, variability, and bioavailability of trace metal elements are greatly reduced when they are complexed by organic matter (Schneider, 2016).

Multivariate analysis (PCA) illustrated in Figure 6 indicates that 46.28% of the system's variance is explained by component F1, 18.98% by Component F2, The first group, showing a negative contribution on axes F1 and F2, appears to be characterized by a clay-silt composition and the presence of organic matter in the form of clay-silt humic complexes. The clays, silts, and TOC in this group are likely of internal natural origin. In contrast, the

and 9.35% by Component F3. The remaining components were not considered for discussion.

second group, with a positive contribution on axis F1, seems to correspond to sandy sediments. The presence of sands, silica dioxide (SiO₂), and copper in this group suggests a potentially anthropogenic but internal source within the watershed. This source could be related to development

activities and pond management (including sand addition) as well as agriculture practiced to the east of the pond, where copper is used to combat crop fungal diseases (The use of copper in agriculture, 2020). The third group, showing a negative contribution on axis F1 and positive on axis F2, appears characteristic of sandy sediments composed of trace elements in inclusion. Thus, Ni, Zn, As, and Cr share a common

internal origin. The fourth group, with a negative contribution on axis F1, seems to represent a terrigenous system associated with erosion, corresponding to an internal origin within the watershed, where lead and cadmium are also associated.

Axis F3 confirms the uniqueness of Cu and clearly shows that this element has a different origin from other trace metal elements.

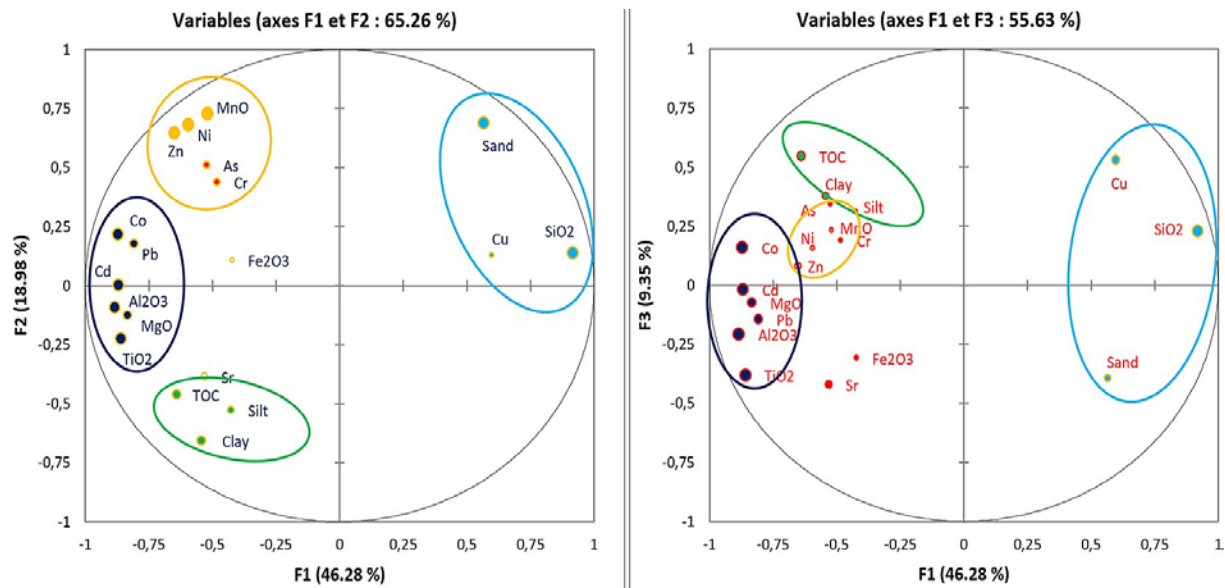


Figure 6. Representation of principal component analysis for surface sediment data in Pond Thomas

Evaluation of pollution levels

To clarify the degrees of enrichment/depletion of trace metal elements in sediment samples and to better understand the current state of the environment, the enrichment factor, geoaccumulation index (I_{geo}), and ecological RI were calculated using Formulas 1, 2, and 3.

As shown in Figure 7, EF values range from 3.94 to 6.35 for As, 0.84 to 1.84 for Cd, 2.43 to 4.59 for Pb, 0.69 to 2.04 for Cu, 0.44 to 0.74 for Ni, 1.45 to 3.14 for Cr, and between 1.04 and 1.65 for Zn. In terms of average values, they are ranked in descending order: As (4.93) > Pb (3.49) > Cr (1.92) > Cd (1.44) > Zn (1.03) > Cu (0.96) > Ni (0.56). EF values are < 2 for Cd, Zn, Cu, and Ni at all sampling points. This implies that there is no contamination or enrichment of these TMEs in the pond. For Cr, no contamination is present except at certain points where the threshold is > 2 (6 sampling points, corresponding to 24% of the total points).

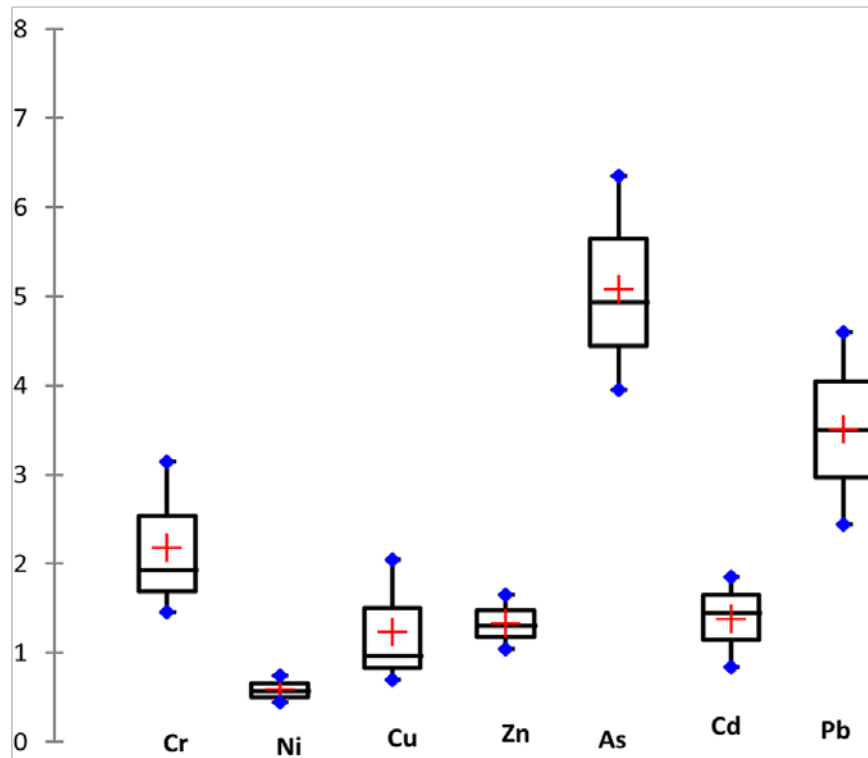


Figure 7. Enrichment factors of TMEs in surface sediments of pond Thomas, Brenne

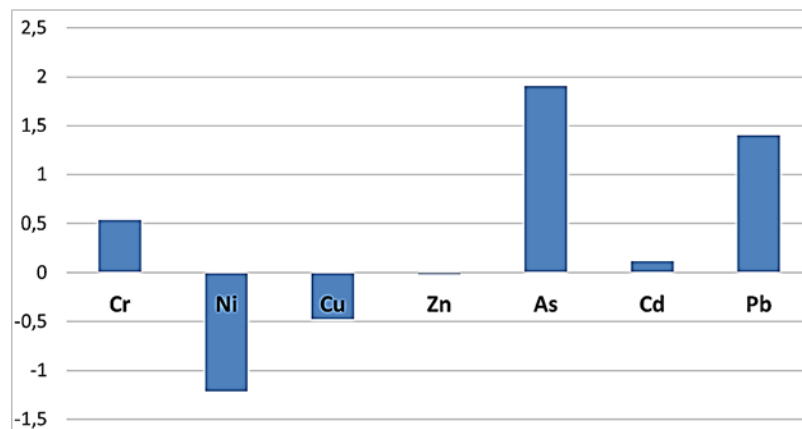


Figure 8. Index of geoaccumulation of TMEs in surface sediments of pond Thomas, Brenne

All samples were slightly ($2 < EF < 5$) enriched in Pb. In comparison, enrichment in As reached a degree of minor contamination ($2 < EF < 5$) to weakly moderate ($5 < EF < 20$) at certain sampling points (the entire southern part of the pond), making it the most enriched TME in the study area.

Similar to EF, the Geo Accumulation Index can also be used to estimate the degree of metal pollution. As shown in Figure 8, the calculated I_{geo} values in sediments ranged from 0.21 to 1.24 for Cr, -1.73 to -0.83 for Ni, -0.77 to 0.46 for Cu, -0.50 to 0.27 for Zn, 1.64 to 2.26 for As, -0.80 to 0.57 for Cd, and 0.85 to 1.86 for Pb.

The average I_{geo} values are in the order of As (1.90) > Pb (1.40) > Cr (0.53) > Cd (0.11) > Zn (-0.01) > Cu (-0.47) > Ni (-1.21), which resembles the sequence of average EF values. According to the pollution classification system based on I_{geo} , all surface sediment samples from Pond Thomas are not polluted by Ni and Cu. The majority of sediments are non-polluted to moderately polluted ($0 < I_{geo} < 1$) by Zn, Cr, and Cd. However, the sediments at the site are moderately contaminated by As and Pb, with moderate to severe pollution ($2 < I_{geo} < 3$) at certain points (southern part of the pond), where the maximum I_{geo} value is 2.26. The potential ecological risk coefficient values for each trace metal element range from 3.47 to 7.12 for Cr, 2.25 to 4.20 for Ni, 4.39 to 10.34 for Cu, 1.05 to 1.81 for Zn, 46.83 to 71.97 for As, 25.73 to 67.13 for Cd, and 13.58 to 27.32 for Pb. The potential risk of each trace metal element is ranked as As > Cd > Pb > Cu > Cr > Ni > Zn (in descending order). The values are < 40, except for As and Cd, which represents a low ecological risk for the pond. RI values range from 103.79 to 168.85 (average of 141.85), with RI < 150 in 12 sampling points (~48%) and 150 < RI < 300 in 13 points (~52%), indicating that most of the study area faces a low to moderately low ecological threat regarding trace metal pollution.

CONCLUSIONS

In this article, we present a qualitative and quantitative study on the current state of surface sediments in Pond Thomas and its potential contamination by trace metal elements.

The geochemical and statistical analysis allows us to draw the following conclusions:

- TMEs in the study area primarily originate from natural sources: terrigenous (runoff) and mineralogical (inclusion); except for copper, which likely comes from a local anthropogenic source related to watershed development activities and agriculture.
- The concentrations of TMEs relative to geochemical backgrounds reveal significant enrichments, ranging from two to seven times the values of the local geochemical background for chromium, copper, lead, cadmium, zinc, and arsenic.
- This study has provided a reliable initial diagnosis of metal contamination in Pond Thomas. The results also revealed the existence of a diffuse source of sediment enrichment, with an enrichment order of TMEs in surface sediments as follows: As > Pb > Cr > Cd > Zn > Cu > Ni.

The majority of the study area faces a low to moderately low threat due to trace metal pollution, with arsenic and cadmium identified as the main pollutants. In the future, it will be essential to closely monitor these two elements as they may pose risks to ecology and the environment.

Acknowledgments

This research was supported by “Dynétangs” project. The authors are grateful to the Institute of Earth Sciences of Orléans (ISTO) for providing analytical support, which enabled the acquisition of experimental data. The Brenne Regional Natural Park is also acknowledged for its support during the realization of the project.

REFERENCES

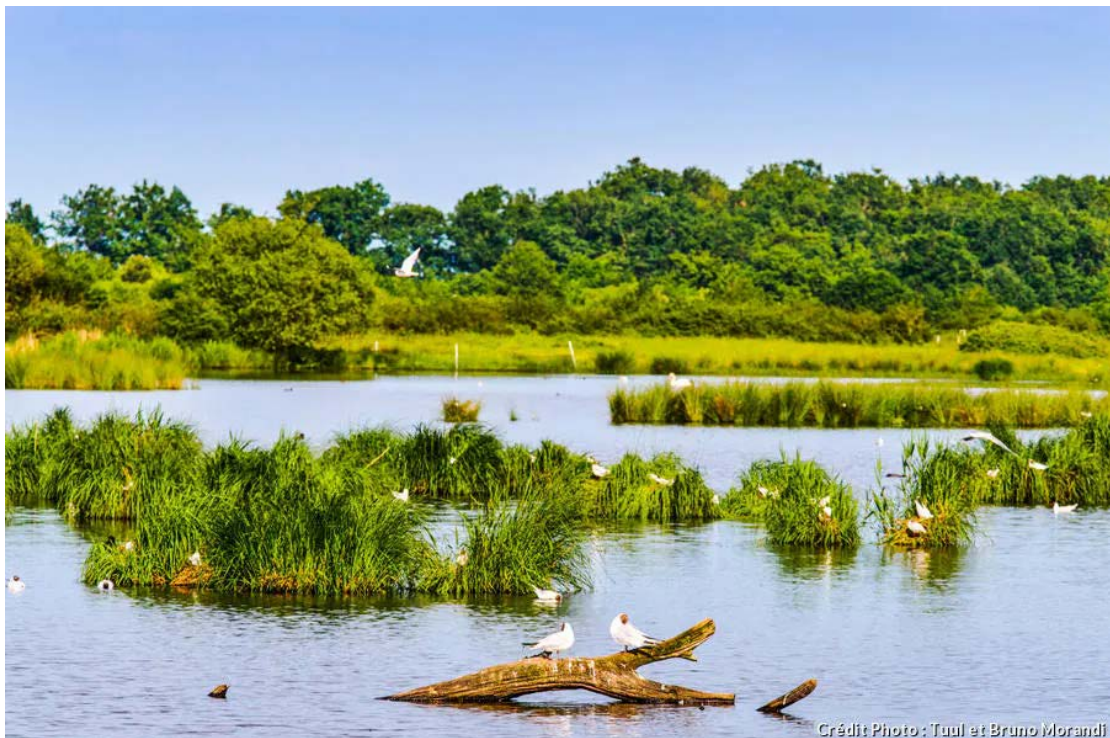
- Ackerman F. 1980. A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments, *Environ. Tech. Letters*, 1, 518– 257. <https://doi.org/10.1080/09593338009384008>
- Alloway B.J. (Ed.) 2013. Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soil and their bioavailability. *Environmental Pollution* 22, pp. 613. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-007-4470-7>
- Amara A., Bisson M., Hulot C., Marescaux N. 2016. Lead and its inorganic derivatives, INERIS – DRC09-103112-08910C, 4.1 version (in French).
- Arnaud F., Revel-Rolland M., Bosch D., Winiarski T., Desmet M., Tribouvillard N., Givélet N. 2004. A 300 – year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records. *Journal of Environmental Monitoring* 6, 448–456. <https://doi.org/10.1039/B314947A>
- Azaroual A., Beltrando G., Touchart L. 2014. Relationships between water bodies (lakes and ponds) and local climates: example of the Brenne ponds (Indre - France). 27th International Climatology Association Conference 2–5 July 2014, Dijon, France (in French).
- Baptista Neto J.A., Smith B.J., McAllister J.J. 2000. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Environmental Pollution*, 109(1), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00233-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00233-X)
- Bartout P., Touchart L. 2013. Inventory of French water bodies: a tool for better surface water management, *Annals of Geography*, 691(3), 266–289 (In French). <https://doi.org/10.3917/ag.691.0266>
- Bastami K., Neyestani M., Shemirani F., Soltani F., Akbari A. 2015. Heavy metal pollution assessment in relation to sediment properties in the coastal sediments of the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 92, 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.035>
- Bebars Mi., Lasserre G., Hoai Tl. 1997. Analysis of marine and lagoon fisheries sensors in Egypt in relation to the construction of the Aswan High Dam. *Oceanologica Acta*, 20(2), 421–436 (In French). <https://archimer.ifremer.fr/doc/00093/20406/>
- Baize D. 2016. Information on trace elements in French soils. INRA Val-de-Loire, Orléans. Available (In French) on: <https://www.denis-baize.fr/etm/index.html> (consulted on 20/12/2023)
- Benazzouz M.S. 2011. Comparative study between geostatistics and deterministic methods for mapping soil types. Master's thesis, Department of Geography, Faculty of Arts, University of Ottawa. 91 (In French).
- Benoist P., Champetier C.F. 2015. Ponds and reservoirs are still heating up rivers and seriously damaging the environment. Observatory for Ecological Continuity and Water Uses (In French). <https://continuite-ecologique.fr/>
- Boutron C., Echevin M., Lorius C. 1972. Chemistry of polar snows. Estimation of rates of deposition in Antarctica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(9), 1029–1041. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90019-1)
- Buat-Menard P., Chesselet R. 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, 42, 399–411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)
- Cohen J. 1988. Statistical power analysis for the behavioral sciences. *Technometrics*, 31(334), 499–500. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-179060-8.50012-8>
- Cosson R.P. 1995. Bioaccumulation of mineral elements in the vestimentiferan Hydrothermalism Minerals Accumulation Detoxification Organisms Riftia pachyptila (Jones): Hydrothermalism Minerals Accumulation Detoxification knowledge assessment. *Oceanologica acta*, 19(2) (In French).
- Dallas H. 2008. Water temperature and riverine ecosystems: An overview of knowledge and approaches for assessing biotic responses, with special reference to South Africa. *Water SA*, 34(3), 393–404. <https://doi.org/10.4314/wsa.v34i3.180634>
- Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I., Wavrer P. 2000. natural geochemical background: state of knowledge on a national scale, study carried

- out as part of BRGM's public service activities, 99-F-269 (In French).
<https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-50158-FR.pdf>
19. Dolor M.K., Helz G.R., McDonough W.F. 2009. Sediment profiles of less commonly determined elements measured by Laser Ablation ICPMS. *Mar Pollut Bull*, 59(4–7), 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.03.027>
20. Downing J.A., Prairie Y.T., Cole J.J., Duarte C.M., Tranvik L.J., Striegl R.G., McDowell W.H., Kortelainen P., Caraco N.F., Melack J.M., Middelburg J.J. 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments, *Limnology and Oceanography*, 51, 2388–2397. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2388>
21. Fang X., Peng B., Wang X., Zhou D., Wang Q., Qin Z., Tan C. 2019. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan province, China. *Science of the Total Environment*, 689, 557–570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.330>
22. Förstner U., Wittmann G.T.W. 2012. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer- Science & Business Media (2nd ed.), 488.
23. Förstner, U., Solomons W. 1980. Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities, *Environ. Tech. Letters*, 1, 494–505. <https://doi.org/10.1080/09593338009384006>
24. Geoportail. Available (In French) on: <https://www.geoportail.gouv.fr/carte> (consulted on 17/02/2024))
25. Global climatology in Châteauroux - Déols. Info climat (in French) <https://www.infoclimat.fr/climatologie/globale/chateauroux-deols/07354.html> (consulted on 20/02/2024)
26. Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
27. Haouchine A., Zoccatelli R., Motelica-Heino M., Nedjai R., Defarge C., Jozja N., Guirimand-Dufour A. 2019. Influence of chemical parameters on geochemical dynamics in the water column (case study: Brenne ponds). Goldschmidt, International Conference on Geochemistry, Barcelona 2019.
28. Kabata-Pendias A. 2011. *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, 505.
29. Košler J. 2007. Laser ablation ICP-MS, a new dating tool in earth science. *Proceedings of the geologists' association*, 115(1), 19–24. [https://doi.org/10.1016/S0016-7878\(07\)80043-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7878(07)80043-5)
30. Kravchenko A. and Bullock D.G. 1999. A comparative study of interpolation methods for mapping soil properties. *Agronomy Journal*, 91(4), 393–400. <https://doi.org/10.2134/agronj1999.00021962009100030007x>
31. Lafargue E., Marquis F., Pillot D. 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 53, 421–437. <https://doi.org/10.2516/ogst:1998036>
32. Lee Y.L., Chang C.C., Jiang S.J. 2003. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements in soil. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, 58(3), 523–530. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00007-7)
33. Lewis W.M. Jr. 1983. A revised classification of lakes based on mixing. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40, 1779–1787. <https://doi.org/10.1139/f83-207>
34. Liu Y., Hu Z., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C., Chen H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2), 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.004>
35. Madejón P. 2013. Barium. In: Alloway, B. (Ed.) *Heavy Metals in Soils*. Environmental Pollution, 22. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_19.
36. Meybeck M. 1995. Lakes and lake basins, in Pourriot R., Meybeck M., Dir., *Général Limnology*. Paris, Masson, 956, 6–59 (In French).
37. Moussa A.M.A. 2018. Assessment of Sediment Deposition in Aswan High Dam Reservoir During 50 Years (1964–2014). In: Negm, A., Abdel-Fattah, S. (Eds) *Grand Ethiopian renaissance Dam Versus Aswan High Dam. The Handbook of Environmental Chemistry*, 79. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/698_2018_283

38. Müller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *Geo journal*, 2, 108–118.
39. Nedjai R. 2019. What do the vases say? *Espaces naturels*. No. 67. <http://www.espaces-naturels.info/que-disent-vases> (consulted on 04/03/2024)
40. Oertli B., Frossard P.A. 2013. Ponds and puddles. Ecology, management, development and enhancement. Presses Polytechniques Universitaires et Romandes (PPUR) ISBN: 978-2-88074-963-7 (In French).
41. Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Goston M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.*, 21(1), 115–144. [10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00538.x)
42. Pena G, Picot B. 1991. Trace metals in the sediments of a Mediterranean lagoon: the Pond Thau. *Oceanologica Acta*, 14(5), 459–472 (In French). <https://archimer.ifremer.fr/doc/00101/21270/>
43. Rasplus L., Lorenz J., Lorenz C., Macaire J.J. 1989. Explanatory note for the Saint-Gaultier a 1150000 sheet. BRGM Edition, Orléans, France.
44. Rubio B., Nombela M.A., Vilas F.M. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Metal Poll. Bulletin*, 40(11), 968–969. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00039-4)
45. Saiki M.K., Castleberry D.T., May T.W., Martin B.A., Bullard F.N. 1995. Copper, cadmium, and zinc concentrations in aquatic food chains from the upper sacramento river (california) and selected tributaries. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, 484–491. <https://doi.org/10.1007/BF00208378>
46. Schneider A.R. 2016. Behavior and potential mobility of trace elements in contaminated soils surrounding a secondary lead smelter: experimental and modelling approaches. Doctoral Thesis. Earth Sciences. URCA – GEGENAA (in French). (NNT: 2016REIMS043).
47. Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. 2005. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': Bulk characterization and quantification of degradation: Programmed pyrolysis of soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 57, 344–355. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00745.x>
48. Shotyk W. 1996. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environmental reviews*, 4(2), 149–183. <https://doi.org/10.1139/a96-010>
49. Steinnes, E. 2013. Lead. In: Heavy Metals in Soils. Springer, Alloway (Ed.), *Environmental Pollution*, 22, 395–409.
50. Sutherland, R.A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu. Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
51. Wang X., Fu R., Li H., Zhang Y., Lu M., Xiao K., Zhang X., Zheng C., Xiong Y. 2020b. Heavy metal contamination in surface sediments: A comprehensive, largescale evaluation for the Bohai Sea. China. *Environmental Pollution*, 260(113986), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113986>
52. Weiss D., Shotyk W., Rieley J., Page S., Gloor M., Reese S., Martinez-Cortizas A. 2002. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), 2307–2323. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00834-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00834-7)
53. The use of copper in agriculture (2020). Ministry of Agriculture and Food Sovereignty (in French). <https://agriculture.gouv.fr/questions-reponses-lutilisation-du-cuivre-en-agriculture> (24/04/2024)
54. Topographic-map.com. Available (In French) on: <https://fr-fr.topographic-map.com/> (consulted on 15/01/2024)
55. Wentworth C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30, 377–392. <https://doi.org/10.1086/622910>
56. Xu M., Wang R., Yang X., Yang H. 2020. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metal pollution in surface sediments from shallow lakes in East China. *Journal of Geochemical Exploration*, 213(106490), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106490>

CHAPITRE VI

MODELISATION PREDICTIVE PAR I.A. (EXTREME LEARNING MACHINE) DE LA QUALITE DE L'EAU DANS LES ETANGS DE LA BRENNE



I. INTRODUCTION

À la lumière des enseignements issus des chapitres précédents, qui s'appuyaient sur des approches analytiques et expérimentales centrées sur l'étude conjointe des nutriments, des métaux et de la matière organique dissoute, il apparaît que les étangs de la Brenne se caractérisent par des interactions complexes, tant au sein de la colonne d'eau qu'à l'interface eau-sédiment. Ces dynamiques, souvent non linéaires et multifactorielles, soulignent les limites des méthodes traditionnelles pour anticiper avec précision la qualité de l'eau et justifient le recours à des approches innovantes.

Dans ce contexte, la modélisation apparaît comme un outil essentiel : elle permet de simplifier la complexité du système tout en conservant ses propriétés clés, de prédire des scénarios, de tester des hypothèses et de fournir des bases fiables pour l'aide à la décision. En combinant analyse conceptuelle et application opérationnelle, cette approche offre un levier central pour la gestion des ressources en eau, particulièrement exposées aux pressions anthropiques et climatiques croissantes. (Biazar et al., 2025 ; Otamendi et al., 2024).

Les écosystèmes aquatiques continentaux tels que lacs, étangs et autres réservoirs illustrent bien ces enjeux complexes. Leur qualité est soumise à une variabilité spatio-temporelle élevée, résultant de l'interaction complexe entre apports nutritifs, forçages climatiques et usages anthropiques. Dans ce cadre, les approches de modélisation doivent non seulement restituer cette complexité écologique, mais aussi fournir des outils fiables et opérationnels pour le suivi et la gestion des ressources en eau. Les méthodes dites « data-driven », qui exploitent les données pour identifier automatiquement les relations implicites entre variables, répondent particulièrement à cet objectif en offrant une capacité prédictive accrue pour des paramètres clés de la qualité de l'eau. (Zou et al., 2025 ; Xia et al., 2025 ; He et al., 2024 ; Yan al., 2024)

Les récentes avancées en intelligence artificielle ont considérablement élargi le champ des applications de la modélisation environnementale. Des techniques telles que Les réseaux de neurones artificiels, les systèmes flous, les machines à vecteurs de support ou, plus récemment, les Extreme Learning Machine (ELM), se présentent comme des alternatives performantes aux modèles traditionnels. Ces méthodes se distinguent par leur rapidité de calcul, leur faible coût computationnel et leur efficacité prédictive, ce qui les rend particulièrement adaptées au suivi en temps réel et à la prévision des paramètres de qualité d'eau.

Dans ce chapitre, nous nous proposons alors de prolonger l'analyse en recourant à une approche intégrée de modélisation et de prédiction de la qualité des eaux afin de traduire ces constats en outils opérationnels de gestion et de prospective. Nous avons choisi de mobiliser spécifiquement l'approche ELM pour modéliser et anticiper la dynamique de la demande en oxygène biochimique (DBO₅) et chimique (DCO) ainsi que la chlorophylle-a dans les étangs de la Brenne.

Le chapitre s'organise en deux volets complémentaires :

(i) Un article (under review) soumis au journal : **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration** et intitulé : ***"Prediction of BOD₅, COD and chlorophyll-a concentrations in ponds using Extreme Learning Machines approach. Case study of three ponds (Brenne), France."***

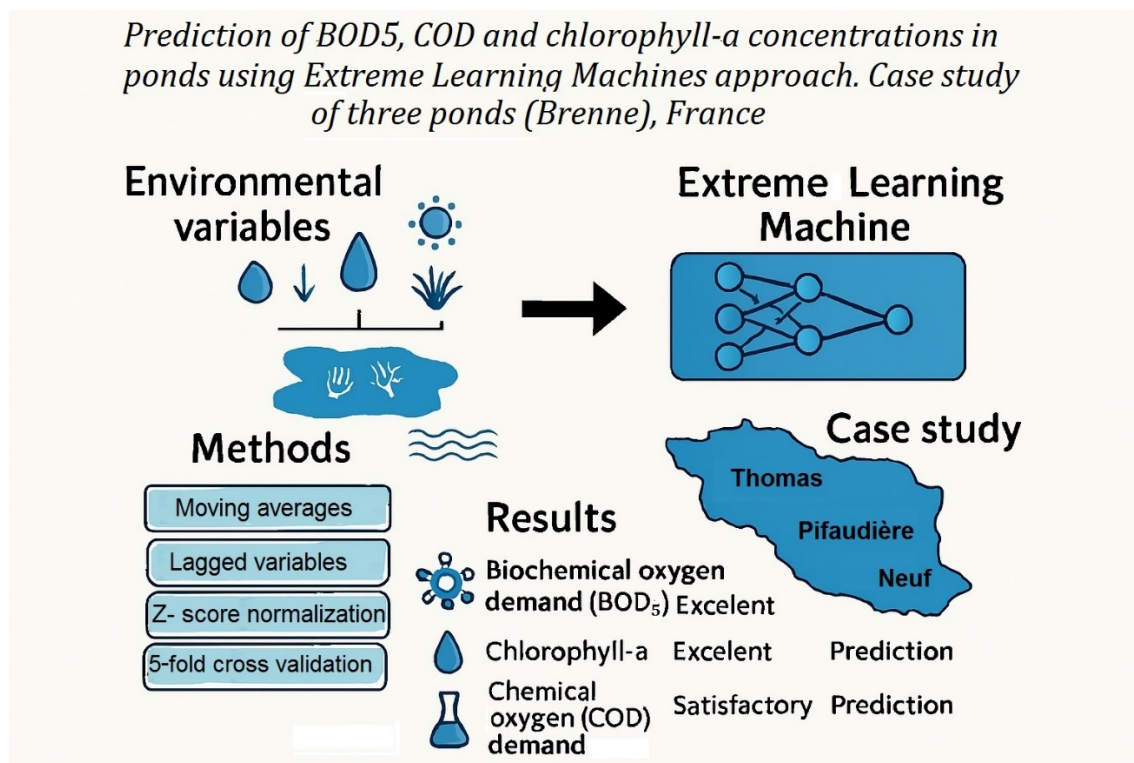
(ii) une analyse comparative et une interprétation écologique des dynamiques modélisées, permettant d'évaluer le degré de qualité et l'état trophique des étangs de la Brenne.

II. RESUME DE L'ARTICLE

La prévision des paramètres de qualité de l'eau dans les écosystèmes aquatiques demeure un défi majeur en raison des interactions complexes et souvent non linéaire entre variables environnementales. Cette étude se concentre sur l'évaluation des indicateurs clés de la qualité des eaux (la demande biochimique en oxygène (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO) et la chlorophylle-a (Chl-a)) dans trois étangs : Thomas, Pifaudière et Neuf. L'objectif principal est de déterminer dans quelle mesure ces paramètres peuvent être anticipés à partir des données existantes, afin de fournir des informations exploitables pour le suivi et la gestion des écosystèmes aquatiques.

Les résultats indiquent que la DBO_5 peut être prédite avec une grande précision, la Chl-a avec des performances satisfaisantes, tandis que la DCO reste plus difficile à anticiper, soulignant la complexité des processus chimiques impliqués. L'intégration de traitements statistiques tels que les moyennes mobiles, les variables décalées et la normalisation, ainsi que l'utilisation de méthodes de validation rigoureuses, a permis de renforcer la fiabilité des prévisions. Dans l'ensemble, cette approche montre qu'il est possible de fournir des outils d'aide à la décision basés sur les données, capables de soutenir les gestionnaires de l'eau dans la mise en place de stratégies proactives pour le suivi et la préservation des étangs face aux pressions environnementales.

III. GRAPHICAL ABSTRACT



IV. ARTICLE SOUMIS (EN RÉVISION)

Prediction of BOD₅, COD and chlorophyll-a concentrations in ponds using Extreme Learning Machines approach. Case study of three ponds (Brenne), France

Amina Haouchine¹, Mohammed Rais^{2,3}, Abdelmadjid Boufekane⁴, Mikael Motelica-Heino⁵, Rachid Nedjai¹

¹ Center for Studies on Territorial Development and the Environment (CEDETE), EA 1210 Laboratory, Training and research unit (UFR), Letters, Languages, Human and Social Sciences (LLSH), University of Orleans, 10 Tours Street, 45065, Orleans, France

² Department of Hydraulics, Institute of Sciences and Technology, University Center of Maghnia, 13300, Tlemcen, Algeria

³ Laboratory No. 25, Promotion of Water, Mining, and Soil Resources: Environmental Legislation and Technological Choices, Abou Bakr Belkaid University, 13000, Tlemcen, Algeria.

⁴ Geo-Environment Laboratory, Department of Geology, Faculty of Earth Sciences and Country Planning, University of Sciences and Technology Houari Boumediene (USTHB), Bab Ezzouar, 16111, Algiers, Algeria

⁵ National Center for Scientific Research (CNRS), Orleans Earth Sciences Institute (ISTO), 1A Rue de la Ferrollerie, Geosciences Campus, 45100, Orleans, France

Abstract

Predicting water quality parameters in aquatic ecosystems remains a critical challenge due to the complex, often non-linear interactions between environmental variables. This study explores the application of Extreme Learning Machines (ELM), a fast and efficient data-driven modeling approach, to forecast three key indicators of water quality: biochemical oxygen demand (BOD₅), chemical oxygen demand (COD), and chlorophyll-a (Chl-a). The case study focuses on three ponds Thomas, Pifaudière, and Neuf, located in the Naturel Regional Parc in Brenne (France).

The results demonstrate that the ELM model provides excellent predictive accuracy for BOD₅, satisfactory results for Chl-a, and moderate performance for COD, suggesting the need for model refinement in the latter case. Techniques such as moving averages, lagged variables, z-score normalization, and 5-fold cross-validation contributed to the robustness of the model. These findings highlight the potential of ELM as a rapid and automatable decision-support tool for water resource managers, enabling proactive strategies to monitor and preserve aquatic ecosystems vulnerable to environmental changes.

Keywords:

Extreme Learning Machine, water quality modeling, ponds, environmental monitoring, artificial intelligence.

1. Introduction

Modeling aquatic systems is one of the major challenges in water quality management and environmental engineering, due to the inherent complexity of interactions between environmental variables. These variables often present non-linear or implicit relationships, which escape conventional physical principles and are difficult to formalize with conventional mathematical equations (Jung, 2009). Moreover, continuous field measurements are both expensive and time-limited, reinforcing the need to develop reliable, rapid and automatable prediction methods. In this context, data-driven models, particularly those based on artificial intelligence, offer promising alternatives. Their ability to extract complex relationships directly from empirical data makes them powerful tools for representing and predicting the dynamic behavior of water quality.

Among the various water quality indicators, biochemical oxygen demand (BOD₅), chemical oxygen demand (COD), and chlorophyll-a (Chl-a) are widely recognized as key parameters for assessing the trophic state and ecological integrity of aquatic systems (Dennis, 2005; Kaneko et al., 2014). BOD₅ quantifies the biodegradable organic matter and reflects the oxygen demand of microbial activity; COD measures the total oxidizable organic load, including both biodegradable and refractory compounds; while Chl-a is a proxy for phytoplankton biomass and a direct marker of eutrophication (Lee et al., 2016; He et al., 2023)

These three parameters are not only relevant from an ecological standpoint, but also hold significant regulatory importance. They are explicitly mandated by the European Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC), and integrated into national monitoring programs across member states (OJ of European Union, 2006; Légifrance, 2023; European Parliament, 2025). In France, where over 500,000 standing water bodies such as ponds, lakes, and reservoirs are recorded (OFB, 2022), the surveillance of these parameters is crucial for detecting organic pollution, anticipating harmful algal blooms, and implementing early warning systems for adaptive ecosystem management.

The strategic monitoring of BOD₅, COD and Chl-a thus contributes not only to diagnosing current water quality, but also to anticipating potential ecological imbalances. It allows managers to better target pollution sources, optimize interventions, and mitigate eutrophication risks, particularly in a context marked by climate change and increasing anthropogenic pressures.

Many studies have demonstrated the effectiveness of AI-based methods for predicting such parameters. Techniques like artificial neural networks (ANNs) (Csábrági et al., 2016; Keshtegar et al., 2017; Heddami, 2017), fuzzy inference systems (Angulo et al., 2012; Emamgholizadeh et al., 2014) and support vector machines (SVM) (Noori et al., 2015; Ji et al., 2017), have shown strong predictive capacity in modeling water quality and eutrophication processes. Among these approaches, Extreme Learning Machines (ELM) (Huang et al., 2004), appear as particularly efficient method due to their fast-learning speed and robust generalization capabilities.

Several applications have highlighted the relevance of AI techniques, including ELMs, in forecasting BOD₅, COD and Chl-a concentrations in both natural water bodies (Dogan et al., 2009; Singh et al., 2009; Šiljić et al., 2015; Šiljić Tomić et al., 2016; Heddami, 2016; Raheli et

al., 2017; Soyupak and Chen, 2004; Jung and Price, 2005; Recknagel et al., 2002), as well as in water treatment systems (Dogan et al., 2008; Ozkan et al., 2009; Heddami et al., 2016; Chen and Lo, 2010; Çimen Mesutoğlu and Gök, 2024).

The aim of the present work is to evaluate the performance of the Extreme Learning Machines (ELM) model in predicting BOD₅, COD and Chl-a concentrations. The focus of the case study is on ponds located in the Brenne Naturel Regional Parc in France, an ecologically significant yet under-explored area in terms of AI modeling. In addition, this study offers an overview of the potential for integrating this approach into operational water quality management, as a decision-support tool for managers, enabling more proactive and informed strategies to prevent the degradation of vulnerable aquatic ecosystems.

2. Material and Methods

2.1. Presentation of the study area

The three ponds Thomas, Pifaudière and Neuf studied are located in the Brenne wetlands in the department of Indre, France (Figure 1). This area is characterised by a vast network of around 3,000 artificial ponds covering a total water surface area of 80 to 100 km², most of which have been used for fish farming since the Middle Ages.

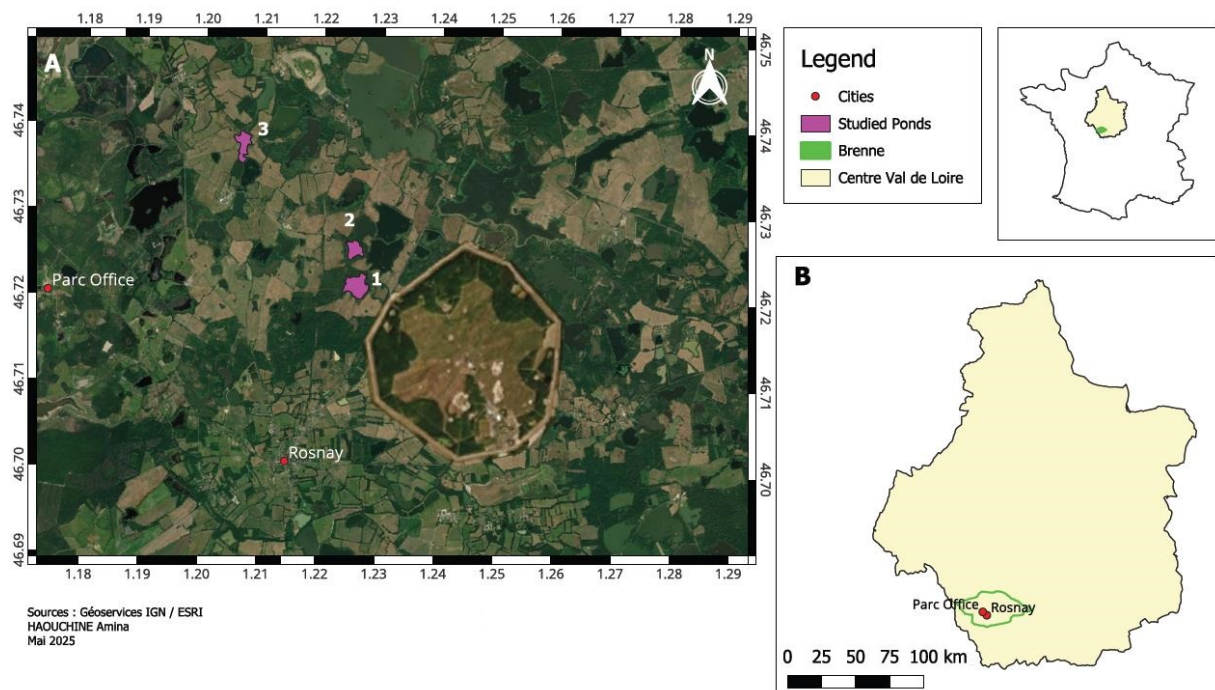


Figure 1. Spatial location of the study area : (A) Studied ponds are shown in purple. They are numbered as (1) Thomas pond, (2) Pifaudière pond, (3) Neuf pond; (B) The location of the study site: Centre-Val de Loire region in France and the Brenne Parc boundaries (green line)

Thomas pond, which was built around the 14th century, covers an area of 74,000 m² and has a maximum depth of 3m. The Pifaudière pond, which dates from the 15th century, has a surface area of 41,000 m² and a maximum depth of 2.5 m. The Neuf pond, built around 1950, has a surface area of 42,000 m² and a maximum depth of 2.5 m. It has recently undergone management work, latest in 2014.

The catchment areas of the ponds are built on Brenne sandstone bedrock combined with sandy-clay soils. Indeed, the dominant facies in the area is quartz sandstone with a clay matrix. The region, located around 200 km from the Atlantic coast, experiences a temperate, humid oceanic climate with an average annual temperature ranging from 11 °C to 11.5 °C. Average annual rainfall over the last five years has been around 700 mm.

The catchment areas associated with these ponds form a mosaic of landscapes typical of the Brenne region, where forests and shrubby vegetation dominate alongside patches of agricultural land. Deciduous woodlands, mainly composed of pedunculate oaks, and wooded heathlands are also present.

The selection of the Thomas, Pifaudière, and Neuf ponds was based on their respective positions within a typical pond cascade system. Thomas pond, located upstream, represents a headwater pond, receiving relatively unaltered runoff. Pifaudière pond, also located near the head of the watershed, acts as a transitional system, influenced by upstream inputs. Neuf pond, situated mid-cascade, integrates upstream influences and reflects cumulative impacts. This configuration provides a representative gradient for assessing spatial variability in water quality and eutrophication dynamics, as well as the influence of landscape structure and land use on pond functioning.

2.2. Data Collection and Preprocessing

In this study, the chosen factors influencing water pollution parameters are: BOD₅, COD and Chlorophyll-a. The dataset comprises monthly water samples gathered over a period from May 2018 to March 2019 from the three selected ponds (Thomas, Pifaudière and Neuf).

Sampling was conducted using a Niskin bottle (Wild Co, Beta-plus-horizontal Water Bottle), and the collected water was analyzed within 24 hours to ensure data reliability and accuracy.

For Chlorophyll-a analysis, 250 mL of each water sample were filtered through a 0.7µm GFF filter with a syringe. The filtered aliquot was extracted in 90% acetone and the absorbance was determined by spectrophotometry at 664 nm with an Aqualytic™ AL800 spectrophotometer, with accuracy and precision of analysis being ±15%. Calibration was performed using a standard Chlorophyll-a solution obtained from spinach (Sigma-Aldrich, C5753-1MG). COD was determined through Potassium dichromate (K₂Cr₂O₇) oxidation with 15 mL water/sample, according to the WTW tube test (DIN ISO 15705). BOD₅ was determined by manometric respirometry on 432 mL of water. Measurements were performed with OxiTop IS 6 measuring systems applying the norm NFT 90-103 which is based on the determination of oxygen consumption over a 5-day incubation period at 20 °C in closed system. For TSS analysis, 100 mL of water were filtered through a 0.45 µm nylon filter then the filter dried at 50 °C.

Other physico-chemical variables were also measured in situ, such as water temperature, pH, dissolved oxygen, using a WTW 3430 multi-parameter probe, and turbidity using a Lamotte Smart3 colorimeter.

2.3. Prediction of BOD₅, COD and Chlorophyll-a concentrations using ELM model

This study used an ELM model to forecast the concentrations of BOD₅, COD and Chlorophyll-a. The water quality data used in this study consisted of measured: water temperature (°C), pH (std. unit), O₂ (mg/L), turbidity (FNU), TSS (mg/L), Chlorophyll-a (µg/L), COD (mg/L) and BOD₅ (mg/L). They are considered as inputs variables. These parameters were chosen based on their well-documented impact on the target variables, as supported by previous research (Shi et al. 2024; Khullar and Singh, 2021; Zhu and Heddham, 2019; Yi et al. 2018)

2.3.1. Model Architecture

Extreme Learning Machines (ELMs) is a term used in the field of machine learning and artificial intelligence. It is a new data-driven model, first presented by Huang et al. (2004) and developed later by Huang et al. (2006).

It refers to a type of learning algorithm for single-hidden layer feedforward neural networks (SLFNs). In order to improve the performance and the learning ability of the SLFN, Huang et al. (2006) introduced the ELM as a new learning algorithm.

ELMs are known for their fast training speed and good generalization performance. The main idea is that the input weights and biases are randomly assigned and fixed, and only the output weights are learned, typically through a simple least squares solution (Huang et al. 2006; Huang et al. 2012). This approach significantly reduces training time compared to traditional neural network training methods. The ELM model structure proposed by Huang (2015) is presented in Figure 2.

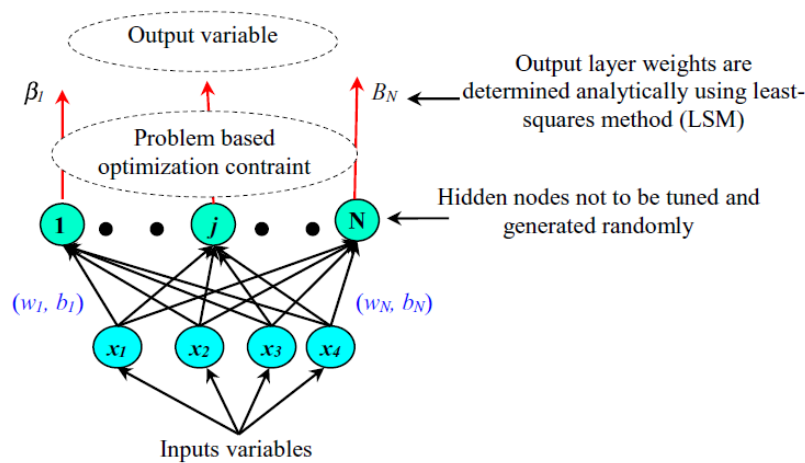


Figure 2. ELM model structure (Huang 2015)

Details of the mathematical formulation of the ELM can be summarized as follows :

For N arbitrary training samples represented by (x_i, y_i) ,

where $x_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD}]^T \in \mathbb{R}^D$ and $[y_{i1}, y_{i2}, \dots, y_{iD}]^T \in \mathbb{R}^D$.

The output of an SLFN with N hidden nodes can be represented by Huang et al. 2006:

$$f_N(x) = \sum_{i=1}^N \beta_i f_i(x_j) = \sum_{i=1}^N \beta_i f_i(w_i x_j + b_i)$$

$$= o_j \quad x \in \mathbb{R}^n, w_i \in \mathbb{R}^n$$

Where: w_i is the weight vector connecting the input layer to the i th hidden node, β_i is the weight connecting the i th hidden node to the output node, and f is the hidden node's activation function. Consequently, $(w_i \times x)$ denotes the inner product of vectors w_i and the input x . Here, $w_i = [w_{i1}, w_{i2}, \dots, w_{iD}]^T$ is the weight vector connecting the i th hidden node to the input nodes, $\beta_i = [\beta_{i1}, \beta_{i2}, \dots, \beta_{ik}]^T$ is the weight vector connecting the i th hidden node to the output nodes, and b_i is the threshold of the i th hidden node. The standard SLFN with N hidden nodes with activation function $f(x)$ can be written as (Huang et al. 2015): $H\beta = T$.

Where:

H is called Hidden Layer Output Matrix.

T is a training data target matrix.

$$H = \begin{bmatrix} f_1(w_1 \cdot x_1 + b_1) & \cdots & f_N(w_N \cdot x_1 + b_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_1(w_1 \cdot x_N + b_1) & \cdots & f_N(w_N \cdot x_N + b_N) \end{bmatrix}$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_1^T \\ \vdots \\ \beta_N^T \end{bmatrix} \text{ and } T = \begin{bmatrix} t_1^T \\ \vdots \\ t_N^T \end{bmatrix}$$

ELM simply solves the function by:

$$\beta = H^+ T$$

Where H^+ is the Moore-Penrose generalized inverse of matrix H .

2.3.2. Training and Cross Validation

To ensure the robustness of the ELM model and prevent overfitting, a 5-fold cross-validation procedure was implemented. In this process, the data is divided into five equal parts. During each iteration, one part is set aside for validation, while the other four are used to train the model. This process repeats five times, with each subset serving as the validation set once. The results from all iterations are then averaged to assess how well the model generalizes to unseen data (Sejuti and Islam, 2023). The ELM model was configured with 50 hidden neurons, and a bias term was included to enhance the model's learning capacity. Initially, the dataset is divided into training (70%) and testing (30%) subsets (Boufekane et al., 2024). During cross-validation, the training data is further partitioned into different folds to ensure a thorough evaluation. The model is trained on each training subset for 200 epochs, employing early stopping based on validation loss to prevent overfitting. For each fold, performance indicators such as RMSE, MAE, and R^2 are computed on the validation set to gauge the model's accuracy and its ability to generalize. The training process uses a batch size of 32, meaning that all these samples are processed simultaneously. To reduce overfitting, a dropout rate of 0.4 is applied after both the ELM layers, which randomly deactivates neurons during training. The model's weights are optimized using the Adam optimizer with a learning rate of 0.0001, ensuring smooth and effective parameter updates throughout training.

2.3.3. Performance evaluation

To evaluate the performance of the proposed model, three statistical parameters have been utilized: root-mean-square error (RMSE), mean absolute error (MAE) and coefficient of determination (R^2). The RMSE and MAE measure the accuracy of the prediction which creates a positive value by squaring the errors. The RMSE and MAE values are between $[0, +\infty]$. The prediction model is best if the RMSE and MAE values is equal or close to 0. However, the R^2 is used to assess the accuracy of the model between the measured and predicted values. The R^2 measures the quality degree of the results reproduced by the model in a range of $[-\infty, 1]$. The prediction model is optimal if the R^2 value is equal or close to 1 (Chicco et al., 2021). The RMSE, MAE and R^2 are defined as follows, respectively:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}}$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$$

Where y_i is the value measured over time i ($i = 1, 2, \dots, N$), $\bar{y}$ is the average value of $\hat{y}_i$, and $\hat{y}_i$ is the predicted value at the time i .

2.3.4. Forecasting BOD₅, COD and Chlorophyll-a concentrations

For the ten-year forecast (from 2019 to 2029), a 120-month forecast horizon was selected, starting from the latest available data point in the dataset. The initial forecast aligned with the most recent observed value, and subsequent future values were generated iteratively using past data, including lag features and moving averages. To mimic real-world variability, seasonal effects and random noise were incorporated. At each step, input variables were updated to reflect the newest forecasted data. The resulting predictions were recorded for review, creating a comprehensive record of anticipated water quality trends over the decade. This approach offers a solid foundation for analyzing long-term water quality patterns over a ten-year period.

3. Results and Discussion

3.1. Performance evaluation of the ELM Model

Table 1 shows the ELM model's performance in predicting the BOD₅, COD and Chlorophyll-a concentrations in the three ponds proposed in this study, where the model performs well.

Table 1. Performance evaluation result for training and testing steps of proposed model

Thomas pond						
	BOD ₅		COD		Chlorophyll-a	
Parameter	Training	Testing	Training	Testing	Training	Testing
RMSE	0.0000	0.2056	0.0000	0.1288	0.0000	0.0872
MAE	0.0000	0.1535	0.0000	0.0752	0.0000	0.0580
R^2	1.0000	0.9146	1.0000	0.9276	1.0000	0.9871

Pifaudière pond						
	BOD ₅		COD		Chlorophyll-a	
Parameter	Training	Testing	Training	Testing	Training	Testing
RMSE	0.0000	0.1164	0.0000	0.0978	0.0000	0.0950
MAE	0.0000	0.0721	0.0000	0.0611	0.0000	0.0733
R ²	1.0000	0.9818	1.0000	0.9709	1.0000	0.9676
Neuf pond						
	BOD ₅		COD		Chlorophyll-a	
Parameter	Training	Testing	Training	Testing	Training	Testing
RMSE	0.0000	0.0366	0.0000	0.1163	0.0000	0.0794
MAE	0.0000	0.0262	0.0000	0.0624	0.0000	0.0493
R ²	1.0000	0.9986	1.0000	0.9022	1.0000	0.9903

3.2. Training and Validation Performance

3.2.1. Thomas pond

A. BOD₅

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The BOD₅ predictions show a strong correlation between the observed and predicted values, particularly in the training phase, with $R^2 = 1.0000$. However, the validation performance with $R^2 = 0.9146$ and $RMSE = 0.2056$ indicate that the model struggles with some outliers (Table 1). These outliers primarily occur in 2019, as seen in the first graph, where there is a sharp spike in BOD₅ levels (Figure 3a). The model is unable to predict these sharp spikes accurately due to the sudden and extreme nature of the data, which does not fit the smooth trends captured by the lag features and moving averages. This indicates that the model's ability to predict such extreme fluctuations is limited by the data's inherent noise and unpredictability (Figure 3b).

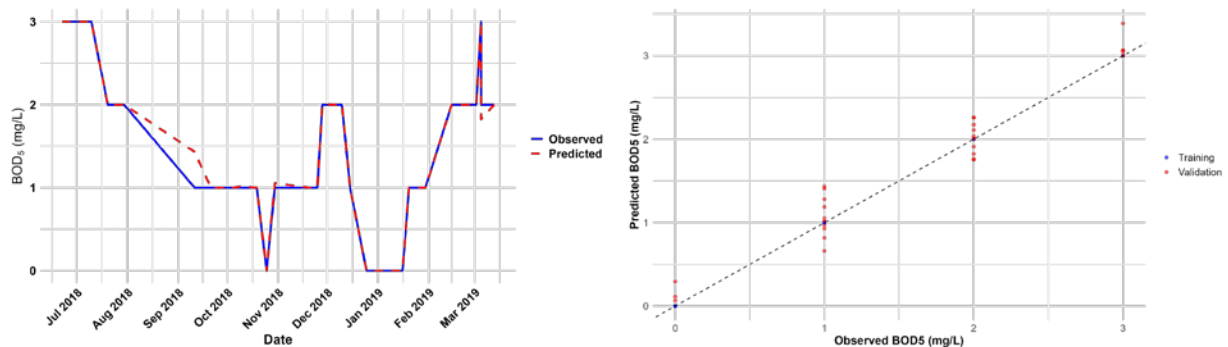


Figure 3a-b. Observed vs Predicted BOD5 curves and scatter plot using ELM model in the validation period for Thomas pond

- Future Predictions (2019-2029)

The forecasting for the next 10 years (from 2019 to 2029) shows a consistent pattern with small oscillations (Figure 4). The forecasted values are stable with minor fluctuations, largely following the historical trend. This stability in the forecast suggests that the model captures the underlying seasonal and long-term trends of BOD₅ but fails to account for unexpected spikes. As for 2019, the model's inability to predict the rapid changes in BOD₅ highlights the

need for more sophisticated methods to handle such outliers. Including external factors like rainfall or industrial discharges might improve predictions in these situations.

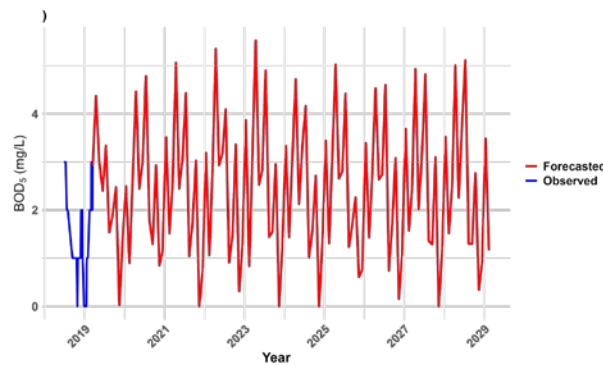


Figure 4. Forecasted BOD₅ using ELM model for the period (2019-2029) for Thomas pond

B. COD

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The COD model exhibits a strong fit for the training data ($R^2 = 1.0000$) but shows some issues when validating the model, with a R^2 of 0.9276 and RMSE = 0.1288 (Table 1). In particular, outliers are evident during 2019 and 2020, where there are sharp increases and decreases in COD levels. For example, the model struggles to predict the sudden spike in COD seen in early 2019 (Figure 5a), which might be caused by pollution events or significant environmental changes. These outliers highlight that the model's use of lag features and moving averages is insufficient for capturing rapid changes driven by short-term events (Figure 5b).

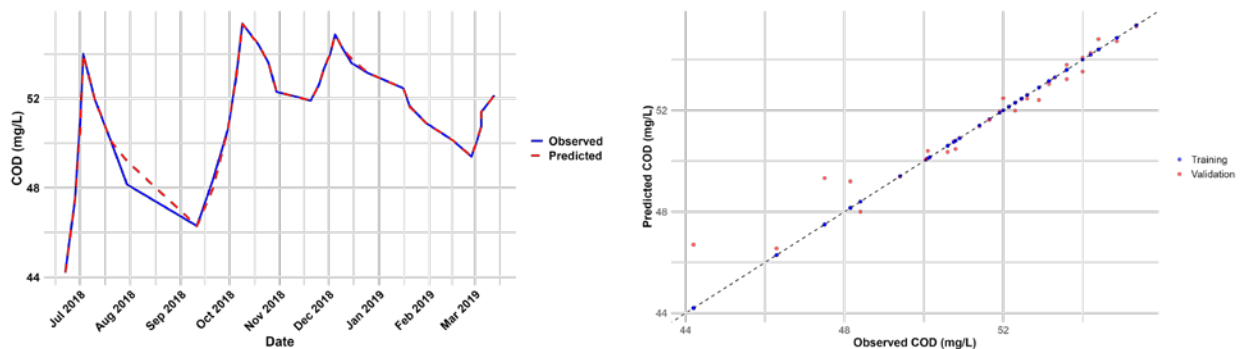


Figure 5a-b. Observed vs Predicted COD curves and scatter plot using ELM model in the validation period for Thomas pond

- Future Predictions (2019-2029)

For forecasting, the next 10 years (from 2019 to 2029) show substantial fluctuations in COD levels, which are not captured accurately by the model. The forecast for COD demonstrates significant variability due to the complexity of COD dynamics (Figure 6). While the model follows the general trend, the presence of highly variable periods in the forecast points to the need for additional inputs, such as nutrient loading or rainfall data, which might help reduce this volatility. Given the unpredictable nature of COD, future work could focus on incorporating real-time monitoring or adding environmental inputs to better handle outliers and improve the model's reliability over time.

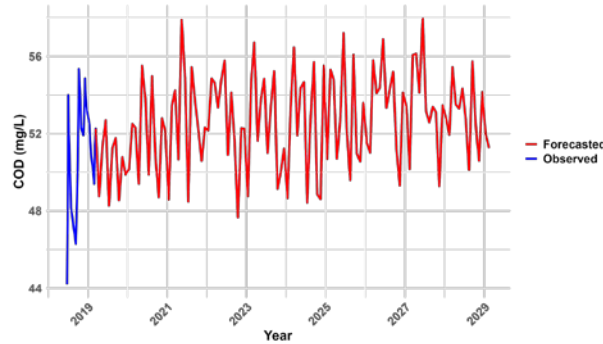


Figure 6. Forecasted COD using ELM model for the period (2019-2029) for Thomas pond

C. Chlorophyll-a

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The Chlorophyll-a model demonstrates a strong alignment between observed and predicted values, with an R^2 value of 0.9871 during validation and RMSE = 0.0872 (Table 1). However, there are still occasional outliers that the model struggles to predict. These outliers mainly occur around 2019, where there are sharp dips and peaks in Chlorophyll-a levels, possibly due to changes in aquatic conditions or environmental stressors (Figure 7a). The model seems to handle the regular seasonal variations quite well but cannot fully capture these extreme fluctuations caused by unforeseen factors (Figure 7b).

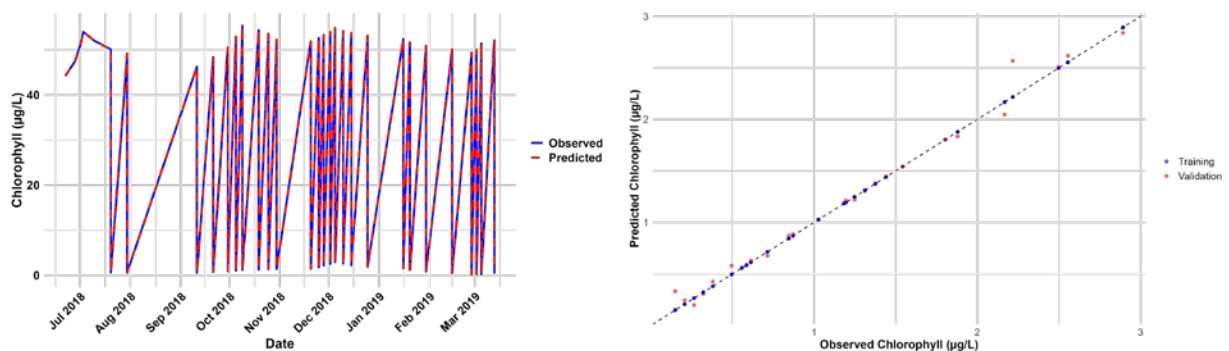


Figure 7a-b. Observed vs Predicted Chlorophyll-a curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Thomas pond

- Future Predictions (2019-2029)

For forecasting over the next 10 years (from 2019 to 2029), the model shows a fairly stable prediction for Chlorophyll-a levels, with mild seasonal fluctuations continuing. The forecast aligns with the historical trend, demonstrating the model's ability to predict seasonal changes in Chlorophyll-a, a critical factor for aquatic ecosystem health. However, the sharp drops observed in 2019 (Figure 8) highlight the model's limitations in predicting sudden changes. These fluctuations are likely influenced by external environmental factors, which could be integrated into the model to improve the prediction accuracy.

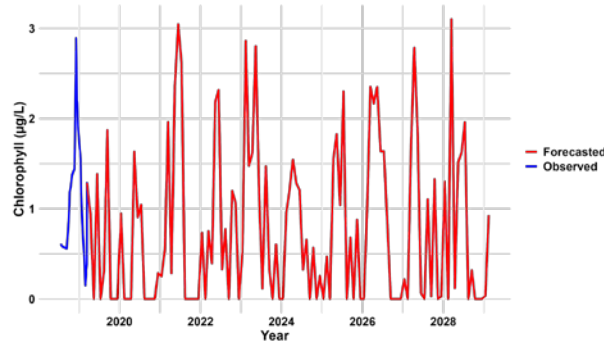


Figure 8. Forecasted Chlorophyll-a using ELM model for the period (2019-2029) for Thomas pond

3.2.2. Pifaudière pond

A. BOD₅

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The model for BOD₅ shows exceptional performance during both training and validation stages (Table 1). During training, the RMSE is zero, indicating that the model perfectly fits the training data. The MAE value is also zero, signifying that the model did not make any errors in its training predictions. The R^2 score of 1.0000 during training confirms that the model fully explains the variance in the training data. During validation, the RMSE is 0.1164, and the MAE is 0.0721, both of which are relatively low, suggesting the model's predictions are highly accurate. The R^2 value of 0.9818 on the validation set further confirms the model's excellent predictive power, explaining 98.18% of the variance.

Regarding outliers, there are some significant deviations, particularly around the year 2019, where the predicted values deviate drastically from the observed ones (Figure 9a). However, the model's ability to predict the overall trend despite these anomalies indicates its robustness (Figure 9b). The model's success in capturing the main trends suggests it is well-suited to predict future BOD₅ values, even in the presence of outliers.

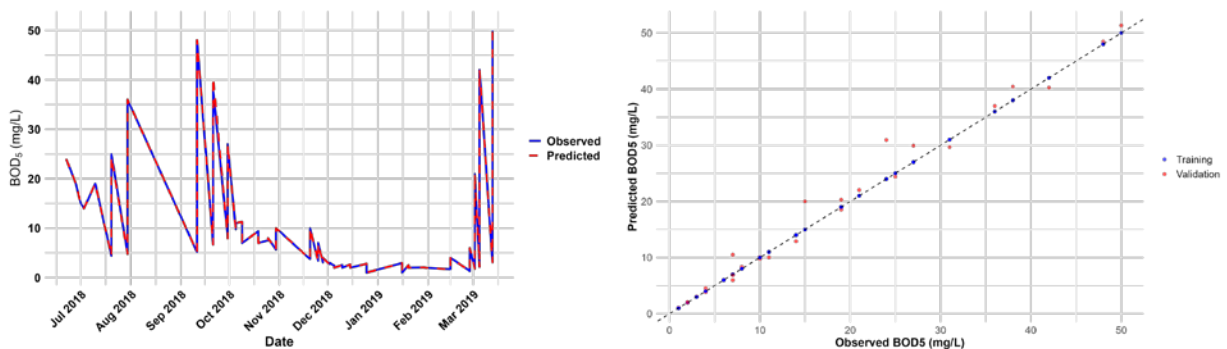


Figure 9a-b. Observed vs Predicted BOD₅ curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Pifaudière pond

- Future Predictions (2019-2029)

Looking at the forecasting for the next 10 years, the predicted values suggest some fluctuations, particularly in 2029. These fluctuations reflect the cyclical nature of the BOD₅ data, with occasional sharp spikes followed by stabilization. While the model predicts this

volatile pattern, it also suggests that these fluctuations will smooth out over the next decade, assuming no significant anomalies disrupt the pattern (Figure 10). This forecasting ability is largely due to the use of moving averages, which help the model capture long-term trends while minimizing noise.

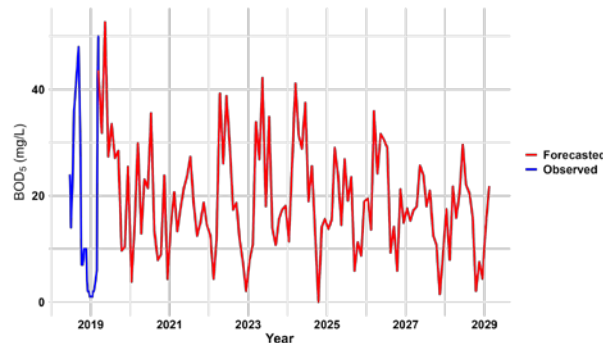


Figure 10. Forecasted BOD₅ using ELM model for the period (2019-2029) for Pifaudière pond

B. COD

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The COD model performs exceptionally well, with an RMSE of zero during the training phase, indicating perfect training accuracy (Table 1). The MAE also shows no errors in training, and the R^2 score of 1.0000 confirms a perfect fit on the training data. During the validation phase, the RMSE is 0.0978, and the MAE is 0.0611, both suggesting that the model provides very precise predictions. The R^2 score of 0.9709 indicates that the model explains 97.09% of the variance in the validation data, further highlighting its strong predictive power.

The outliers in COD are similar to those observed in the BOD₅ predictions, particularly around 2019, where there is a marked deviation between the observed and predicted values (Figure 11a). These outliers may be linked to unexpected changes in environmental conditions or events that the model could not account for. However, the fact that the model continues to perform well despite these anomalies shows that it is well-designed to handle such irregularities (Figure 11b).

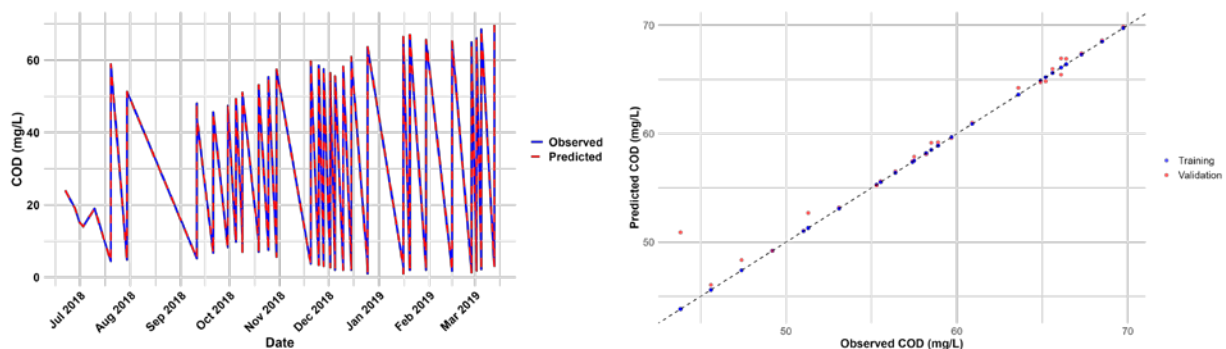


Figure 11a-b. Observed vs Predicted COD curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Pifaudière pond

- Future Predictions (2019-2029)

For the forecasting of COD over the next 10 years, the model predicts continued fluctuations in values, with peaks occurring around 2027 and 2028 (Figure 12). These peaks are expected

to follow the historical patterns observed in the training data, although the intensity of the fluctuations might vary slightly. The ability to forecast such volatility comes from the use of lag features and cross-validation, which ensure the model is robust enough to predict long-term trends despite short-term variations.

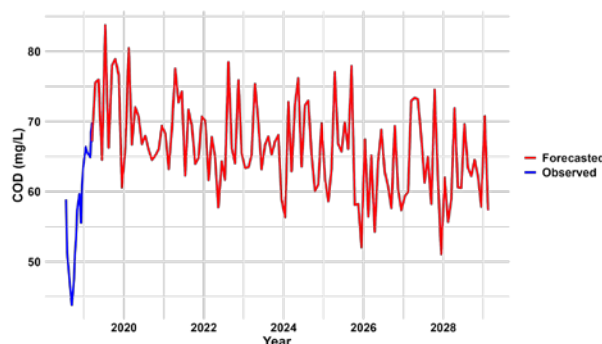


Figure 12. Forecasted COD using ELM model for the period (2019-2029) for Pifaudière pond

C. Chlorophyll-a

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The Chlorophyll-a model demonstrates excellent performance, with an RMSE of zero during training, suggesting that the model fits the training data perfectly (Table 1). The MAE of zero further confirms that the model made no errors in predicting training data. The R^2 score of 1.0000 shows a perfect fit for the training phase. In the validation phase, the RMSE is 0.0950, and the MAE is 0.0733, indicating good predictive accuracy. The R^2 value of 0.9676 reflects that the model explains 96.76% of the variance in the validation data, which is still a very strong result.

Outliers in Chlorophyll-a, especially around 2019 (Figure 13a), show some deviation between predicted and observed values. Despite this, the model successfully captures the underlying trend, proving that it can handle outliers effectively without compromising the overall accuracy. The model's ability to predict long-term trends despite these deviations is a key strength (Figure 13b).

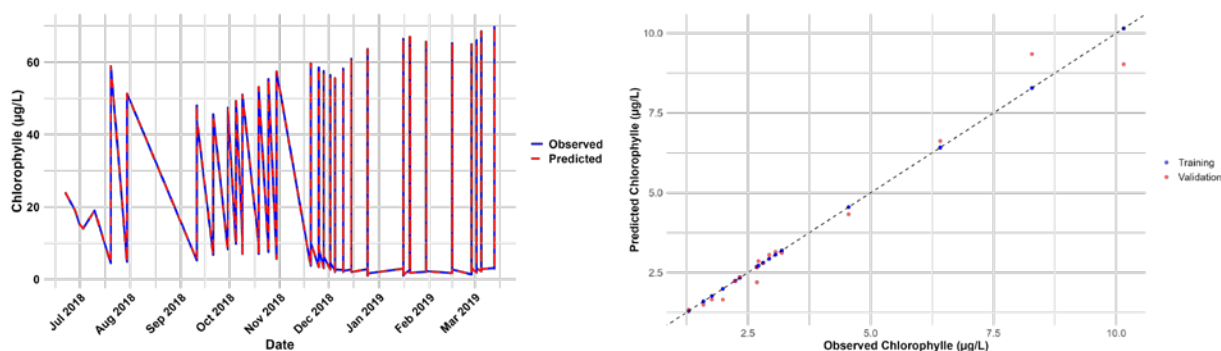


Figure 13a-b. Observed vs Predicted Chlorophyll-a curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Pifaudière pond

- Future Predictions (2019-2029)

For the forecasting of Chlorophyll-a over the next 10 years, the model predicts a smoother trend compared to BOD5 and COD, with some fluctuations expected, particularly between 2025 and 2026. These fluctuations reflect the seasonal variations inherent in Chlorophyll-a

data (Figure 14). The model's prediction is grounded in the use of lag features and moving averages, ensuring it can predict future trends while accounting for historical patterns. As in the previous parameters, the Z-scores used during preprocessing help standardize the data, making the model more effective at managing these fluctuations.

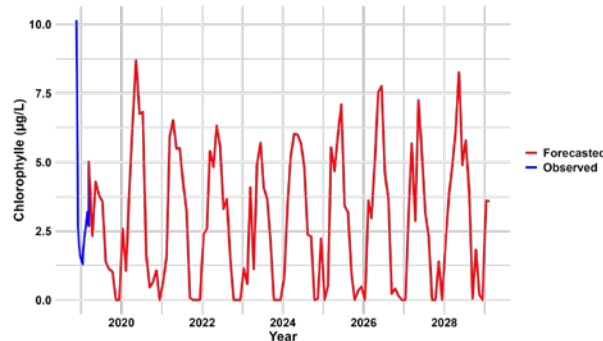


Figure 14. Forecasted Chlorophyll-a using ELM model for the period (2019-2029) for Pifaudière pond

3.2.3. Neuf pond

A. BOD₅

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The predictions for BOD₅ demonstrate a remarkable alignment between the observed and predicted values, as shown in the scatter plot. The high R^2 values for both training (1.0000) and validation (0.9986), coupled with the very low RMSE (0.0366) and MAE (0.0262) (Table 1), indicate that the model captures the dynamics of BOD₅ very effectively. The inclusion of lag features and moving averages plays a crucial role in this success, allowing the model to account for temporal dependencies and seasonal trends inherent in BOD₅ levels. Z-score normalization further stabilizes the model by ensuring that the input data is scaled properly, facilitating efficient learning (Figure 15a). The 5-fold cross-validation ensures robustness by evaluating the model's performance on different subsets of the data, preventing overfitting and confirming its generalizability (Figure 15b).

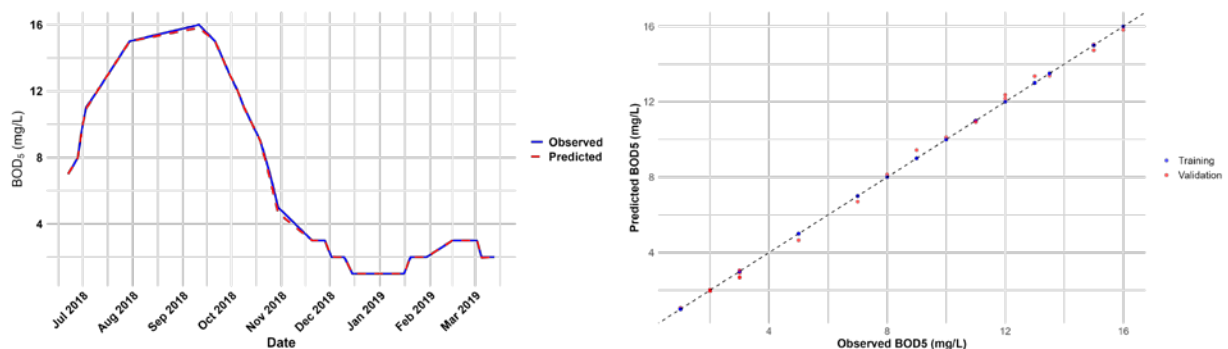


Figure 15a-b. Observed vs Predicted BOD₅ curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Neuf pond

- Future Predictions (2019-2029)

These elements collectively explain the excellent performance in both prediction and long-term forecasting, with BOD₅ levels predicted to remain stable over the next 10 years, with only minor fluctuations (Figure 16).

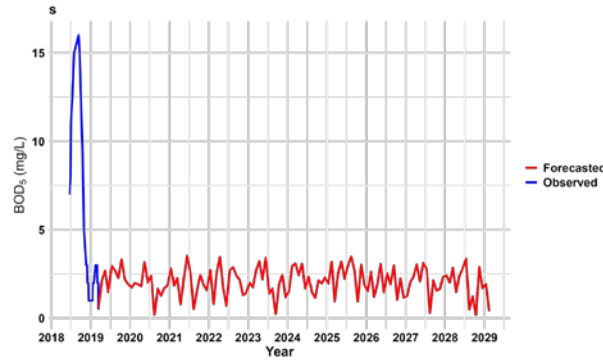


Figure 16. Forecasted BOD₅ using ELM model for the period (2019-2029) for Neuf pond

B. COD

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The COD predictions exhibit larger deviations, particularly in the higher concentrations of COD. The R^2 value for validation (0.9022) and the higher RMSE (0.1163) and MAE (0.0624) suggest that the model does not perform as well as it does for BOD₅ (Table 1). This discrepancy likely arises from the complex nature of COD, which is influenced by a variety of factors such as organic and inorganic matter, nutrient levels, and external environmental conditions (Figure 17a). Although lag features and moving averages help capture some temporal patterns, the model's inability to fully account for the non-linearity and sharp fluctuations in COD levels results in reduced accuracy (Figure 17b).

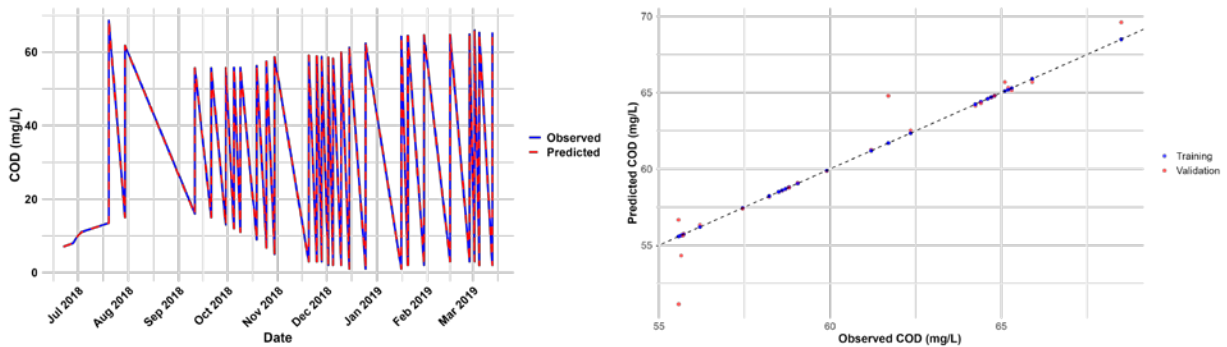


Figure 17a-b. Observed vs Predicted COD curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Neuf pond

- Future Predictions (2019-2029)

The forecasting of COD (from 2019 to 2029) shows greater variability compared to BOD₅, further highlighting the need for more complex feature engineering or additional external variables, such as water temperature or pollutant loads, to improve prediction accuracy (Figure 18).

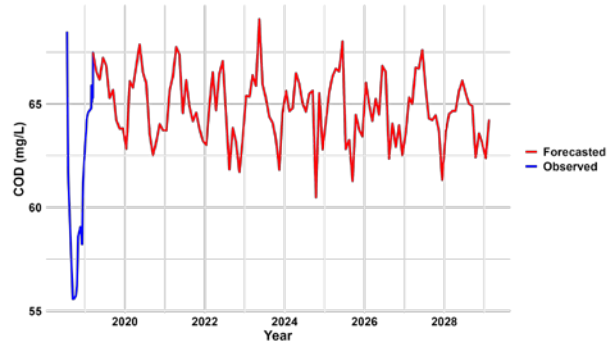


Figure 18. Forecasted COD using ELM model for the period (2019-2029) for Neuf pond

C. Chlorophyll-a

- Training and Validation Performance (2018-2019)

The Chlorophyll-a predictions show a good fit, with the observed and predicted values closely aligned in the scatter plot. The R^2 value for validation (0.9903) and the RMSE (0.0794) reflect the model's strong performance in capturing the dynamics of Chlorophyll-a (Table 1). The use of lag features and moving averages contributes to this success by allowing the model to detect seasonal patterns, which are characteristic of Chlorophyll-a levels in aquatic environments (Figure 19a). However, the model does exhibit slight discrepancies during periods of rapid changes in Chlorophyll concentrations, suggesting that incorporating additional environmental data, such as nutrient levels, could further improve the predictions (Figure 19b).

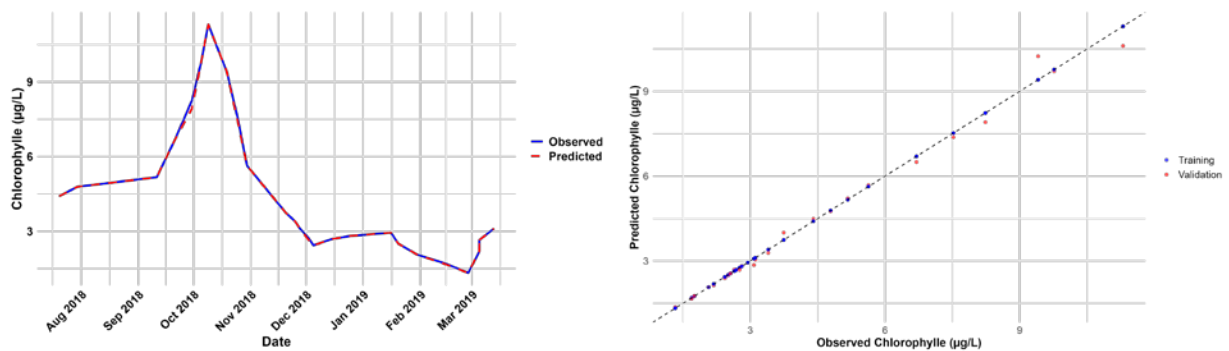


Figure 19a-b. Observed vs Predicted Chlorophyll-a curves and Scatter plot using ELM model in the validation period for Neuf pond

- Future Predictions (2019-2029)

The forecasting of Chlorophyll over the next 10 years (from 2019 to 2029) shows that the model captures the general seasonal trends effectively, making it a useful tool for long-term environmental monitoring (Figure 20).

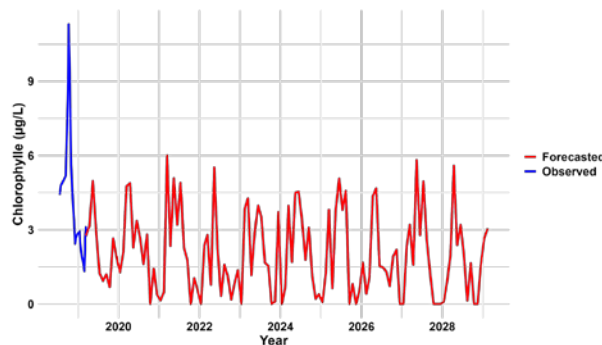


Figure 20. Forecasted Chlorophyll-a using ELM model for the period (2019-2029) for Neuf pond

4. Conclusion

This study illustrates the efficacy of the ELM model in capturing some water pollution parameters such as BOD₅, COD and Chlorophyll-a, and forecasting long term water quality trends. Three ponds Thomas, Pifaudière and Neuf were studied. They are located in the Brenne wetlands in the department of Indre, France.

Overall, the performance of the model in predicting BOD₅ is exceptional, with very accurate predictions and reliable forecasts. The COD model, while adequate, requires refinement to better capture the complexities of COD fluctuations. The Chlorophyll-a model provides a good balance between prediction accuracy and general trend forecasting, although there is potential for improvement by integrating more environmental factors. The use of moving averages, lag features, z-score normalization, and 5-fold cross-validation contributes to the model's robust performance, but further enhancements, particularly for COD, will be necessary to achieve consistently high accuracy across all parameters.

The enhanced predictive performance of the ELM model underscores its capability as an effective tool for AI. The findings offer managers to formulate proactive strategies aimed to control water quality of the three ponds, located in region vulnerable to climate change.

References

- Angulo C, Cabestany J, Rodríguez P, Batlle M, González A, De Campos S (2012) Fuzzy expert system for the detection of episodes of poor water quality through continuous measurement. *Expert Systems with Applications* 39:1011–1020.
<https://doi.org/10.1016/j.eswa.2011.07.102>
- Boufekane A, Meddi M, Maizi, D, Busico D (2024) Performance of artificial intelligence model (LSTM model) for estimating and predicting water quality index for irrigation purposes in order to improve agricultural production. *Environ Monit Assess* 196:1049.
<https://doi.org/10.1007/s10661-024-13211-y>
- Chen HM, Lo SL (2010) Prediction of the effluent from a domestic wastewater treatment plant of CASP using gray model and neural network. *Environ Monit Assess* 162(1-4):265-275.
<https://doi.org/10.1007/s10661-009-0794-z>

Chicco D, Warrens MJ, Jurman G (2021) The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *PeerJ Comput. Sci.* 7, e623.

Çimen Mesutoğlu Ö, Gök O (2024) Prediction of COD in industrial wastewater treatment plant using an artificial neural network. *Sci Rep* 14(1):13750. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-64634-z>

Csábrági A, Molnár S, Tanos P, Kovács J (2016) Application of artificial neural networks to the forecasting of dissolved oxygen content in the Hungarian section of the river Danube. *Ecological Engineering* 100:63–72. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.12.027>

Dennis Cooke G, Welch Eugene B, Peterson Spencer A, Nichols Stanley A (2005) Restoration and management of lakes and reservoirs. ISBN 0-7484-0772-3 (alk. paper).

Dogan E, Ates A, Yilmaz EC (2008) Application of Artificial Neural Networks to Estimate Wastewater Treatment Plant Inlet Biochemical Oxygen Demand. *Environmental Progress* 27(4):439-446. <https://doi.org/10.1002/ep.10295>

Dogan E, Sengorur B, Koklu R (2009) Modeling biochemical oxygen demand of the Melen River in Turkey using an artificial neural network technique. *J Environ Manag* 90:1229–1235. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.06.004>

Emamgholizadeh S, Kashi H, Marofpoor I, Zalaghi E (2014) Prediction of water quality parameters of Karoon River (Iran) by artificial intelligence-based models. *Int J Environ Sci Technol* 11:645–656. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0378-x>

Yingxian H, Peng Z, Fang X, Lirong Z, Jibiao Z (2023) Seasonal nutrients variation, eutrophication pattern, and Chlorophyll a response adjacent to Guangdong coastal water, China. *Front. Mar. Sci.* 10:1236609. <https://doi.org/10.3389/fmars.2023.1236609>

Heddiam S (2017) Fuzzy Neural Network (EFuNN) for Modelling Dissolved Oxygen Concentration (DO). *Intelligence Systems in Environmental Management. Theory and Applications* 113:231-253. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42993-9_11

Heddiam S, Lamda H, Filali S (2016) Predicting Effluent Biochemical Oxygen Demand in a Wastewater Treatment Plant Using Generalized Regression Neural Network Based Approach: A Comparative Study. *Environ Process* 3:153–165. <https://doi.org/10.1007/s40710-016-0129-3>

Heddiam S (2016) Simultaneous modelling and forecasting of hourly dissolved oxygen concentration (DO) using radial basis function neural network (RBFNN) based approach: a case study from the Klamath River, Oregon, USA. *Model. Earth Syst Environ* 2:135. <https://doi.org/10.1007/s40808-016-0197-4>

Huang G (2015) What are extreme learning machines? Filling the gap between Frank Rosenblatt's dream and John von Neumann's puzzle. *Cogn Comput* 7:263–278. <https://doi.org/10.1007/s12559-015-9333-0>

Huang GB, Zhou H, Ding X, Zhang R (2012) Extreme learning machine for regression and multiclass classification. *IEEE Trans Syst Man Cybern Part B Cybern* 42:513–529. <https://doi.org/10.1109/TSMCB.2011.2168604>

- Huang GB, Zhu QY, Siew CK (2004) Extreme learning machine: a new learning scheme of feedforward neural networks. In: IEEE Proceedings of International Joint Conference on Neural Networks, vol. 2, pp 985–990. <https://doi.org/10.1109/IJCNN.2004.1380068>
- Huang GB, Zhu QY, Siew CK (2006) Extreme learning machine: theory and applications. *Neurocomputing* 70(1–3):489–501. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2005.12.126>
- Ji X, Shang X, Dahlgren RA, Zhang M (2017) Prediction of dissolved oxygen concentration in hypoxic river systems using support vector machine: a case study of Wen Rui Tang River, China. *Environ Sci Pollut Res* 24:16062–16076. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9243-7>
- Jung NC, Price RK (2005) Applicability of Data-Driven Modelling For Reservoir Water Quality Management. XXXI IAHR Congress, 1, pp 174–175.
- Jung NC (2009) Eco-hydraulic Modelling of Eutrophication for Reservoir Management. Thèse doctorat. CRC Press/Balkema PO Box 447, 2300 AK Leiden, The Netherlands.
- Kaneko N, Phu STP (2014) Research on the Correlation Between Chlorophyll-a and Organic Matter BOD, COD, Phosphorus, and Total Nitrogen in Stagnant Lake Basins. Sustainable Living with Environmental Risks. https://doi.org/10.1007/978-4-431-54804-1_15
- Keshtegar B., Heddam S. (2017) Modeling daily dissolved oxygen concentration using modified response surface method and artificial neural network: a comparative study. *Neural Comput Applic*, 30:2995–30061. <https://doi.org/10.1007/s00521-017-2917-8>
- Lee J, Lee S, Yu S, Rhew D (2016) Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC. *Environ Monit Assess* 188:252. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5251-1>
- Noori R., Yeh HD, Abbasi M, Kachoosangi FT, Moazami S (2015) Uncertainty analysis of support vector machine for online prediction of five-day biochemical oxygen demand. *J Hydrol* 527:833–843. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.05.046>
- Ozkan O, Ozdemir O, Azgin ST (2009) Prediction of Biochemical Oxygen Demand in a Wastewater Treatment Plant by Artificial Neural Networks. *Asian Journal of Chemistry* 21(6):4821–4830.
- Shi P, Kuang L, Yuan L, Wang Q, Li G, Yuan Y, Zhang Y, Huang G (2024) Dissolved oxygen prediction using regularized extreme learning machine with clustering mechanism in a black bass aquaculture pond, *Aquacultural Engineering*, Volume 105:102408. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2024.102408>
- Raheli B., Aalami M., El-Shafie A, Ghorbani MA, Deo RC (2017) Uncertainty assessment of the multilayer perceptron (MLP) neural network model with implementation of the novel hybrid MLP-FFA method for prediction of biochemical oxygen demand and dissolved oxygen: a case study of Langat River. *Environ Earth Sci*, 76:503. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6842-z>
- Recknagel F, Bobbin J, Whigham P, Wilson H (2002) Comparative application of artificial neural networks and genetic algorithms for multivariate time-series modelling of algal blooms in freshwater lakes. *Journal of Hydroinformatics* 4(2):125–133 <https://doi.org/10.2166/hydro.2002.0013>

Khullar S, Singh N (2021) Machine learning techniques in river water quality modelling: a research travelogue. *Water Supply*, 21(1):1–13. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.277>

Sejuti ZA, Islam MS (2023) A hybrid CNN–KNN approach for identification of COVID-19 with 5-fold cross validation. *Sensors International*. 4:100229. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2023.100229>

Zhu S, Heddam S (2020) Prediction of dissolved oxygen in urban rivers at the Three Gorges Reservoir, China: extreme learning machines (ELM) versus artificial neural network (ANN). *Water Quality Research Journal*, 55(1): 106–118. <https://doi.org/10.2166/wqrij.2019.053>

Šiljić A, Antanasijević D, Perić-Grujić A, Ristić M, Pocajt V (2015) Artificial neural network modelling of biological oxygen demand in rivers at the national level with input selection based on Monte Carlo simulations. *Environ Sci Pollut Res* 22(6): 4230–4241. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3669-y>

Šiljić Tomić AN, Antanasijević DZ, Ristić MĐ, Perić-Grujić AA, Pocajt VV (2016) Modeling the BOD of Danube River in Serbia using spatial, temporal, and input variables optimized artificial neural network models. *Environ Monit Assess* 188(5):300. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5308-1>

Singh KP, Basant A, Malik A, Jain G (2009) Artificial neural network modeling of the river water quality -A case study. *Ecol Model*, 220:888–895. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2009.01.004>

Soyupak S, Chen DG (2004) Fuzzy logic model to estimate seasonal pseudo steady state chlorophyll-a concentrations in reservoirs.” *Environmental Modeling and Assessment* 9:51–59. <https://doi.org/10.1023/B:ENMO.0000020890.57185.92>

Yi HS, Park S, An KG, Kwak KC (2018) Algal Bloom Prediction Using Extreme Learning Machine Models at Artificial Weirs in the Nakdong River, Korea. *Int J Environ Res Public Health*. 15(10):2078. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102078>

Websites

European Parliament; Environmental policy : water protection and management, 04-2025 :<https://www.europarl.europa.eu/factsheets/fr/sheet/74/protection-et-gestion-des-eaux>

EU Official Journal, Directive 2006/44/EC:
https://eurlex.europa.eu/eli/dir/2006/44/oj?eliuri=eli%3Adir%3A2006%3A44%3Aoj&etlo=fr#ntr4-L_2006264FR.01002401-E0004

Légifrance, JORF authentifié n° 0256 du 04/11/2023, ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires, methods and criteria for assessing the ecological status, chemical status and ecological potential of surface waters:

https://www.legifrance.gouv.fr/download/pdf?id=WVwq61KeoUzLEDT_fhMhFirFi06kv4uNmW1FL3_nvcg=

Office Français de la Biodiversité (OFB). 2022. [Rapport d'activité 2022 de l'Office français de la biodiversité](https://www.ofb.gouv.fr/documentation/rapport-dactivite-2022-de-loffice-francais-de-la-biodiversite). <https://www.ofb.gouv.fr/documentation/rapport-dactivite-2022-de-loffice-francais-de-la-biodiversite>

V. DYNAMIQUES ET QUALITE DES EAUX DANS LES ETANGS DE LA BRENNE : ANALYSE COMPARATIVE ET INTERPRETATION ECOLOGIQUE

La comparaison des résultats de modélisation des trois paramètres à savoir la demande biologique en oxygène (DBO_5), à la demande chimique en oxygène (DCO) et à la chlorophylle-a (Chl-a) met en évidence des tendances communes entre les étangs de la Brenne, tout en révélant des spécificités locales marquées. Les trois paramètres, considérés comme des indicateurs de référence par le système d'évaluation SEQ-Eau (Agence de l'Eau et Ministère de l'Environnement, 2003), permettent de caractériser conjointement la pollution organique et le degré d'eutrophisation, et mettant ainsi en évidence une lecture intégrée de la qualité écologique de ces milieux.

Les résultats relatifs à la DBO_5 (cf. article) montrent globalement de bonnes performances de modélisation (coefficients de détermination élevés et des erreurs faibles). Cette régularité traduit une dynamique toujours relativement homogène de la matière organique biodégradable entre les étangs étudiés, suggérant que les processus saisonniers et biologiques qui la gouvernent sont comparables.

Toutefois, l'interprétation des seuils SEQ-Eau aboutit à une situation peu satisfaisante. En effet, selon cette méthode, on considère qu'une concentration inférieure à 3 mg/L correspond à une très bonne qualité, entre 3 et 6 mg/L à une bonne qualité, entre 6 et 10 mg/L à une qualité moyenne, et au-delà de 10 mg/L à une qualité médiocre. Si dans les étangs étudiés, les valeurs observées et projetées dépassent souvent le seuil de 6 mg/L, la qualité de ces milieux est plutôt qualifiée de moyenne à médiocre. Si certains étangs, tels que Thomas et Neuf, se situent plutôt dans les classes intermédiaires, l'étang Pifaudière, est au contraire régulièrement au-delà de 10 mg/L, traduisant un état écologique plus dégradé. Cette situation hétérogène s'explique par des charges organiques variées, à la fois en fonction des apports anthropiques et selon les propriétés des milieux physiques. Malgré ce caractère hétérogène, la DBO_5 apparaît comme un paramètre robuste, à la fois prédictible et généralisable pour diagnostiquer la charge organique biodégradable.

La DCO confirme globalement les constats posés par la DBO_5 , mais avec une variabilité plus marquée entre les étangs. Les seuils du SEQ-Eau indiquent que des valeurs inférieures à 20 mg/L correspondent à une bonne qualité, et au-delà de 80 mg/L une qualité médiocre. Plusieurs résultats sont au-dessus de ce seuil critique de 80 mg/L, illustrant alors une pollution organique chronique et un enrichissement marqué en composés biodégradables.

Cette forte hétérogénéité résulte de la nature hybride de la DCO, qui regroupe des fractions organiques d'origines diverses, et l'influence d'apports ponctuels (matières humiques, ruissellements terrigènes...). Sur le plan prédictif, la DCO se révèle particulièrement difficile à modéliser avec l'ELM : si certaines tendances de premier ordre peuvent être captées, les performances restent inférieures à celles obtenues pour la DBO_5 . Cette difficulté reflète à la fois la complexité du paramètre et les limites méthodologiques de l'approche employée. Dans d'autres contextes, l'emploi de modèles hybrides ou de réseaux de neurones plus profonds pourrait améliorer la restitution de ces dynamiques.

La Chl-a, indicateur direct du degré d'eutrophisation, se caractérise par une dynamique beaucoup plus cohérente entre les étangs. Selon les classifications de Wetzel (2001), une

concentration inférieure à 2,5 µg/L traduit un état oligotrophe, entre 2,5 et 8 µg/L, un état mésotrophe, et entre 8 et 25 µg/L un état eutrophe.

Les projections indiquent des concentrations comprises entre 2,5 et 10 µg/L (cf. article) permettant de classer la plupart des étangs dans un état mésotrophe à légèrement eutrophe, reflet d'un état intermédiaire sans déséquilibre phytoplanctonique majeur. La saisonnalité joue un rôle central, avec des pics estivaux liés à l'élévation des températures, à l'ensoleillement et à la disponibilité des nutriments. Mais des différences d'amplitude existent avec des proliférations plus développées dans certains étangs aux conditions locales plus favorables, que celles repérées avec des fluctuations plus modérées. Dans l'ensemble, la Chl-a apparaît comme un paramètre prédictible, sensible aux conditions locales mais gouverné par des dynamiques saisonnières bien établies.

❖ Convergences, divergences et qualité écologique des eaux

L'analyse comparative et l'interprétation qualitative mettent en évidence deux enseignements majeurs. D'une part, la DBO₅ et la Chl-a présentent des dynamiques relativement homogènes, marquées par une cyclicité saisonnière claire et des niveaux permettant de dégager des tendances applicables à l'échelle régionale. D'autre part, la DCO illustre les limites de la transposabilité inter-étangs : son comportement apparaît très sensible à ses apports spécifiques et difficile à restituer à l'aide du modèle utilisé.

S'additionnant, ces résultats révèlent une disparité de qualités des eaux, avec une DBO₅ et une DCO témoignant d'une détérioration globale, avec des valeurs fréquemment supérieures aux seuils critiques du SEQ-Eau, tandis que la Chl-a révèle une situation intermédiaire, de type mésotrophe à légèrement eutrophe. Cette divergence d'interprétation illustre à la fois la complémentarité des indicateurs et l'influence des limites méthodologiques de l'ELM, plus efficace pour les paramètres saisonniers comme la Chl-a que pour des paramètres hétérogènes comme la DCO.

Ainsi, le diagnostic écologique des étangs de la Brenne ne peut être réduit à une lecture univoque. Il doit être compris dans une double perspective : d'une part, les dynamiques écologiques propres à chaque paramètre et à chaque milieu ; d'autre part, les limites méthodologiques des outils de modélisation employés.

La tendance générale observée n'est pas celle d'une aggravation rapide du processus d'eutrophisation, mais celle d'un maintien dans un état intermédiaire, caractérisé par une vulnérabilité structurelle persistante. Cette nuance souligne l'importance de combiner plusieurs indicateurs et de mobiliser différentes approches de modélisation afin de consolider le diagnostic écologique.

Cette conclusion permet de revenir sur les résultats majeurs de cette thèse et d'en discuter la portée, afin de les inscrire dans une approche plus intégrée du fonctionnement des étangs.

L'ensemble des travaux menés dans le cadre de cette thèse a révélé les mécanismes biogéochimiques essentiels qui régissent les échanges de matière organique et de nutriments dans les étangs de la Brenne. Les données environnementales originales générées permettent de mieux caractériser la dynamique hydrogéochimique de ces étangs et d'identifier les principaux processus impliqués dans leur fonctionnement.

S'appuyant sur une combinaison d'approches complémentaires, incluant l'analyse de la colonne d'eau et des sédiments, la caractérisation de leurs interfaces, les suivis physico-chimiques, les mesures métalliques et la modélisation prédictive, ce travail adopte une perspective intégrée du continuum atmosphère-eau-sédiments. Cette vision globale dépasse le cadre local et contribue à éclairer des questionnements plus larges que se pose aujourd'hui la communauté scientifique à l'échelle mondiale quant au rôle des petits plans d'eau dans les cycles biogéochimiques et leur sensibilité aux pressions anthropiques et aux changements globaux.

Cette démarche multi-compartiments et multi-échelles (spatiale et temporelle) a permis de dégager à la fois des contrastes propres à chaque étang et des mécanismes communs, révélant la complexité et l'interdépendance des processus biogéochimiques.



Contrôle physique et structuration des dynamiques biogéochimiques

Le premier enseignement majeur de ce travail réside dans l'importance des facteurs physiques, en particulier de la stratification thermique et de l'oxygénation, comme déterminants centraux du fonctionnement des étangs. Ils conditionnent non seulement l'organisation de la colonne d'eau, mais influencent également la chimie du milieu et la dynamique des principaux éléments majeurs. Les résultats ont montré que même dans des systèmes peu profonds, une stratification éphémère mais récurrente peut s'installer, entraînant des gradients verticaux marqués d'oxygène et de nutriments. Cette dynamique saisonnière influe directement sur les processus d'eutrophisation observés dans les étangs. Les profils montrent en effet qu'en été, l'installation de l'anoxie dans les couches profondes (avec des concentrations en oxygène dissous fréquemment inférieures à $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) s'accompagne d'une accumulation marquée d'azote, dont les concentrations peuvent dépasser $1,5$ à $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en hypolimnie selon les étangs. Parallèlement, on observe un enrichissement en phosphore (PO_4^{3-}), avec des valeurs souvent supérieures à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indiquant un relargage interne depuis les sédiments lors des phases réductrices estivales.

Ces phénomènes, confirment que la colonne d'eau devient un réacteur biogéochimique, où l'appauvrissement en oxygène déclenche un recyclage interne du phosphore et de l'azote, alimentant en retour la production phytoplanctonique, en accord avec les résultats de Stumm et Morgan (1996b) ainsi que Kerimoglu et Rinke (2013). Les observations réalisées dans les

étangs de la Brenne montrent que cette réduction profonde n'est pas permanente mais saisonnière, concentrée entre la fin du printemps et le début de l'automne. Elles indiquent également que les étangs fonctionnent de manière alternée comme sources de nutriments (lors des épisodes de relargage) puis comme puits pendant les périodes hivernales de brassage complet.

Les contrastes observés entre les trois étangs étudiés illustrent de manière nette le rôle structurant des facteurs physiques et hydrologiques. L'étang Thomas, plus profond et situé en tête de bassin, est alimenté par un bassin versant partiellement végétalisé et dominé par des apports diffus issus du lessivage des versants ; il maintient ainsi une oxygénation relativement homogène et un état trophique plus modéré. À l'inverse, l'étang de la Pifaudière, moins profond et fortement influencé par des apports terrigènes associés à une végétation rivulaire dense, présente des épisodes d'anoxie estivale marquée, caractéristiques d'un niveau d'eutrophisation avancé. L'étang Neuf, positionné en milieu de chaîne, adopte une configuration intermédiaire avec une forte variabilité saisonnière.

Ces différences montrent que la morphométrie, la position dans le réseau hydrologique et les pressions externes interagissent pour déterminer la vulnérabilité des étangs à l'eutrophisation. Elles mettent également en évidence la pertinence de l'approche retenue : seule une analyse comparative, menée sur plusieurs systèmes contrastés et suivie dans le temps, permet de révéler les facteurs de contrôle majeurs. L'étude conjointe de plusieurs étangs s'est ainsi révélée indispensable pour appréhender la diversité de leurs dynamiques, là où un suivi ponctuel ou centré sur un seul site aurait masqué l'hétérogénéité réelle des réponses biogéochimiques.

Cette mise en perspective constitue un préalable essentiel si l'on souhaite, à terme, identifier certains étangs susceptibles de servir de points d'observation privilégiés pour détecter précocement les évolutions du milieu.



Matière organique dissoute et sédimentaire : vers un continuum diagenétique

L'analyse de la matière organique dissoute fluorescente (MODF) par EEM/PARAFAC met en évidence des signatures contrastées entre étangs et une forte structuration saisonnière. Les composantes humiques d'origine allochtone dominant nettement dans l'étang Pifaudière, tandis que l'étang Thomas présente une combinaison plus équilibrée entre sources autochtones et terrigènes. Cette lecture optique s'accorde avec les variations du rapport C/N obtenues sur les sédiments : les valeurs moyennes du C/N à Thomas traduisent une matière organique plus fraîche, d'origine algale ou planctonique, cohérente avec la présence de composantes fluorescentes associées à des productions internes. À l'inverse, les C/N légèrement plus élevés à Pifaudière confirment l'influence plus marquée des apports terrigènes humifiés, en accord avec l'abondance du composant C (humique terrestre). Cette concordance MODF-C/N renforce la solidité de l'interprétation, tout en montrant que la dynamique saisonnière de la MODF (pics automnaux liés à la décomposition végétale, minima hivernaux induits par la dilution) s'intègre pleinement dans le fonctionnement biogéochimique globale des étangs. L'ensemble des résultats montre ainsi que la MODF constitue un indicateur particulièrement sensible des apports anthropiques et naturels, mais aussi un traceur efficace des processus internes de production et de transformation.

La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus sur les sédiments (analyses Rock-Eval et CHNS) a permis de documenter un continuum diagenétique entre la colonne d'eau et les sédiments dans les étangs de la Brenne.

Dans l'étang Thomas, la matière organique sédimentaire apparaît majoritairement autochtone, d'origine algale et planctonique, comme l'indiquent les rapports C/N relativement bas (≈ 10) et les valeurs moyennes de H/C, caractéristiques de matériaux organiques issus de la production interne. Cette interprétation est renforcée par les résultats Rock-Eval : les indices HI élevés, les OI faibles, les Tmax supérieures à 460 °C, ainsi que le rapport H/S très élevé, signalent une matière organique fraîche, peu oxydée et bien préservée dans le sédiment, en accord avec les caractéristiques décrites par Meyers (1997) et Disnar et al. (2003). Cette lecture est en parfaite cohérence avec les résultats de fluorescence EEM-PARAFAC : l'étang Thomas est caractérisé par une forte contribution du fluorophore M/ β , associée aux substances humiques néoformées, de faible poids moléculaire et faiblement transformées.

La matière organique sédimentaire dans l'étang Pifaudière, présente un profil nettement différent de celui observé à Thomas. Les analyses Rock-Eval et CHNS indiquent une matière organique plus homogène mais aussi plus oxydée, comme en témoignent les valeurs plus élevées des indices OI et S3 ainsi qu'une teneur en soufre nettement supérieure. Cette signature traduit un environnement où l'oxydation est plus active et où les apports terrigènes jouent un rôle structurant dans la composition de la matière organique. Les données optiques confirment cette tendance : la dominance marquée du fluorophore C (ou composant α), caractéristique des substances humiques aromatiques d'origine terrestre et plus réfractaires, telles que décrites par Stedmon et al. (2003), indique une contribution allochtone importante. Cette interprétation concorde avec les rapports C/N relativement plus élevés, reflétant l'influence des apports du bassin versant et une moindre contribution algale interne.

Interface eau-sédiments : un rôle structurant

Les profils verticaux (surface, milieu, fond) mesurés dans les trois étangs mettent clairement en évidence l'importance des échanges à l'interface eau-sédiments dans la dynamique biogéochimique. D'après les données présentées dans le chapitre III, les conditions hypolimniques évoluent fortement au cours de l'année : en été, l'oxygène dissous chute régulièrement en dessous de 4 mg/L, atteignant parfois des valeurs quasi-anoxiques. Cette désoxygénation coïncide avec une accumulation marquée de nutriments dans les couches profondes.

Ainsi, les concentrations d'azote présentent une augmentation nette en hypolimnie, atteignant en période estivale des valeurs souvent supérieures à 6mg/L pour certains étangs, tandis que l'orthophosphate (PO_4^{3-}) montre également des enrichissements significatifs, avec des valeurs pouvant dépasser 2 mg/L selon les étangs et les périodes. Ces augmentations témoignent d'un relargage benthique actif, directement contrôlé par l'état redox des sédiments. Ce mécanisme est cohérent avec le cadre théorique décrit par Jørgensen et al. (2019), qui montre que la réduction des oxydes de fer et la minéralisation anaérobie de la matière organique entraînent une libération conjointe d'ammonium et de phosphate, particulièrement dans les environnements où l'oxygène devient limitant.

Dans l'étang Thomas, les profils montrent que l'anoxie estivale s'installe de manière prolongée au fond, conduisant à une stabilisation relative de la matière organique autochtone, comme le suggèrent également les analyses sédimentaires (H/C bas, C/N modéré). À l'inverse, dans l'étang Pifaudière, les conditions sont plus dynamiques et tendanciellement plus oxiques, favorisant une transformation plus poussée de la matière organique et un recyclage interne plus rapide des nutriments.

Ces observations rejoignent les travaux de Meyers (1997) et Perdue et Koprivnjak (2007), qui rappellent que l'interface eau-sédiments constitue un site clé de transformation, contrôlant à la fois la préservation de la MO et la disponibilité des nutriments dans la colonne d'eau.

Les données de terrain renforcent cette idée en montrant que les pics de nutriments en hypolimnie coïncident systématiquement avec les phases de désoxygénation profonde, illustrant ainsi le lien étroit entre structure thermique, état redox et dynamique biogéochimique.

Qualité de l'eau et contamination métallique : le double rôle de la matière organique

L'étude des ETMs, réalisée sur l'étang Thomas, confirme que la MO joue un rôle clé dans le piégeage des contaminants. Les concentrations en As, Pb et Cd sont particulièrement associées aux sédiments riches en MO et en fractions fines, soulignant le rôle de la complexation organique et de l'adsorption particulaire, en accord avec les observations de Förstner et Wittmann (1981) ainsi que Salomons et Förstner (1984). Ce piégeage confère aux étangs une fonction de filtre, limitant la biodisponibilité immédiate des métaux. Toutefois, en conditions anoxiques, la dissolution des phases Fe/Mn ou du soufre organique peut entraîner un relargage secondaire, transformant les sédiments en source potentielle de contamination (Pakhomova et al., 2007 ; Jørgensen et al., 2019).

L'évaluation du risque écologique révèle une pollution modérée, mais des risques de remobilisation existent en cas de perturbation redox (Salomons et Förstner, 1984 ; Hakanson, 1980). Ce comportement ambivalent de la MO (protectrice dans des conditions stables, mais potentiellement vectrice de pollution lors de perturbations), met en lumière la vulnérabilité intrinsèque de ces écosystèmes.

Apports et limites de la modélisation prédictive

Les modèles ELM (Extreme Learning Machines), en raison de leur architecture simple et de leur capacité à généraliser rapidement à partir de jeux de données limités, ont montré une efficacité notable dans la prédiction de paramètres de qualité de l'eau tels que la DBO₅ et la chlorophylle-a. Ces deux indicateurs sont relativement bien corrélés à des variables explicatives stables (température, nutriments, oxygène dissous), ce qui facilite leur modélisation par des approches data-driven. En revanche, la DCO (Demande Chimique en Oxygène) reste difficile à capturer : elle reflète une fraction organique et minérale hétérogène, incluant des composés réfractaires, des métaux lourds et des apports ponctuels. Cette variabilité spatio-temporelle, souvent marquée par des événements discontinus (pluies, crues, déversements accidentels), limite la capacité des modèles purement statistiques à fournir des prédictions robustes.

Ces constats rejoignent les conclusions de Maier et al. (2010), qui soulignent que les réseaux de neurones et autres modèles d'apprentissage automatique, bien qu'efficaces pour identifier

des relations non linéaires complexes, doivent être complétés par des variables externes et une intégration de connaissances mécanistiques pour mieux représenter les processus hydrologiques et biogéochimiques. Dans ce cadre, l'apport d'indices optiques (MODF – Modified Optical Detection Features), dérivés de la télédétection, permettrait de suivre en temps réel la turbidité, la couleur et la concentration en pigments, offrant ainsi des proxys fiables pour la dynamique des matières organiques dissoutes. De plus, l'intégration d'indicateurs de risque métallique (mobilité du plomb, du cadmium ou du zinc en fonction des conditions redox et du pH) renforcerait la capacité des modèles à anticiper les épisodes de pollution aiguë.

L'approche combinée – intelligence artificielle, télédétection et indicateurs géochimiques – ouvre la voie à des systèmes hybrides de surveillance capables de dépasser les limites des modèles purement data-driven. Elle permettrait non seulement d'améliorer la robustesse prédictive, mais aussi de fournir des outils opérationnels pour la gestion adaptative des plans d'eau, en intégrant les contraintes réglementaires (directive-cadre européenne sur l'eau, normes OMS) et les enjeux de durabilité. À terme, ces modèles enrichis pourraient être déployés dans des plateformes de suivi en temps réel, facilitant la prise de décision pour les gestionnaires et offrant une meilleure résilience face aux pressions anthropiques et aux changements climatiques.

Singularité fonctionnelle des étangs

Un apport transversal majeur de ce travail est la mise en évidence de la singularité de chaque étang, reflétant leur morphologie, leur bassin versant et leurs pratiques de gestion. Thomas se distingue comme un système autotrophe et fermé, Neuf comme un système intermédiaire influencé par les apports amont et une dynamique saisonnière marquée, tandis que Pifaudière présente un fonctionnement davantage hétérotrophe, caractéristique d'un système ouvert et soumis aux apports terrigènes importants, liés notamment aux activités d'élevage et, dans une moindre mesure à l'agriculture. Cette différenciation, retrouvée dans tous les compartiments étudiés, démontre que les étangs ne peuvent être considérés comme des entités écologiques interchangeables, mais comme des systèmes uniques nécessitant des approches de gestion différenciées (Downing, 2010 ; Adrian et al., 2009).

Problématique d'échelles

L'étude des petits hydrosystèmes s'inscrit par nature dans une démarche multi-échelles, car ces milieux se caractérisent par une forte variabilité spatiale, saisonnière et biogéochimique. Leur fonctionnement résulte d'interactions imbriquées entre processus physiques, biologiques et géochimiques, qui ne peuvent être appréhendés qu'en combinant différentes échelles d'observation et d'analyse. C'est dans ce cadre conceptuel que s'inscrit l'ensemble de cette thèse.

Au-delà des résultats propres à chaque chapitre, il convient de réfléchir à la cohérence d'ensemble de la démarche entreprise, en particulier au regard des échelles mobilisées et des choix méthodologiques. L'analyse transversale de cette thèse met en évidence une hétérogénéité des échelles, qu'elles soient spatiales (nombre et caractéristiques des étangs étudiés), temporelles (périodicité et durée des suivis) ou thématiques (colonne d'eau vs sédiments, analyses descriptives vs approches prédictives). Cette diversité, si elle peut

soulever des interrogations quant à l'homogénéité de l'ensemble, constitue également une richesse pour appréhender la complexité des petits hydrosystèmes.

D'un point de vue spatial et temporel, les suivis longitudinaux réalisés sur trois étangs pendant un an (chapitres III et IV) forment un noyau cohérent, en documentant la variabilité saisonnière et spatiale des paramètres physico-chimiques, des nutriments et de la matière organique dissoute. Ces études apportent une base solide pour comprendre les processus de surface dans la colonne d'eau. Le chapitre V, plus restreint dans son champ spatial, s'est focalisé sur le compartiment sédimentaire afin de caractériser la matière organique sédimentaire et la contamination métallique, et d'établir des liens avec les dynamiques de surface. Enfin, le chapitre VI a ouvert une perspective complémentaire par la modélisation prédictive, exploitant certaines données collectées pour développer un outil opérationnel de diagnostic.

Ainsi, bien que chaque chapitre mobilise une échelle et un compartiment spécifiques, l'ensemble s'articule de manière progressive et complémentaire : des observations de terrain à l'intégration sédimentaire, puis à la modélisation. Cette organisation reflète une logique ascendante : du descriptif au prédictif ; qui contribue à une meilleure compréhension globale du fonctionnement des étangs.

Certaines limites doivent néanmoins être soulignées. En particulier l'absence de véritable couplage spatio-temporel entre les compartiments eau et sédiments. Cette dissociation s'explique par des dynamiques et des temporalités fondamentalement différentes : la colonne d'eau réagit sur des pas de temps courts, tandis que les sédiments enregistrent les processus sur des échelles plus longues. Une telle asymétrie limite nécessairement la possibilité d'établir une correspondance directe et immédiate entre les deux compartiments et complique la quantification fine des flux verticaux. La non-simultanéité des suivis réalisés sur les différents sites accentue par ailleurs cette difficulté d'interprétation croisée. Malgré ces contraintes, la diversité des approches mobilisées dans ce travail a permis d'élaborer une compréhension intégrée et cohérente du rôle biogéochimique des étangs de la Brenne, constituant ainsi une base solide pour de futurs travaux.

PERSPECTIVES DE RECHERCHE ET DE GESTION

Les résultats de cette thèse mettent en évidence la nécessité d'approfondir et d'élargir les connaissances sur le fonctionnement biogéochimique des étangs de la Brenne. Cela implique, d'une part, une révision et un renforcement des protocoles d'échantillonnage, notamment par l'augmentation de la fréquence des mesures et la prise en compte d'événements ponctuels (assecs, épisodes pluvieux, sécheresse). D'autre part, le déploiement de dispositifs de monitoring automatique (capteurs multi-paramètres, enregistrements en continu) permettrait de mieux caractériser la variabilité temporelle des processus biogéochimiques. Enfin, une approche spatialisée, incluant des suivis à l'échelle de plusieurs étangs et l'analyse des gradients au sein des plans d'eau, offrirait une vision plus intégrée et représentative du fonctionnement global de ce socio-écosystème. Plusieurs pistes de recherche et d'application

apparaissent prioritaires pour consolider les acquis et développer des outils utiles à la gestion durable de ces écosystèmes.

Les dynamiques saisonnières observées confirment la nécessité de disposer de séries temporelles longues pour distinguer les tendances de fond des simples variations interannuelles. De tels suivis permettraient de mieux documenter les événements extrêmes, désormais plus fréquents en Europe tels que décrits par Seneviratne et al., 2021. Pour cela, des dispositifs de suivi à haute fréquence peuvent être mobilisés, tels que les capteurs optiques de fluorescence pour la matière organique dissoute fluorescente (MODF), ou encore l'utilisation d'outils de télédétection, nécessitant le développement de routines d'analyse spécifiques et adaptées aux caractéristiques des étangs, via les satellites Sentinel-2 ou drones hyperspectraux. L'intégration de ces suivis dans des réseaux nationaux tels que SOERE-BV ou OZCAR tel que proposé par Gaillard et al., 2018, renforcerait leur continuité et leur comparabilité, en lien avec des organismes comme l'OFB ou le Parc naturel régional de la Brenne, s'inscrivant ainsi dans une logique de monitoring cohérente avec celle des lacs sentinelles.

Par ailleurs, l'approche multi-compartiments pourrait être étendue à l'étude de la biologie des communautés aquatiques, incluant le plancton (via la cytométrie en flux), les macrophytes (utilisés en bio-indication selon la norme CEN 15460), ainsi que la faune benthique, à l'aide d'indices adaptés de type IBL. Ces indicateurs biologiques complèteraient les dynamiques biogéochimiques déjà décrites (Verneaux et al., 2004 ; Solimini et al., 2006 ; Birk et al., 2012). Des expérimentations in situ, comme les cages benthiques ou l'analyse de biomarqueurs chez les mollusques filtrants et les poissons sentinelles (par exemple, la carpe commune, le brochet, le gardon), permettraient également de mieux appréhender la biodisponibilité réelle des nutriments et des contaminants (Gagné et al., 2004). Une telle approche nécessite une collaboration pluridisciplinaire entre biogéochimistes, écotoxicologues et gestionnaires locaux (pisciculteurs, associations naturalistes), en cohérence avec les démarches intégrées déjà engagées dans certains programmes européens de surveillance (Heiskanen et al., 2022).

Des approches de géochimie isotopique, telle que l'analyse d'isotopes radiogéniques ou artificiels (par exemple le césium-137) ainsi que l'exploitation du signal du carbone "post-bombe", couplées aux analyses d'ICP-MS, effectués dans cette étude, offriraient des marqueurs temporels robustes pour distinguer les sources anciennes et récentes des éléments traces métalliques (ETMs).

Sur le plan de la modélisation, les modèles dits *Extreme Learning Machines* (ELM) ont démontré leur potentiel (Dogan et al., 2009 ; Singh et al., 2009 ; Šiljić et al., 2015 ; Heddam, 2016 ; Raheli et al., 2017), mais pourraient être améliorés en intégrant des variables environnementales externes telles que les données météorologiques incluant les facteurs climatiques, les pratiques agricoles, les indices optiques ou encore des indicateurs de risque écologique. Une approche hybride, combinant des modèles mécanistes (par exemple PCLake+ tel que proposé et décrit par Janssen et al., 2019) à des modèles *data-driven*, permettrait d'obtenir une vision plus robuste et généralisable, les approches dites *physics-informed* ou *IA-Physique*, qui intègrent explicitement des contraintes ou équations biogéochimiques dans les modèles, ont déjà démontré leur efficacité, notamment pour la modélisation de la température des lacs (Willard et al., 2020 ; Read et al., 2019). Ces perspectives rejoignent les constats établis par Maier et al. (2010) sur l'usage des réseaux de neurones pour modéliser

les systèmes hydriques : la combinaison de données empiriques et de modèles mécanistes améliore la performance prédictive. L'objectif à terme serait de concevoir des plateformes de diagnostic opérationnel, analogues aux outils développés dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), mais spécifiquement adaptées aux petits plans d'eau.

Afin de généraliser les résultats, il est indispensable d'élargir le champ d'étude à un réseau plus vaste d'étangs, tout en veillant à maintenir un dispositif de suivi réaliste au regard des ressources mobilisables. Le territoire de la Brenne, riche d'un très vaste ensemble d'étangs, offre un cadre privilégié pour comparer des systèmes contrastés en fonction de leur morphologie, les caractéristiques de leur bassin versant ou de leur mode de gestion. Des comparaisons avec d'autres régions françaises telles que la Dombes, la Sologne ou les Landes, mais aussi avec des systèmes européens comme les polders néerlandais ou les fishponds tchèques, contribueraient à l'établissement de typologies fonctionnelles des petits plans d'eau (Jeppesen et al., 2015). La création de réseaux collaboratifs multi-acteurs, associant chercheurs, gestionnaires et décideurs, faciliterait cette mise en perspective, à l'image du projet EURO-LIMPACS (Moss et al., 2009).

La valorisation des résultats scientifiques en outils concrets pour la gestion constitue également une priorité. Les indicateurs identifiés ; tels que les indices optiques de la MODF, les seuils critiques d'oxygénation ou encore les indices de risque métallique ; pourraient être traduits en protocoles de suivi simplifiés. Par exemple, cela pourrait passer par l'utilisation de capteurs optiques à faible maintenance pour la MODF, ou encore par la mise en place de seuils d'alerte basés sur des mesures ponctuelles d'oxygène en période sensible (nuit, été). Des outils adaptés à une utilisation par les gestionnaires locaux peuvent être envisagés, comme les échantillonneurs passifs POCIS et SPMD (Alvarez et al., 2004 ; Vrana et al., 2005), ou encore des sondes connectées, utilisant des réseaux longue portée à bas débit (tels que LoRaWAN), intégrées à des dispositifs de télémétrie en temps réel. La production de cartes de vulnérabilité, intégrant des données hydrologiques, physico-chimiques et biologiques, permettrait de cibler les étangs les plus sensibles. Ces outils auraient une utilité directe pour les Agences de l'eau, le PNR de la Brenne ou encore les collectivités locales, dans une logique de gestion adaptative face aux impacts du changement climatique.

Enfin, l'appropriation des résultats par les acteurs de terrain pourrait être favorisée à travers des démarches de science participative qui permettraient de renforcer la durabilité des actions de gestion mises en place. Plusieurs modèles de gestion réussis à l'international pourraient d'ailleurs inspirer des adaptations pertinentes pour ce territoire. L'approche de Community-Based Monitoring (CBM), largement développée au Canada, aux États-Unis et en Scandinavie, repose sur l'implication directe des communautés locales dans le suivi de l'état des milieux aquatiques. En mobilisant habitants, associations et usagers autour de protocoles définis conjointement avec les scientifiques, elle permet de produire des données étendues tout en renforçant l'appropriation locale des enjeux de conservation. De son côté, le modèle d'Adaptative Co-Management (ACM), appliqué notamment dans la gestion des zones humides des Everglades (USA), de plusieurs lacs suédois ou des systèmes de polders néerlandais, combine expertise scientifique, connaissances locales et cycles itératifs d'évaluation. Cette approche flexible (planifier, tester, suivre et ajuster) favorise des décisions robustes et évolutives, particulièrement adaptées aux socio-écosystèmes soumis à de multiples pressions.

Enfin, le modèle de Citizen Science for Water Quality, porté par le réseau international GLEON (Global Lake Ecological Observatory Network), actif aux États-Unis, en Nouvelle-Zélande et en Europe (réseau NETLAKE), s'appuie sur la collaboration entre citoyens, chercheurs et gestionnaires autour de capteurs connectés (LoRaWAN) et de plateformes de partage de données. Ce dispositif permet d'obtenir des séries temporelles longues et comparables entre sites, tout en renforçant l'implication du public dans la surveillance écologique.

RESSOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abril, G., Commarieu, M.-V., Etcheber, H., Deborde, J., Deflandre, B., Živađinović, M.K., Chaillou, G., Anschutz, P., 2010. In vitro simulation of oxic/suboxic diagenesis in an estuarine fluid mud subjected to redox oscillations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 88, 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.04.003>

ACTeon et EcoVia. (2011). *Amélioration des connaissances sur les fonctions et usages des zones humides : évaluation économique sur des sites tests – le cas des étangs de la Grande Brenne*. Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer / Economie.eaufrance.

Adrian, R., O'Reilly, C. M., Zagarese, H., Baines, S. B., Hessen, D. O., Keller, W., ... et Winder, M. (2009). Lakes as sentinels of climate change. *Limnology and Oceanography*, 54(6 Pt 2), 2283–2297.

Agence de l'eau Adour-Garonne, 2005, Bilan sur la qualité des eaux du Bassin Adour-Garonne en 2004, Les études de l'Agence de l'eau Adour-Garonne, Toulouse, 52p.

Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 2019. Rapport d'activité de l'agence de l'eau Loire-Bretagne 2018 https://agence.eau-loire-bretagne.fr/files/live/sites/agence/files/Publications/PUBLI_RapportActivite2018.pdf

Aller, R.C. (1988). Benthic Fauna and Biogeochemical Processes at the Sediment-Water Interface. In: Blackburn, T.H. et Sørensen, J. (eds) *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*. Wiley, pp. 301–338.

Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., et Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1640–1648. <https://doi.org/10.1897/03-603>

Anderson, D. M., Glibert, P. M., Burkholder, J. M. (2002). Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition and consequences. *Estuaries*, 25, p. 704-726.

Angelotti, de Ponte Rodriguez Natalia, Lorena Costa Araújo, Arthur Guillot-Le Goff, Mohamed Saad, Philippe Dubois, et al. (2023). Fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter for water quality monitoring in urban waterbodies. *Novatech, Graie*, Jul 2023, Lyon, France. fahal-04186694f

Angulo, C., Cabestany J., Rodríguez P., Batlle M., González A et de Campos S., 2012. Fuzzy expert system for the detection of episodes of poor water quality through continuous measurement. *Expert Systems with Applications*, 39, 1011–1020.

Ansari, A.A., Gill, S.S. (Eds.). (2013). *Eutrophication: Causes, Consequences and Control* (Vol. 2). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7814-6>

Ansari, A.A., Gill, S.S., Khan, F.A. (2010). Eutrophication: Threat to Aquatic Ecosystems. In: Ansari, A., Singh Gill, S., Lanza, G., Rast, W. (eds) Eutrophication: causes, consequences and control. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9625-8_7

Aquaconseils (2007). *Étude diagnostic des cours d'eau et programmation des travaux* (phase 1) [Rapport]. SIAEBVELG.

https://www.gesteau.fr/sites/default/files/rapport_diagnostic_cours_deau_2007.pdf

Arrêté du 16 novembre 2001 relatif à la liste des types d'habitats naturels et des espèces de faune et de flore sauvages qui peuvent justifier la désignation de zones spéciales de conservation au titre du réseau écologique européen Natura 2000, publié au *Journal officiel* le [7 février 2002]. NOR : ATEN0100422A.

Arrêté du 22 décembre 1989 portant classement du territoire de la Brenne en parc naturel régional, publié au *Journal officiel* le [31 décembre 1989]. NOR : PRME8961122A.

Arrêté du 27 août 1999 portant application du décret n° 96-102 du 2 février 1996 et fixant les prescriptions générales applicables aux opérations de création d'étangs ou de plans d'eau soumises à déclaration en application de l'article 10 de la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau et relevant des rubriques 2.7.0 (1°, b) et 2.7.0 (2°, b) de la nomenclature annexée au décret n° 93-743 du 29 mars 1993 modifié, publié au *Journal officiel* le [29 août 1999]. NOR : ATEE9980255A.

Aw, S., N'Goran, E.B.Z., Koffi, G.A.R., Assidjo, N.E. (2016). *Étude de la matière organique dissoute fluorescente (MODF) des lacs de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire) par l'utilisation du Parallel Factors Analysis (PARAFAC)*. Larhyss Journal, Vol. 13, n°2, pp. 31-44.

Bacon, J. R., Butler, O. T., Cairns, W. R. L., Cook, J. M., Mertz-Kraus, R., et Tyson, J. F. (2019). Atomic Spectrometry Update – a review of advances in environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(1), 9-58. DOI :<https://doi.org/10.1039/C8JA90044B>.

Baker, A, Inverarity R, Charlton M, et al., detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution*. 2003 ;124:57-70.

Baker, A, Spencer RG. Characterization of dissolved organic matter drome source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ*. 333. 2004 ;217-232.

Baldwin, D. S., Mitchell, A. (2000). The effects of drying and re-flooding on the sediment and soil nutrient dynamics of lowland river-floodplain systems: A synthesis. *Regulated Rivers: Research & Management*, 16, 457-467.

Ballut, C. 2000 : Evolution environnementale de la Limagne de Clermont Ferrand au cours de la seconde moitié de l'Holocène (Massif central français) : Thèse de doctorat « Géographie ». Limoges : Université Blaise Pascal, 2000, 1 vol.

Banas, D. Flux de matière en étangs piscicole extensifs rétention, sédimentation, exportation ; Mémoire de thèse, université de Metz, 2001.

Barbe, J., Schlumberger O., Bouretz N. Evaluation de la production piscicole potentielle des étangs. Ingénieries - E A T, IRSTEA édition 2000, p. 49 - p. 62. <hal-00464073>

Barraud, J. (1625). Coutumes du comté et pays de Poictou, anciens ressorts et enclaves d'iceluy. Poitiers : Imp. ord. du Roy.

Bartout, P. et Touchart, L. (2013). L'inventaire des plans d'eau français : outil d'une meilleure gestion des eaux de surface. *Annales de géographie*, 691(3), 266-289. <https://doi.org/10.3917/ag.691.0266>.

Bartrons, M., Yang, J., Cuenca-Cambronero, M. *et al.* Why ponds concentrate nutrients: the roles of internal features, land use, and climate. *Hydrobiologia* (2025). <https://doi.org/10.1007/s10750-025-05907-0>

Bascher, J. De 1979 : Le prieuré de Loups, première fondation de l'abbaye de Fontgombault et les seigneurs de Brenne. 1096-1791. R.A.C. ; 105ème année, 1979, p. 11-54.

Baskin, D. K.; Atomic H/C Ratio of Kerogen as an Estimate of Thermal Maturity and Organic Matter Conversion. *AAPG Bulletin* 1997;; 81 (9): 1437–1450.

Bastviken, D, Santoro AL, Marotta H, Pinho LQ, Calheiros DF, Crill P, Enrich-Prast A. Methane emissions from Pantanal, South America, during the low water season: toward more comprehensive sampling. *Environ Sci Technol.* 2010 Jul 15;44(14):5450-5. DOI: [10.1021/es1005048](https://doi.org/10.1021/es1005048)

Bastviken, D., J. Cole, M. Pace, and L. Tranvik (2004), Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate, *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB4009, doi:[10.1029/2004GB002238](https://doi.org/10.1029/2004GB002238).

Battin, T., Kaplan, L., Findlay, S. et al. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geosci* 1, 95–100 (2008). <https://doi.org/10.1038/ngeo101>

Beaupied, H. Le cycle de l'azote dans les étangs. In : la pisciculture en étang. Billard R. (Ed.), INRA, 81-97, 1980.

Bédoucha, G., 2011. Rare ou abondante, l'eau précieuse. En France, l'exemple de la Brenne des étangs, *Anuário Antropológico* [En ligne], v.36 n.1, mis en ligne le 24 novembre 2015. DOI : <https://doi.org/10.4000/aa.1139>

Benarrous, R., 2009. La Grande Brenne aux périodes préindustrielles (Indre). Contribution à l'histoire des paysages, des étangs et des relations sociétés/milieus dans une zone humide continentale. Approches historique, archéologique et paléo-environnementale. Archéologie et Préhistoire. Université Panthéon-Sorbonne - Paris I. Français. (NNT :). (tel-00575810v2)

Benarrous, R., 2017. La grande Brenne : Histoire d'une zone humide continentale et de ses étangs : du paysage imaginaire à l'interaction de l'homme avec son environnement, aux périodes préindustrielles. *Supplément à la Revue archéologique du Centre de la France*. ISSN 1159-7151.

Berelson, W M; Hammond, D E; Johnson, K S (1990): Benthic fluxes and pore water studies from sediments of the central equatorial north Pacific: Nutrient diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 3001-3012.

Berner, R.A. Early diagenesis. A theoretical approach, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments. Princeton University Press. Princeton, 1980.

- Bertin, V., Dutartre A., Caro A., Boutry S., Jan G., 2012. Communautés végétales aquatiques des lacs médocains. Rapports Irstea, REBX, CARMA, 54 p.
<https://www.lacsmedocains.fr/media/2312.pdf>
- Beuffe, et al., 1992. Impact du défrichement à but maïsicole sur la qualité des eaux superficielles en forêts landaise : application à quatre bassins versants tributaires / volets « apports nutritifs 2/ volet hydrométrie. Archivage : SIAEBVELG.
- Beusen, A. H., Bouwman, A. F., Van Beek, L. P., Mogollón, J. M., et Middelburg, J. J. (2016). Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum. *Biogeosciences*, 13(8), 2441.
- Biggs, J., Williams, P., Whitfield, M., Nicolet, P. and Weatherby, A. (2005), 15 years of pond assessment in Britain: results and lessons learned from the work of Pond Conservation. *Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.*, 15: 693-714. <https://doi.org/10.1002/aqc.745>
- Bilal, M. (2010). *Traçage des matières organiques dissoutes par fluorescence dans les bassins versants agricoles* (Thèse de doctorat, Agrocampus Ouest, Rennes).
- Billard, R. La pisciculture en étang. INRA Publi., 434 p., 1981. (hal-01600996)
- Billerbeck, M., Werner U., Polerecky L., Walpersdorf E., DeBeer D., Huettel M. (2006). Surficial and deep pore water circulation governs spatial and temporal scales of nutrient recycling in intertidal sand flat sediment. *Marine Ecology Progress Series*. 326. 10.3354/meps326061.
- Birk, S., Bonne, W., Borja, A., Brucet, S., Courrat, A., Poikane, S., ... et Hering, D. (2012). Three hundred ways to assess Europe's surface waters: An almost complete overview of biological methods to implement the Water Framework Directive. *Ecological Indicators*, 18, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.10.009>
- Blanchet, H., Gouillieux B., 2016. Contrôle de surveillance 2015. Évaluation de l'amplitude des blooms de macroalgues opportunistes dans la masse d'eau « lac d'Hossegor ». Rapport final AST 2015-114. Université de Bordeaux / UMR EPOC. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00767/87939/>
- Bloesch, J., Stadelmann, P., et Bühner, H. (1977). Primary production, mineralization, and sedimentation in the euphotic zone of two Swiss lakes. *Limnology and Oceanography*, 22(3), 511-526.
- Boatman, C. and Murray J. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: process and control of adsorption. *Limnology and Oceanography*, 27 (1), 99-110, 1982.
- Bonnet, M.-P., 1998. Fonctionnement d'un écosystème lacustre : modélisation des successions planctoniques de la retenue de Villerest (Loire, France) ; mémoire des sciences de la terre, école des mines de Paris.
- Bonnet, M-P., 2014. *Hémorragie du postpartum : profil épidémiologique et évaluation des pratiques d'anesthésie-réanimation en France*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). <https://theses.hal.science/tel-00978795v1>
- Bornette, G., Claquin P., Anschutz P. Chapelle A., Durand P., Gascuel C., Gascuel D., Gross E., Humbert J.-F., Lemesle S., Le Pape O., Pannard A., Pinay G., Rossi N., Souchon Y., Souchu P. Mécanismes et conséquences de l'eutrophisation. Pages 405-647, In : L'eutrophisation :

manifestations, causes, conséquences et prédictibilité. Rapport d'Expertise scientifique collective, Rapport CNRS- Ifremer-INRA- Irstea (France), 1283 pages, 2017.

Boufekane, A, Meddi M, Maizi, D, Busico D. 2024. Performance of artificial intelligence model (LSTM model) for estimating and predicting water quality index for irrigation purposes in order to improve agricultural production. *Environ Monit Assess* 196, 1049. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13211-y>

Bougherira, N, Hani A, Toumi F, et al. Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux de la plaine de la Meboudja (Algérie). *Hydrological Sciences Journal*. 2017 ;62 :1290–1300.

Boullard, C. (2014). Étude de l'influence de la gestion piscicole sur les anatidés nicheurs des étangs de Sologne et proposition de mesures de gestion en faveur de leur habitat. *Sciences agricoles*. (dumas-01090502)

Bourrelrier, P., Berthelin J. Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. Lavoisier, Paris. CR, Acc Sci,42 ; 1998.

Bouscasse, H., Defrance P., Duprez C., Strosser P., Beley Y., et al., Evaluation économique des services rendus par les zones humides - Enseignements méthodologiques de monétarisation. [Rapport Technique] irstea. 2011, pp.216. fthal-02596502.

Boynton, W.R., Murray, L., Hagy, J.D. et al. A comparative analysis of eutrophication patterns in a temperate coastal lagoon. *Estuaries* 19, 408–421 (1996). <https://doi.org/10.2307/1352459>

Brothers, S., S. Hilt, S. Meyer, and J. Köhler. 2013. Plant community structure determines primary productivity in shallow, eutrophic lakes. *Freshw. Biol.* 58: 2264–2276.

Brunet, C. E., Gemrich E. R.C., Biedermann S., Jacobson P. J., Schilling K. E., Jones C. S., Graham A. M., Nutrient capture in an Iowa farm pond: Insights from high-frequency observations. *Journal of Environmental Management*, Volume 299, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113647>.

Brzezinski, M.A. (1985). The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables¹. *Journal of Phycology*, 21: 347-357. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1985.00347.x>

Buquet, D. Cycle des éléments biogènes dans les lacs côtiers en Gironde ; Thèse en Biodiversité et Ecologie. Université de Bordeaux, 2017.

Caijie, L. ; Xiaoying, L. ; Zhang, W. ; Huiliang, W. ; Xiaofan, Z. ; Li, H. (2025). Nitrogen removal efficiency and driving factors in typical ponds from a hilly region in the upper Lake Taihu Basin. *Journal of Lake Sciences*. 37. 1279-1289. 10.18307/2025.0422.

Calvert, S.E. (2004). Beware intercepts: interpreting compositional ratios in multi-component sediments and sedimentary rocks, *Organic Geochemistry*, Volume 35, Issue 8, Pages 981-987, <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.03.001>.

Campbell, R. Microbial ecology. In: Basic microbiology. (Ed.), Blackwell scientific publications, Oxford, 148 p, 1977.

Carlson, R.E., 1977. A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography* 22:361 369.

- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N. and Smith, V.H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8: 559-568. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1998\)008\[0559:NPOSWW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2)
- Carstea, EM, Baker A, Pavelescu G, et al. Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. *Hydrological Processes: An International Journal*. 2009; 23:1937–1946.
- Carvalho, L, Mackay EB, Cardoso AC, Baattrup-Pedersen A, Birk S, Blackstock KL, Borics G, Borja A, Feld CK, Ferreira MT, Globevnik L, Grizzetti B, Hendry S, Hering D, Kelly M, Langaas S, Meissner K, Panagopoulos Y, Penning E, Rouillard J, Sabater S, Schmedtje U, Spears BM, Venohr M, van de Bund W, Solheim AL. (2019). Protecting and restoring Europe's waters: An analysis of the future development needs of the Water Framework Directive. *Sci Total Environ*. 658:1228-1238. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.255.
- Carvalho, L., Lepisto L., Rissanen J., Pietilainen O., Rekolainen S., Torok L., Solheim A., Saloranta T., Ptacnik R., Tartari G., Cardoso A., Premazzi G., Gunn I., Penning W., Hanganu J., Hellsten S., Ibram O., Navodaru I., (2006). Nutrients and eutrophication in lakes, in SOLIMINI A., CARDOSO A.-C., HEISKANEN A.-S. (eds.), Indicators and methods for the ecological status assessment under the Water Framework Directive: Linkages between chemical and biological quality of surface waters, REBECCA, Italie, pp. 3-32.
- Chen, H.M, Lo S.L., 2010. Prediction of the effluent from a domestic wastewater treatment plant of CASP using gray model and neural network. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162(1-4), 265-75.
- Chen, R., Deng M., He X., Hou J.; Enhancing Nitrate Removal from Freshwater Pond by Regulating Carbon/Nitrogen Ratio. *Frontiers in Microbiology*, Volume 8, 2017. DOI=10.3389/fmicb.2017.01712
- Chen, Y.-J., Chou, W.-C., Tseng, H.-C., Shiu, R.-F., Lee, M.-C., Nan, F.-H., et Yeh, H.-Y. (2025). Biogenic CO₂, CH₄, and N₂O Emissions from Abalone Culture in Tidal Ponds. *Environments*, 12(9), 313. <https://doi.org/10.3390/environments12090313>
- Chénon, E. (1916). Le « pays » de Berry et le « détroit » de sa coutume. Paris : Sirey, 1916. (Extrait de la Nouvelle revue historique de droit français et étranger, t. XXXVIII et XXXIX, années 1914-1916).
- Chicco, D, Warrens, M.J, Jurman, G. 2021. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *PeerJ Comput. Sci*. 7, e623.
- Choffel, Q., La différenciation des masses d'eau à l'intérieur de l'étang : stratification verticale, zonation horizontale, bilan thermique et centre thermique. *Géographie*. Université d'Orléans, 2019. Français. NNT: 2019ORLE1167.el-02920299.
- Çimen, Mesutoğlu Ö, Gök O. Prediction of COD in industrial wastewater treatment plant using an artificial neural network. *Sci Rep*. 2024 Jun 14;14(1):13750. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-64634-z>
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation–emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51(4), 325–346.

Cole, G. A., textbook of Limnology, University of Michigan, Ed Mosby (1975), 283 p. ISBN: 080161015X, 9780801610158.

Cole, G. et Weihe P. (2015). Textbook of Limnology. 440 pages, Waveland Press ISBN: 978-1-4786-2307-6.

Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F. et al. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 172–185 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>

Conley, DJ, Paerl HW, Howarth RW, Boesch DF, Seitzinger SP, Havens KE, Lancelot C, Likens GE. Ecology. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. *Science*. 2009 Feb 20;323(5917):1014-5. doi: 10.1126/science.1167755.

Cooper, S.R., Brush, G.S. A 2,500-year history of anoxia and eutrophication in Chesapeake Bay. *Estuaries* 16, 617–626 (1993). <https://doi.org/10.2307/1352799>

Cowen, W.F. and Lee G.F., 1976. Algal nutrient availability and limitation in Lake Ontario during IFGYL. Part 1. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Duluth, MN, EPA-600/3-76-094a:218.

Coynel, A, Blanc G, Marach A, et al. Assessment of metal contamination in a small mining and smelting affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environnemental monitoring*. 2009;

Crouzet, P., Beauzamy B., Carlier C., Analyse des tendances de la composition des eaux par stratification. Application pilote dans le cadre DPSIR de l'AEE. Congrès SHF, 30es Journées de l'hydraulique, Mesures Hydrologiques et Incertitudes en Hydrométrie et Qualité de l'eau. Paris, 1 et 2 avril 2008. https://www.persee.fr/doc/jhydr_0000-0001_2008_act_30_1_1049

Csábrági, A., Molnár S., Tanos P et Kovács J., 2016. Application of artificial neural networks to the forecasting of dissolved oxygen content in the Hungarian section of the river Danube. *Ecological Engineering*, 100, 63–72.

Cyprien, A.-L., Chronologie de l'interaction de l'homme et du milieu dans l'espace central et aval de la Loire (Ouest de la France) : Thèse de doctorat « Biologie ». Nantes : Université de Nantes, édité par le Groupe d'Etudes des Milieux Naturels, 2001, 2 vol.

De Assunção, F.A., Von Sperling M. Influence of temperature and pH on nitrogen removal in a series of maturation ponds treating anaerobic effluent. *Water Sci Technol*. 2013;67(10):2241-8. doi: 10.2166/wst.2013.111

Dearing, JA, Yang X, Dong X, Zhang E, Chen X, Langdon PG, Zhang K, Zhang W, Dawson TP. Extending the timescale and range of ecosystem services through paleoenvironmental analyses, exemplified in the lower Yangtze basin. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2012 May 1;109(18):E1111-20. doi: 10.1073/pnas.1118263109

Delarue, F., Derenne, S., Sugitani, K., Baudin, F., Westall, F., Kremer, B., Tartese, R., Gonzalez, A., Robert, F., (2018). What is the meaning of Hydrogen-to-Carbon ratio determined in Archean organic matter? *Organic Geochemistry*. 122. [10.1016/j.orggeochem.2018.05.013](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.05.013).

Dennis, C. G., Welch E. B., Peterson S. A., Nichols S. A. (2005). Restoration and management of lakes and reservoirs. ISBN 0-7484-0772-3.

Despreaux, M. (1990). Le phosphore et l'azote dans les sédiments du fleuve Charente, variabilité potentielle. Thèse, université Lyon I, 199p.

Devez, A, Gomez E, Gilbin R, Elbaz-Poulichet F, Persin F, Andrieux P, Casellas C. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Sci Total Environ.* 2005 Sep 15 ;348(1-3) :82-92. Doi : 10.1016/j.scitotenv.2005.01.004.

Diab, W. Etude des propriétés physico-chimiques et colloïdales du bassin de la rivière Litani, Liban. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2016, 214 p.

Diaz, R. J., Solan M., Raymond M.V. A review of approaches for classifying benthic habitats and evaluating habitat quality, *Journal of Environmental Management*, Volume 73, Issue 3, 2004, Pages 165-181, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.06.004>.

Diaz, R. J., Rosenberg R. (2008). Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321, 926-929. DOI: [10.1126/science.1156401](https://doi.org/10.1126/science.1156401)

Digital Earth Africa. (2025). Empowering Africa's water stewardship with EO data: Inside the SDG Water Quality Notebook. <https://digitalearthafrika.org/en/za/empowering-africas-water-stewardship-with-eo-data-inside-the-sdg-water-quality-notebook/?utm>

Disnar, J.R., Guillet, B., Kéravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34, 327–343.

Dodds, W. K., Bouska W.W., Eitzmann J. L., Pilger T. J., Pitts K.L., Riley A. J., Schloesser J. T., and Thornbrugh D.J., 2008. Eutrophication of US freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental Science et Technology*, 43, 12–19.

Dogan, E., Ates A., Yilmaz E.C., 2008. Application of Artificial Neural Networks to Estimate Wastewater Treatment Plant Inlet Biochemical Oxygen Demand. *Environmental Progress* 27 (4): 439-446.

Dogan, E., Sengorur B., Koklu R., 2009. Modeling biochemical oxygen demand of the Melen River in Turkey using an artificial neural network technique. *J Environ Manag*, 90, 1229–1235. doi: <https://doi.org/10.1306/3B05BB14-172A-11D7-8645000102C1865D>

Douglas, P. M.J., Stratigopoulos E., Park S., Keenan B., Spatial differentiation of sediment organic matter isotopic composition and inferred sources in a temperate forest lake catchment. *Chemical Geology*, Volume 603, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120887>.

Dourmad, J.-Y., Boudon, A., et Narcy, A. (2020). Le phosphore dans les systèmes d'élevage. *INRAE Productions Animales*, 33(1). <https://doi.org/10.20870/productions-animales.2020.33.1.3126>

Downing, B. D., Pellerin, B. A., Bergamaschi, B. A., Saraceno, J., et Kraus, T. E. C. (2012). Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in rivers and streams. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(10), 767–775. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.767>

Downing, J. A. (2010). Emerging global role of small lakes and ponds: Little things mean a lot. *Limnetica*, 29(1), 9–24. <https://doi.org/10.23818/limn.29.02>

- Downing, J. A., Prairie, Y. T., Cole, J. J., Duarte, C. M., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., McDowell, W. H., Kortelainen, P., Caraco, N. F., Melack, J. M., Middelburg, J. J., (2006). The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments, *Limnology and Oceanography*, 51, <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.5.2388>
- Drever, J.I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments* (3rd ed.). Prentice Hall.
- Drever, J.I. (2005). *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: Treatise on Geochemistry*. Elsevier.
- Duarte, C. M., Prairie, Y. T., Montes, C., Cole, J. J., Striegl, R., Melack, J., et Downing, J. A. (2008). CO₂ emissions from saline lakes: A global estimate of a surprisingly large flux. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113(4), Article G04041. <https://doi.org/10.1029/2007JG000637>
- Dudgeon, D, Arthington AH, Gessner MO, Kawabata Z, Knowler DJ, Lévêque C, Naiman RJ, Prieur-Richard AH, Soto D, Stiassny ML, Sullivan CA. Freshwater biodiversity: importance, threats, status and conservation challenges. *Biol Rev Camb Philos Soc*. 2006 May;81(2):163-82. DOI: [10.1017/S1464793105006950](https://doi.org/10.1017/S1464793105006950)
- Dumasy, et al. (1993). *Agriculteurs et métallurgistes : catalogue d'exposition*. Saint-Marcel.
- Duplan, C. (1930). *Les aspects naturels et les sols de l'Indre*. Paris : Mellotée, 319 p.
- Durand, C, Ruban V, Amblès A. Mobility of trace metals in retention pond sediments. *Environ Technol*. 2004 Aug ;25(8) :881-8. Doi : [10.1080/09593330.2004.9619381](https://doi.org/10.1080/09593330.2004.9619381). PMID : 15366555.
- Eaufrance, OFB (2018). *Lacs et étangs, des écosystèmes riches et dynamiques*. Consulté le 30 novembre 2022. <https://www.eaufrance.fr/lacs-et-etangs-des-ecosystemes-riches-et-dynamiques>
- Eaufrance (2023). *La qualité des plans d'eau*. <https://www.eaufrance.fr/la-qualite-des-plans-deau>
- Elser, J.J., Sterner, R.W., Gorokhova, E., Fagan, W.F., Markow, T.A., Cotner, J.B., Harrison, J.F., Hobbie, S.E., Odell, G.M. and Weider, L.W. (2000), Biological stoichiometry from genes to ecosystems. *Ecology Letters*, 3: 540-550. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2000.00185.x>
- Emamgholizadeh, S., Kashi H., Marofpoor I etZalaghi E., 2014. Prediction of water quality parameters of Karoon River (Iran)by artificial intelligence-based models. *Int. J. Environ. Sci.Technol*, 11(3), 645–656.
- Emerson, S., Bender M. (1981). "Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep-sea: Calcium carbonate preservation." *Journal of Marine Research* 39, (1). https://elischolar.library.yale.edu/journal_of_marine_research/1537
- Espitalié, J., Deroo, G., et Marquis, F. (1985). Rock-Eval pyrolysis and its applications. *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 40, 563–579.
- EU Official Journal, Directive 2006/44/EC: https://eurlex.europa.eu/eli/dir/2006/44/oj?eliuri=eli%3A2006%3A44%3Aojetlo%3Afr#ntr4-L_2006264FR.01002401-E0004

European Parliament; Environmental policy : water protection and management, 04-2025 : <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/fr/sheet/74/protection-et-gestion-des-eaux>

Fagerbakke, K.M, Heldal, M., Norland, S. (1996). Content of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulfur and Phosphorus in Native Aquatic and Cultured Bacteria. *Aquatic Microbial Ecology - Aquat Microb Ecol.* 10. 15-27. 10.3354/ame010015.

Falkowski, P, Scholes RJ, Boyle E, Canadell J, Canfield D, Elser J, Gruber N, Hibbard K, Högberg P, Linder S, Mackenzie FT, Moore B 3rd, Pedersen T, Rosenthal Y, Seitzinger S, Smetacek V, Steffen W. The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system. *Science.* 2000 Oct 13 ;290(5490) :291-6. DOI : [10.1126/science.290.5490.291](https://doi.org/10.1126/science.290.5490.291)

Fauvel, Y. La pollution bactérienne des eaux et des coquillages de l'étang de Thau. *Science et Pêche (ISTPM).* 1966 ;152 :1-11.

Fee, E. J., Hecky, R. E., Kasian, S. E. M., et Cruikshank, D. R. (1996). Effects of lake size, water clarity, and climatic variability on mixing depths in Canadian Shield lakes. *Limnology and oceanography*, 41(5), 912-920.

Félix-Faure, Jim, Chanudet Vincent, Walter Christian, Dorioz Jean Marcel, Baudoin Jean-Marc, et al. Evolution des sols ennoyés sous les retenues de barrage : Influence sur l'écologie des plans d'eau et la dynamique des gaz à effet de serre. *Étude et Gestion des Sols*, 2017, 24 (1), pp.45-58.

Felzines, J.-C. 1997. « Le peuplement végétal des étangs. » *Journal de Botanique. Société botanique de France* 2 : 45–68.

Fernández, B., Claverie, F., Pécheyran, C., et Donard, O. F. X. (2008). Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP-MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(3), 367–377. DOI : <https://doi.org/10.1039/B711247E>.

Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C., et Cossa, D. (2010). *In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. Applied Geochemistry*, 25(7), 984–995.

Filhol, R. (1956). *Le vieux coutumier du Poitou, 1417.* Bourges : Tardy.

Filstrup, C. T., et Lind, O. T. (2010). Sediment transport mechanisms influencing spatiotemporal resuspension patterns in a shallow, polymictic reservoir. *Lake and Reservoir Management*, 26(2), 85–94. <https://doi.org/10.1080/07438141.2010.490771>

Finkel, Z. V., Beardall J., Flynn K.J., Quigg A., Rees T.A.V., Raven J.A. Phytoplankton in a changing world: cell size and elemental stoichiometry, *Journal of Plankton Research*, Volume 32, Issue 1, January 2010, Pages 119–137, <https://doi.org/10.1093/plankt/fbp098>

Förstner, U., et Wittmann, G. T. W. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment* (2nd ed.). Springer.

Gagné, F., Blaise C., Hellou J. Endocrine disruption and health effects of caged mussels, *Elliptio complanata*, placed downstream from a primary-treated municipal effluent plume for 1 year. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol.* 2004 May;138(1):33-44. doi: [10.1016/j.cca.2004.04.006](https://doi.org/10.1016/j.cca.2004.04.006). PMID: 15313444.

Gagnon, J., 2009. Impact des différentes formes d'azote (Urée, NH_4^+ , NO_3^-) sur la croissance des plants et sur le lessivage des engrais. Mémoire de maîtrise, Faculté de foresterie, Université Laval. Québec : Direction de la recherche forestière, Ministère des Ressources naturelles et de la Faune.

Gaillard, J., 2014. Rôle des étangs de barrage à vocation piscicole dans la dynamique des micropolluants en têtes de bassins versants. Univ. Lorraine, Thèse de doctorat en Sciences agronomiques, 180 p.

Gaillardet, J., Braud I., Hankard F., Anquetin S., Bour O., et al.. OZCAR : The French Network of Critical Zone Observatories. *Vadose Zone Journal*, 2018, 17 (1), pp.1-24.

Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G. et al. Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future. *Biogeochemistry* 70, 153–226 (2004). <https://doi.org/10.1007/s10533-004-0370-0>

Gardaix, J., 2012. Qualité des eaux des lacs de Carcans-Hourtin et de Lacanau - Etude des paramètres azote et phosphore - Données scientifiques et bibliographiques, Rapport de Postdoctorat, université de Bordeaux 3.

Geider, R.J., La Roche, J. (2002). Redfield revisited: variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. *European Journal of Phycology*, 37, 1–17.

Gilbert, P. J., Taylor S., Cooke D. A., Deary M. E., Jeffries M.J., Quantifying organic carbon storage in temperate pond sediments. *Journal of Environmental Management*, Volume 280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111698>.

Girard, L., Davidson T. A., Tolon V., Bucak T., Rouified S., Wezel A., Robin J. The balance of carbon emissions versus burial in fish ponds: The role of primary producers and management practices. *Aquaculture Reports*, Volume 39, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2024.102456>.

Girdner, S. and Sprague, J. (2025), Seasonal patterns of phytoplankton photoacclimation in a dimictic oligotrophic lake over 5 yr: Implications for chlorophyll as an estimate of biomass. *Limnol Oceanogr*, 70: S28-S39. <https://doi.org/10.1002/lno.12547>

GIS Sol, 2011, L'état des sols de France, Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 188p. https://www.gissol.fr/rapports/synthese_HD.pdf

Gislain, G. (1984). Le rôle des étangs dans l'alimentation médiévale. In : – Manger et Boire au Moyen Age, tome I : Aliments et société : actes du colloque de Nice (15-17 oct. 1982). Nice : Les Belles Lettres, 1984, p. 89-101. (Publications de la Faculté de lettres et de sciences humaines de Nice ; n° 27, 1ère série).

Golterman, H.L. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. *Verh.int. verein. Limn.* 22, 23-59, 1984.

Golterman, H.L. The distribution of phosphate over iron-bound and calcium-bound phosphate in stratified sediments. *Hydrobiologia*, 364, 75-81, 1998.

Gordon, B. A., Dorothy, O., et Lenhart, C. F. (2020). Nutrient Retention in Ecologically Functional Floodplains: A Review. *Water*, 12(10), 2762. <https://doi.org/10.3390/w12102762>

Gou, R., Feng Jianxiang, Zhou Haichao, Lang Tao, Zhao Jiayu, Mo Lidong, Song Shanshan, Lin Guanghui. CO₂ fluxes contrast between aquaculture ponds and mangrove forests and its implications for coastal wetland rehabilitation in Leizhou Peninsula, China. *Agriculture, Ecosystems et Environment*, Volume 367, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.agee.2024.108968>.

Grabski, M., Kotlarska E., Łuczkiwicz A., Hryniewicz K., Węgrzyn G., Szymczycha B.; Spatial and seasonal distribution of selected nitrogen cycle genes in deep waters of the Baltic Proper. *Frontiers in Marine Science*, Volume 12, 2025. DOI= [10.3389/fmars.2025.1456825](https://doi.org/10.3389/fmars.2025.1456825)

Grilli, F., et al. (2023). *Sensitivity of small alpine lakes to diffuse pressures and climate change*. *Journal of Limnology*.

Grilli, R., DelSontro, T., Garnier, J., Jacob, F., et Némery, J. (2023). A novel high-resolution in situ tool for studying carbon biogeochemical processes in aquatic systems: The Lake Aiguebelette case study. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 128, e2022JG007200. <https://doi.org/10.1029/2022JG007200>

Guillemot, H. (1993). *Des étangs et des hommes*. Livre publié par la Maison de la Pisciculture : Ecomusée de la Brenne.

Hanson, P., Carpenter, S., Cardille, J., Coe, M., et Winslow, L. (2007). Small lakes dominate a random sample of regional lake characteristics. *Freshwater Biology*. 52. 814 - 822. [10.1111/j.1365-2427.2007.01730.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2007.01730.x).

Harrison, J. A., Maranger, R. J., Alexander, R. B., Giblin, A. E., Jacinthe, P.-A., Mayorga, E., Seitzinger, S. P., Sobota, D. J., & Wollheim, W. M. (2009). The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs. *Biogeochemistry*, 93(1/2), 143–157. <http://www.jstor.org/stable/40647933>

He, Y., Zhang P., Xu F., Zhao L., Zhang J. Seasonal nutrients variation, eutrophication pattern, and Chlorophyll a response adjacent to Guangdong coastal water, China. *Frontiers in Marine Science*, volume 10 – 2023. <https://doi.org/10.3389/fmars.2023.1236609>

Heddiam, S. Simultaneous modelling and forecasting of hourly dissolved oxygen concentration (DO) using radial basis function neural network (RBFNN) based approach: a case study from the Klamath River, Oregon, USA. *Model. Earth Syst. Environ.* 2, 135 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40808-016-0197-4>

Heddiam, S., 2017. Fuzzy Neural Network (EFuNN) for Modelling Dissolved Oxygen Concentration (DO). *Intelligence Systems in Environmental Management. Theory and Applications*, 231-253.

Heddiam, S., Lamda H. et Filali S., 2016. Predicting Effluent Biochemical Oxygen Demand in a Wastewater Treatment Plant Using Generalized Regression Neural Network Based Approach: A Comparative Study. *Environmental Processes*, 3(1), 153–165. DOI: 10.1007/s40710-0160129-3 DOI: [10.1007/s40710-016-0129-3](https://doi.org/10.1007/s40710-016-0129-3)

Heiskanen, J., Brümmer, C., Buchmann, N., Calfapietra, C., Chen, H., Gielen, B., ... Kutsch, W. (2022). *The Integrated Carbon Observation System in Europe*. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 103(3)

- Hem, J. D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (3rd ed.). U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hinden, H, Oertli B, Menetrey N, Sager L, Lachavanne JB. 2005. Alpine pond biodiversity: what are the related environmental variables? *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 15: 613–624.
- Holdren, G. C., et Armstrong, D. E. (1986). Interstitial ion concentrations as an indicator of phosphorus release and mineral formation in lake sediments. In *Sediments and Water Interactions: Proceedings of the Third International Symposium on Interactions Between Sediments and Water*, held in Geneva, Switzerland, August 27–31, 1984 (pp. 133-147). New York, NY: Springer New York.
- Holgerson, M. A., Richardson, D. C., Roith, J., Bortolotti, L. E., Finlay, K., Hornbach, D. J., et al. (2022). Classifying mixing regimes in ponds and shallow lakes. *Water Resources Research*, 58, e2022WR032522. <https://doi.org/10.1029/2022WR032522>
- Holgerson, M. et Raymond, P. (2016). Large contribution to inland water CO₂ and CH₄ emissions from very small ponds. *Nature Geoscience*. 9. [10.1038/ngeo2654](https://doi.org/10.1038/ngeo2654).
- Howarth, R.W and Marino R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.*, 51, 364–376. <https://doi.org/10.3917/ag.708.0143>.
- Huang, G (2015) What are extreme learning machines? Filling the gap between Frank Rosenblatt's dream and John von Neumann's puzzle. *Cogn Comput* 7:263–278. [doi:10.1007/s12559-015-9333-0](https://doi.org/10.1007/s12559-015-9333-0)
- Huang, GB, Zhou H, Ding X, Zhang R (2012) Extreme learning machine for regression and multiclass classification. *IEEE Trans Syst Man Cybern Part B Cybern* 42:513–529. [doi:10.1109/TSMCB.2011.2168604](https://doi.org/10.1109/TSMCB.2011.2168604)
- Huang, GB, Zhu QY, Siew CK (2004) Extreme learning machine: a new learning scheme of feedforward neural networks. In: *IEEE Proceedings of International Joint Conference on Neural Networks*, vol. 2, pp 985–990. [doi:10.1109/IJCNN.2004.1380068](https://doi.org/10.1109/IJCNN.2004.1380068)
- Huang, GB, Zhu QY, Siew CK (2006) Extreme learning machine: theory and applications. *Neurocomputing* 70(1–3):489–501. [doi:10.1016/j.neucom.2005.12.126](https://doi.org/10.1016/j.neucom.2005.12.126)
- Hudson, N., Baker A., Ward D., et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of the total environment*. 2008 ;391 :149–158.
- Huynh, T.M.D. Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/ microflore tellurique. Thèse de Doctorat. Université de Paris Est (France), 2009, 170 p.
- Hyacinthe, C, Anschutz P, Carbonel P, Jouanneau J.-M, Jorissen F.J. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay, *Marine Geology*, Volume 177, Issues 1–2, 2001, Pages 111-128, [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00127-X).
- IFEN (Institut français de l'environnement) (2006). *L'environnement en France, synthèses* (Éd. 2006). Service des données et études statistiques. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/media/300/download?inline>

Imberger, J., Patterson, J. C. (1990). *Physical limnology*. Advances in Applied Mechanics, 27, 303–475.

International Joint Commission : Étude sur les apports en nutriments et leurs impacts sur la baie Missisquoi du lac Champlain et le lac Memphrémagog. Lake Champlain Basin Program (2020). Government Package (French Revised) [PDF]

Jacquet, S, Domaizon I, Anneville O. The need for ecological monitoring of freshwaters in a changing world: a case study of Lakes Annecy, Bourget, and Geneva. *Environ Monit Assess*. 2014 Jun;186(6):3455-76. doi: [10.1007/s10661-014-3630-z](https://doi.org/10.1007/s10661-014-3630-z)

Jacquet, S., S. Cachera, L. Crépin, C. Goulon, J. Guillard, V. Hamelet, J.C. Hustache, L. Laine, P. Perney, P. Quétin, J. Raphy, S. Rasconi, C. Rautureau, F. Rimet, V. Tran-Khac. (2021). Suivi environnemental des eaux du lac du Bourget pour l'année 2020. Rapport INRAE-CISALB, 193 pages.

Jacquet, S., Tadonléléké, R., Anneville, O., et al. (2014). *Phytoplankton dynamics and eutrophication in French lakes*. *Hydrobiologia*.

Janssen, A. B. G., Mooij, W. M., Van Wijk, D., et De Klein, J. J. M. (2019). PCLake+: A process-based ecological model to explore alternative stable states of shallow lakes. *Ecological Modelling*, 409, 108761. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2019.108761>

Jenny, JP, Francus P, Normandeau A, Lapointe F, Perga ME, Ojala A, Schimmelmann A, Zolitschka B. Global spread of hypoxia in freshwater ecosystems during the last three centuries is caused by rising local human pressure. *Glob Chang Biol*. 2016 Apr;22(4):1481-9. doi: [10.1111/gcb.13193](https://doi.org/10.1111/gcb.13193).

Jenny, JP, Francus P, Normandeau A, Lapointe F, Perga ME, Ojala A, Schimmelmann A, Zolitschka B. Global spread of hypoxia in freshwater ecosystems during the last three centuries is caused by rising local human pressure. *Glob Chang Biol*. 2016 Apr;22(4):1481-9. doi: [10.1111/gcb.13193](https://doi.org/10.1111/gcb.13193).

Jeppesen, E., Brucet Balmana, S., Naselli-Flores, L., Papastergiadou, E., Stefanidis, K., Nöges, T., Nöges, P., Attayde, J. L., Zohary, T., Coppens, J., Bucak, T., Menezes, R., Sousa Freitas, F. R., Kernan, M., Søndergaard, M., et Beklioglu, M. (2015). Ecological impacts of global warming and water abstraction on lakes and reservoirs due to changes in water level and related changes in salinity. *Hydrobiologia*, 750(1), 201-227. <https://doi.org/10.1007/s10750-014-2169-x>, <https://doi.org/10.1007/s10750-014-2169-x>

Ji, X., Shang X., Dahlgren R.A et Zhang M., 2017. Prediction of dissolved oxygen concentration in hypoxic river systems using support vector machine: a case study of Wen Rui Tang River, China. *Environ SciPollutRes*, 24(19), 16062–16076.

Ji, Z.G. 2008. Hydrodynamics and water quality: modeling rivers, lakes, and estuaries, 1st ed. John Wiley et Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ISBN 978-0-470-13543-3 (cloth), p 247.

Jiménez-Montealegre, R., Verdegem, M.C.J., Van Dam, A.A. and Verreth, J.A. (2005), Effect of organic nitrogen and carbon mineralization on sediment organic matter accumulation in fish ponds. *Aquaculture Research*, 36: 1001-1014. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2109.2005.01307.x>

Jørgensen, B. B., Findlay A. J., Pellerin A., The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Frontiers in Microbiology*, Volume 10 (2019). DOI=[10.3389/fmicb.2019.00849](https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849)

Jørgensen, S.E., Heinz Löffler., Walter Rast et Milan Straskraba. 2005., Lake and Reservoir Management, Volume 54. ISBN: 9780080535340.

Jørgensen, S.E., Tundisi J.G., and Tundisi T.M. (2013). *Handbook of Inland Aquatic Ecosystem Management*. CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742.

Jung, N.C. et Price R.K., 2005. Applicability of Data-Driven Modelling For Reservoir Water Quality Management. XXXI IAHR Congress, 1, pp 174-175.

Jung, N.C., 2009. Eco-hydraulic Modelling of Eutrophication for Reservoir Management. Thèse doctorat. CRC Press/Balkema PO Box 447, 2300 AK Leiden, The Netherlands.

Kajgrová, L., Kolar, V., Roy, K. et al. A stoichiometric insight into the seasonal imbalance of phosphorus and nitrogen in central European fishponds. *Environ Sci Eur* 36, 139 (2024). <https://doi.org/10.1186/s12302-024-00968-9>

Kalff, J. (2002). *Limnology: Inland water ecosystems*, McGill University, Prentice Hall Ed. 544 p.

Kaneko, N., Phu S.T.P., 2014. Research on the Correlation Between Chlorophyll-a and Organic Matter BOD, COD, Phosphorus, and Total Nitrogen in Stagnant Lake Basins. *Sustainable Living with Environmental Risks*, DOI [10.1007/978-4-431-54804-1_15](https://doi.org/10.1007/978-4-431-54804-1_15).

Kemp, A.C., Vane, C.H., Khan, N.S., Ellison, J.C., Engelhart, S.E., Horton, B.P., Nikitina, D., Smith, S.R., Rodrigues, L.J. and Moyer, R.P. (2019) 'Testing the Utility of Geochemical Proxies to Reconstruct Holocene Coastal Environments and Relative Sea Level: A Case Study from Hungry Bay, Bermuda', *Open Quaternary*, 5(1), p. 1.

Kerimoglu, O., and K. Rinke (2013), Stratification dynamics in a shallow reservoir under different hydro-meteorological scenarios and operational strategies, *Water Resour. Res.*, 49, 7518–7527, doi:[10.1002/2013WR013520](https://doi.org/10.1002/2013WR013520).

Keshtegar, B et Heddad S., 2017. Modeling daily dissolved oxygen concentration using modified response surface method and artificial neural network: a comparative study. *NeuralComputetApplic*, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00521-017-2917-8>.

Khan, A, Sampene AK, Ali S. Towards environmental degradation mitigation: The role of regulatory quality, technological innovation and government effectiveness in the CEMAC countries. *Heliyon*. 2023 Jun 16;9(6):e17029. doi: [10.1016/j.heliyon.2023.e17029](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17029). PMID: 37441397; PMCID: PMC10333441.

Khullar, S, Singh N. Machine learning techniques in river water quality modelling: a research travelogue. *Water Supply* 1 February 2021; 21 (1): 1–13. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.277>

Kleiner, J., et Stabel, H. H. (1989). Phosphorus transport to the bottom of Lake Constance. *Aquatic Sciences*, 51(3), 181-191.

Knowles, R. Denitrification. *Microbiol Rev.* 1982 Mar;46(1):43-70. DOI: [10.1128/mr.46.1.43-70.1982](https://doi.org/10.1128/mr.46.1.43-70.1982)

Kononova, M. Soil Organic Matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility. 2nd english edition. Oxford : Pergamon ; 1966.

Kosten, Sarian et Huszar, Vera et Becares, E. et Costa, Luciana et Donk, Ellen et Hansson, Lars-Anders et Jeppesen, Erik et Kruk, Carla et Lacerot, Gissell et Mazzeo, Néstor et De Meester, Luc

et Moss, Brian et Lurling, Miquel et Noges, Tiina et Romo, Susana et Scheffer, Marten. (2011). Warmer climates boost cyanobacterial dominance in shallow lakes. *Global Change Biology*. 18. 118 - 126. [10.1111/j.1365-2486.2011.02488.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02488.x).

Kraal, P., Burton E. D., Rose A. L., Kocar B. D., Lockhart R. S., Grice K., Bush R. T., Tan E., Webb S. M, Sedimentary iron–phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary. *Chemical Geology*, Volume 392, 2015, Pages 19-31, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.11.006>.

Kristensen, E. (2000). Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. *Hydrobiologia*, 426, 1–24.

Kutser, T. (2012). The possibility of using the Landsat image archive for monitoring long time trends in coloured dissolved organic matter concentration in lake waters. *Remote Sensing of Environment*, 123, 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.04.004>

Labroue, L., Capblancq J., Dauta A. Cycle des nutriments : l'azote et le phosphore. In (Pourriot and Meybeck, 1995), chapter 26, 1995.

Lamouille-Hébert, M. (2025). Écologie et gestion des mares d'altitude dans un contexte de changement climatique. Thèse de doctorat, INRAE, Université Savoie Mont-Blanc.

Lao PDR, State of the Basin Report (2023). The Mekong River Commission. Vientiane. https://www.mrcmekong.org/?document_id=01YJPZCU5Z52GW2IBACZCYVFLPVHD4GF4T&download_document=1&name=State-of-the-Basin+Report+2023&utm

LaRowe, D.E, Van Cappellen P., Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 75, Issue 8, 2011, Pages 2030-2042, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.020>.

Larrose, A. Quantification et spatialisation de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1 (France), 2011, 400 p.

Laüt, L. 1994 : L'espace rural antique autour d'Argentomagus (Saint-Marcel, Indre) approches d'une région agricole et métallurgique : Thèse de doctorat « Archéologie ». Paris : Université de Paris I, 1994, 2 vol.

Lazartigues, A., Banas, D., Feidt, C. et al. Pesticide pressure and fish farming in barrage pond in Northeastern France Part I: site characterization and water quality. *Environ Sci Pollut Res* 19, 2802–2812 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0784-5>

Le Bihan, J., et Font M., 2008. Les Étangs : Synthèses sur les zones humides françaises, à destination des gestionnaires, élus et acteurs de terrain. Paris : Pôle-Relais Zones Humides intérieures / Ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables.

Lee, J., Lee, S., Yu, S., Rhew, D.(2016) Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC. *Environ Monit Assess* **188**, 252. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5251-1>

Légifrance, JORF authentifié n° 0256 du 04/11/2023, ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires, methods and criteria for assessing the ecological status, chemical status and ecological potential of surface waters :

https://www.legifrance.gouv.fr/download/pdf?id=WVwq61KeoUzLEDT_fhMhFirFi06kv4uNmW1FL3_nvcg=

Lehmann, M.F., Bernasconi, S.M., Barbieri, A., McKenzie, J.A. (2002). Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3573–3584.

Lescure, C. Relation bassin-versant-étang : étude quantitative de l'azote inorganique dans les échanges atmosphériques-sol-eau. Thèse, Université Lyon I, 212p, 1987.

Li, W., Yu, H., et He, Z. (2017). Chemical oxygen demand removal from wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5269–5286.

Liu, X., Dadzie, A.A., Yuan, L. et al. Analysis and potential ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the freshwater ecosystem in Zhenjiang City, China. *SN Appl. Sci.* 4, 258 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05127-4>

Liu, Y., Cheng Z., Branco B. F., Marra J.F. Speciation and Mobility of Phosphate in the Eutrophic Ponds at Prospect Park, Brooklyn, New York, USA. *Journal of Geoscience and Environment Protection* Vol.5 No.6, June 12, 2017. DOI: 10.4236/gep.2017.56004

Logan, T.J. Mechanisms of release of sediment-bound phosphate to water and the effects of agricultural land management on fluvial transport of particulate and dissolved phosphate. *Hydrobiologia* 92, 519-530, 1982.

Lovley, DR, Phillips EJ. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Appl Environ Microbiol.* 1988 Jun;54(6):1472-80. DOI: [10.1128/aem.54.6.1472-1480.1988](https://doi.org/10.1128/aem.54.6.1472-1480.1988)

Lü, W, Ren H, Ding W, Li H, Yao X, Jiang X. Rapid shifts in pond sediment microbiota in response to high ambient temperature in a water-sediment microcosm. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2023 Jun ;30(29) :74358-74371. doi : [10.1007/s11356-023-26823-7](https://doi.org/10.1007/s11356-023-26823-7)

Lu, X. (2021). *Reductive catalytic depolymerization of industrial lignin*. PhD Thesis, INSA Rouen.

Luoma, S. N., Rainbow, P. S. (2008). Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral management. Cambridge University Press.

Luther, G.W., Sundby B., Lewis B.L., Brendel P.J., Silverberg N. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 61, Issue 19, 1997, Pages 4043-4052, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00239-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00239-1).

Maier, H. R., Jain, A., Dandy, G. C., et Sudheer, K. P. (2010). Methods used for the development of neural networks for the prediction of water resource variables in river systems: Current status and future directions. *Environmental Modelling et Software*, 25(8), 891–909.

Mainstone, G., Gulson J. et Parr W. Phosphate in freshwater, standards for nature conservation. *English Nature Research Reports* 73, 91 p, 1993.

Marivault, M. De 1826 : Des étangs de la Brenne et de la nécessité d'une législation nouvelle. Paris : Imprimerie Huzard, 1826, 53 p. (Extraits des Annales de l'agriculture française, 2ème série, t. XXXV).

Martin, J-F. 2004 : L'évolution de la pisciculture en Brenne. In : COLLECTIF. – Pisciculture et biodiversité en Brenne : Actes de la journée du samedi 2 mars 2002. Le Blanc : Chevalier, 2004, p.11-13.

Martin, WR, Sayles FL (1996). CaCO₃ dissolution in sediments of the Ceara Rise, western equatorial Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 243-263.

Mazumder, A. *et al.*, Effects of Fish and Plankton on Lake Temperature and Mixing Depth. *Science* 247, 312-315 (1990). DOI: [10.1126/science.247.4940.312](https://doi.org/10.1126/science.247.4940.312)

McGroddy, M.E., Daufresne, T. and Hedin, L.O. (2004). Scaling of C:N:P stoichiometry in forests worldwide: implications of terrestrial redfield-type ratios. *Ecology*, 85: 2390-2401. <https://doi.org/10.1890/03-0351>

Metcalf et Eddy (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition, McGraw-Hill.

Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27(5–6), 213–250.

Meyers, P. A., et Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7), 867–900.

Meyers, P.A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289–302.

Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du Territoire, 2009, Evaluation de l'état des eaux douces de surface de la métropole – guide technique, MEEDDAT, Paris, 73p.

Mirallès, F, Brach-Papa C. Études sanitaires du cordon du Jaï et de l'étang de Berre : département des Bouches-du-Rhône. Rapport provisoire. 2017. Ifremer.

Mitsch, William et Gosselink, James. (2015). *Wetlands*, 5th edition.

Molina, M., Le Bissonnais, Y. (2009). Qualité de l'eau et pratiques agricoles. INRA.

Monna, F. (2000). Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting activity. *Journal of Geochemical Exploration*, 68(3), 201-210.

Moss, B. (2010). *Climate change, nutrient pollution and the bargain of Dr Faustus*. *Freshwater Biology*, 55, 175–187.

Moss, B., Hering, D., Green, A. J., Aidoud, A., Becares, E., Beklioglu, M., Bennion, H., Boix, D., Carvalho, L., Clement, B., Davidson, T., Declerck, S., Dobson, M., van Donk, E., Dudley, B., Feuchtmayr, H., Friberg, N., Grenouillet, G., Hillebrand, H., ... Weyhenmeyer, G. A. (2009). Climate change and the future of freshwater biodiversity in Europe: a primer for policy-makers. *Freshwater Reviews*, 2(2), 103-130. <https://doi.org/10.1608/FRJ-2.2.1>

Moss, Brian, et al. "Eutrophication and aquatic ecosystems: a global perspective." *Hydrobiologia* 521, no. 1-3 (2004): 1-4.

Moss, Brian. 1990. "Engineering and Biological Approaches to the Restoration from Eutrophication of Shallow Lakes in Which Aquatic Plant Communities Are Important

Components." *Hydrobiologia* 200–201 (Dev. Hydrobiol. 61): 367–377.
<https://doi.org/10.1007/BF02530354>

Mouloubou, OR. Développements spectroscopiques pour l'étude de la matière organique du sol dans des extraits liquides, avec étude de son impact sur le comportement des métaux : application à un sol agricole amendé par du compost. Thèse de Doctorat. Université Aix-Marseille (France), 2015, 246 p.

Mulholland, P. J., Best, G. R., Coutant, C. C., Hornberger, G. M., Meyer, J. L., Robinson, P. J., Stenberg, J. R., Turner, R. E., Vera-Herrera, F., & Wetzel, R. G. (1997). Effects of climate change on freshwater ecosystems of the south-eastern United States and the Gulf Coast of Mexico. *Hydrological Processes*, 11, 949–970

Müller, B, Bryant LD, Matzinger A, Wüest A. Hypolimnetic oxygen depletion in eutrophic lakes. *Environ Sci Technol*. 2012 Sep 18;46(18):9964-71. doi: [10.1021/es301422r](https://doi.org/10.1021/es301422r).

Nagedy, Z. A., Water quality under different pond management. *Egyptian Journal of Agricultural Research*, Article 26, Volume 75, Issue 4, December 1997, Pages 1163-1173. DOI: [10.21608/ejar.1997.426506](https://doi.org/10.21608/ejar.1997.426506)

Natura 2000 et Puisaye-Forterre (2008). Guide de gestion des étangs de Puisaye pour favoriser la biodiversité. Collaboration de : ONEMA, DDAF, FDYPPMA. 28p.
https://puisaye.n2000.fr/sites/puisaye.n2000.fr/files/documents/page/0811047_guidefinal.pdf

Nedjai, R., Nedjai I., Bensaid A., Azaroual A., and Haouchine A. (2022). Pond Energy Dynamics, Evaporation Rate and Ensemble Deep Learning Evaporation Prediction: Case Study of the Thomas Pond—Brenne Natural Regional Park (France). *Water*, 14(6), 923.
<https://doi.org/10.3390/w14060923>

New England Interstate Water Pollution Control (N.E.I.W.P.C), Apport des nutriments et ses impacts sur le lac Champlain, la baie Missisquoi et la rivière Richelieu. Missisquoi review, Version Fr, 90p. International Joint Commission, 2019.

Noori, R., Yeh HD., Abbasi M., Kachoosangi FT et Moazami S., 2015. Uncertainty analysis of support vector machine for online prediction of five-day biochemical oxygen demand. *J Hydrol*, 527(6), 833–843.

Nriagu, J.O., et Pacyna, J.M. (1988). *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*. *Nature*, 333, 134–139.

OCDE (1992). *OECD Guidelines for Lake Management*. OECD Environment Monographs.

OECD (2013), OECD Compendium of Agri-environmental Indicators, OECD Publishing, Paris,
<https://doi.org/10.1787/9789264186217-en>.

Oertli, B., Frossard P.A. Mares et étangs : écologie, gestion, aménagement et valorisation. Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2013.

Oertli, B., Indermuhle, N., Angélibert, S., Hinden, H. et Stoll, A. 2008. Macroinvertebrate assemblages in 25 high alpine ponds of the Swiss National Park (Cirque of Macun) and relation to environmental variables. *Hydrobiologia* 597: 29-41.

Oertli, B., Jeremy Biggs, Régis Céréghino, Patrick Grillas, Pierre Joly, et al.. Conservation and monitoring of pond biodiversity: introduction. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 2005, 15 (6), pp.535-540.

Office Français de la Biodiversité (OFB). 2022. Rapport d'activité 2022 de l'Office français de la biodiversité. <https://www.ofb.gouv.fr/documentation/rapport-dactivite-2022-de-loffice-francais-de-la-biodiversite>

Organización del Tratado de Cooperación Amazónica. (2023). Diagnosis and baseline on the quality of surface water in the Amazon Basin – Résumé exécutif. OTCA. https://otca.org/en/wp-content/uploads/2023/03/resumo-executivo_INGLES_web2.pdf?utm

Otto-Bruc, C. (2001). Végétation des étangs de la Brenne (Indre) : influence des pratiques piscicoles à l'échelle des communautés végétales et sur une espèce d'intérêt européen : *Caldesia parnassifolia* (L.) Parl. /. Muséum national d'histoire naturelle, Paris. (Thèse de doctorat).

Oudot, C. (1983). La distribution des sels nutritifs (NO₃ - NO₂ - NH₄ - PO₄ - SiO₃) dans l'Océan Atlantique intertropical oriental (région du golfe de Guinée). *Océanographie Tropicale*, 18 (2), p. 223-248. ISSN 0245-9418.

Ozkan, O., Ozdemir O., Azgin ST., 2009. Prediction of Biochemical Oxygen Demand in a Wastewater Treatment Plant by Artificial Neural Networks. *Asian Journal of Chemistry* 21(6):4821-4830.

Paerl, H. W. et Otten T. G., Harmful Cyanobacterial Blooms: Causes, Consequences, and Controls. *Microb Ecol* (2013) 65:995–1010 DOI 10.1007/s00248-012-0159-y.

Paerl, H.W. and Huisman, J. (2009), Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environmental Microbiology Reports*, 1: 27-37. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2008.00004.x>

Paerl, HW, Xu H, McCarthy MJ, Zhu G, Qin B, Li Y, Gardner WS. Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): the need for a dual nutrient (N et P) management strategy. *Water Res.* 2011 ;45(5):1973-83. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.018.

Pakhomova, Svetlana V. and Hall, Per O.J. and Kononets, Mikhail Yu. and Rozanov, Alexander G. and Tengberg, Anders and Vershinin, Andrei V., Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions, *Marine Chemistry*, 2007, volume 107 N°3, p. 319-331, doi = 10.1016/j.marchem.2007.06.001

Pant, H. K., Reddy K. R., Lemon E. (2001). Phosphorus retention capacity of root bed media of subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 17, 345-355.

Parc naturel régional de la Brenne. (2023). Evaluation *Charte 2010–2025 et Projet de Charte 2025-2040* [PDF]. <https://www.parc-naturel-brenne.fr/revision-de-la-charte/les-documents/category/64-charte-pnr-brenne-2025-2040>

Pena, G., 1989. Sels nutritifs et micropolluants métalliques dans un écosystème lagunaire, l'étang de Thau. Thèse de doctorat, dirigée par Jean Bontoux, Université Montpellier 2.

- Peña, M. A., Katsev, S., Oguz, T., et Gilbert, D. (2010). Modeling dissolved oxygen dynamics and hypoxia. *Biogeosciences*, 7(3), 933–957. <https://doi.org/10.5194/bg-7-933-2010>
- Perdue, E. M., et Koprivnjak, J.-F. (2007). Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 73, Issues 1–2, Pages 65–72, <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.12.021>
- Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70(3), 318–329.
- Peters, K. E., Walters, C. C., et Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press.
- Pickett, M., Andersson, A.J. Dissolution Rates of Biogenic Carbonates in Natural Seawater at Different pCO₂ Conditions: A Laboratory Study. *Aquat Geochem* 21, 459–485 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10498-015-9261-3>
- Pinay, G., Gascuel C., Ménesguen A., Souchon Y., Le Moal M., Levain A., Etrillard C., Moatar F., Pannard A., Souchu P., 2018. L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité. Synthèse de l'Expertise scientifique collective CNRS - Ifremer - INRA - Irstea (France), 148 pages.
- Pinay, G., Gascuel C., Ménesguen A., Souchon Y., Le Moal M., Levain A., Moatar F., Pannard A., Souchu P., 2017. L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité. Synthèse de l'Expertise scientifique collective CNRS - Ifremer - INRA - Irstea (France), 148 pages.
- Polauke, E., Kragh, T., Sørensen, J.S. et al. The mobility and release dynamics of sediment phosphorus in a shallow hypereutrophic lake. *Biogeochemistry* 168, 80 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10533-025-01276-x>
- Portet-Koltalo, F., Gardes T., Debret M., Copard Y., Marcotte S., Morin C., Laperdrix Q., Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: Influencing factors and determination in a river sediment core. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 384, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499>
- Portnoy, J.W. Summer oxygen depletion in a diked New England estuary. *Estuaries* 14, 122–129 (1991). <https://doi.org/10.2307/1351685>
- Preece, E. P., Moore, B. C., Skinner, M. M., Child, A., et Dent, S. (2019). A review of the biological and chemical effects of hypolimnetic oxygenation. *Lake and Reservoir Management*, 35(3), 229–246. <https://doi.org/10.1080/10402381.2019.1580325>
- Province of Manitoba et Environment Canada. (2011). State of Lake Winnipeg: Technical report (1999-2007). Manitoba Sustainable Development. https://www.gov.mb.ca/sd/pubs/water/lakes-beaches_rivers/state_of_lake_winnipeg_rpt_technical_low_resolution.pdf
- Raheli, B., Aalami M. T., El-Shafie A., Ghorbani M.A et Deo R. C., 2017. Uncertainty assessment of the multilayer perceptron (MLP) neural network model with implementation of the novel hybrid MLP-FFA method for prediction of biochemical oxygen demand and dissolved oxygen: a case study of Langat River. *Environ Earth Sci* ,76, 503. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6842-z>

Ramsar. (1991). Brenne, *numéro du site (n° 518) sur [Service d'information sur les Sites Ramsar]*. <https://rsis.ramsar.org/fr/ris/518>

Rasplus, L. 1982 : Contribution à l'étude géologique des formations continentales détritiques tertiaires de la Touraine, de la Brenne et de la Sologne : Thèse de doctorat « sciences géologiques ». Strasbourg : Université Louis Pasteur, Institut de Géologie, mémoire n°66, 1982, 1 vol.

Raven, J.A.; Hurd, C.L., 2012. Ecophysiology of photosynthesis in macroalgae. *Photosynthesis Research*, 113 (1-3): 105-125. [10.1007/s11120-012-9768-z](https://doi.org/10.1007/s11120-012-9768-z).

Raymond, P.A., Hartmann J., Lauerwald R., Sobek S., McDonald C., Hoover M., Butman D., Striegl R., Mayorga E., Humborg C., Kortelainen P., Dürr H., Meybeck M., Ciais P., Guth P. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*. 2013 Nov 21;503(7476):355-9. Erratum in: *Nature*. 2014 Mar 20;507(7492):387. DOI : [10.1038/nature12760](https://doi.org/10.1038/nature12760)

Recknagel, F., Bobbin J., Whigham P et Wilson, H., 2002. Comparative application of artificial neural networks and genetic algorithms for multivariate time-series modelling of algal blooms in freshwater lakes. *Journal of Hydroinformatics*/04.2/2002.

Reddy, K.R. et DeLaune, R.D. (2008). *Biogeochemistry of Wetlands*. CRC Press.

Redfield, A.C. (1934). On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. *James Johnstone Memorial Volume*, Liverpool University Press, 176–192.

Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A. (1963). The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M.N. (Ed.), *The Sea*, Vol. 2. Wiley-Interscience, pp. 26–77.

Regnier, P., Friedlingstein P., Ciais P., Mackenzie F., Gruber N., Janssens I., Laruelle G., Lauerwald R., Luyssaert S., Andersson A., Arndt S., Arnosti C., Borges A., Dale A., Gallego-Sala A., Godderis Y., Goossens N., Hartmann J., Heinze C., Thullner M. (2013). Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*. 6. 597-607. [10.1038/ngeo1830](https://doi.org/10.1038/ngeo1830).

Ren, J.-H., Zhu M.-X., Wang D.-Y., Tan T.-T., Li T., Zhao M., Pan D.-W.. Organic carbon mineralization pathways in the muddy sediments of the South Yellow Sea: Insights from steady-state modeling of porewater. *Applied Geochemistry*, Volume 138, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105237>.

Réseau Européen pour la Conservation des Mares et des Étangs (EPCN). (2009). *Manifeste pour les mares et les étangs*.

Reynolds, C.S., 2006. *The Ecology of Phytoplankton*. Cambridge University Press.

Richardson, DC, Holgerson MA, Farragher MJ, Hoffman KK, King KBS, Alfonso MB, Andersen MR, Cheruveil KS, Coleman KA, Farruggia MJ, Fernandez RL, Hondula KL, López Moreira Mazacotte GA, Paul K, Peierls BL, Rabaey JS, Sadro S, Sánchez ML, Smyth RL, Sweetman JN. A functional definition to distinguish ponds from lakes and wetlands. *Sci Rep*. 2022 Jun 21;12(1):10472. doi: [10.1038/s41598-022-14569-0](https://doi.org/10.1038/s41598-022-14569-0).

Riemann, B. et Sondergaard M. Bactérie in carbon dynamics in eutrophic temperates lakes. (Ed.), Elsevier, Paris, 127-197, 1986.

Robert, M., Juste C. (1999). *Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol*. In club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN.

Robertson, A., 1997. Limiting Nutrient Workshop. LWRRDC Occasional Paper 7/99. School of Science and Technology, Charles Sturt University, Wagga NSW 2678.

Robin, L. Vannote, G. Wayne Minshall, Kenneth W. Cummins, James R. Sedell, and Colbert E. Cushing. 1980. The River Continuum Concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 37(1) : 130-137. <https://doi.org/10.1139/f80-017>

Rodier, J., Legube, B., et Merlet, N. (2009). *L'Analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod.

Roux, M., Larocque, M., Nolet, P., et Bizhanimanzar, M. (2023). Geomorphological and meteorological drivers of ephemeral pond hydrology in the Canadian shield forest. *Hydrological Processes*, 37(10), e15009. <https://doi.org/10.1002/hyp.15009>

Rucinski, D. K., DePinto, J. V., Beletsky, D., et Scavia, D. (2014). *Modeling Lake Erie's hypoxia response to nutrient loads and physical variability*. *Journal of Great Lakes Research*, 40 (Suppl.3), 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.02.003>

Ruttner, F. (1963). *Fundamentals of limnology*, University of Toronto Press, 320 p. <https://archive.org/details/fundamentalsofl00rutt/page/n5/mode/2up>

Sahli, L., El Hade El Okki, M., Azzoug, R. *et al.* (2025). Ecological and health risk assessment, geochemical background prediction and source identification of potentially toxic elements in sediments: a watershed-scale study (data update). *Environ Geochem Health* **47**, 358

Salot, A., Andrié, C., Jullien, L., Marty, J.C., et Scribe, P. (1986). Dégradation bactérienne de la matière organique dans les eaux de mer : approche par les marqueurs biogéochimiques. Laboratoire de Physique et Chimie Marines, Université Pierre et Marie Curie, ERA CNRS.

Salomons, W., et Förstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer.

Samuelsson, C. (2004). *Mineralization rates of organic matter in freshwater sediments under different electron acceptor dominance* [Doctoral dissertation, Uppsala University]. Acta Universitatis Upsaliensis, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology, 991.

Sand-Jensen, K., Andersen M.R., Martinsen K.T., Borum J., Kristensen E., Kragh T. Shallow plant-dominated lakes - extreme environmental variability, carbon cycling and ecological species challenges. *Ann Bot.* 2019 Oct 18;124(3):355-366. doi: 10.1093/aob/mcz084.

Saunders, D., Kalff, J. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia* 443, 205–212 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1017506914063>

Schäfer, RB, Bundschuh M, Rouch DA, Szöcs E, von der Ohe PC, Pettigrove V, Schulz R, Nuggeoda D, Kefford BJ. Effects of pesticide toxicity, salinity and other environmental variables on selected ecosystem functions in streams and the relevance for ecosystem services. *Sci Total Environ.* 2012 Jan 15;415:69-78. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.05.063.

Scheffer, M, Hosper SH, Meijer ML, Moss B, Jeppesen E. Alternative equilibria in shallow lakes. *Trends Ecol Evol.* 1993 Aug;8(8):275-9. doi: 10.1016/0169-5347(93)90254-M.

- Scheren, PA, Ibe AC, Janssen FJ, Lemmens AM. Environmental pollution in the Gulf of Guinea-a regional approach. *Mar Pollut Bull.* 2002 Jul;44(7):633-41. doi: [10.1016/s0025-326x\(01\)00305-8](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(01)00305-8). PMID: 12222886
- Schindler, D. W., Carpenter, S. R., Chapra, S. C., Hecky, R. E., et Orihel, D. M. (2016). Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environmental Science et Technology*, 50(17), 8923–8929.
- Schindler, D. W., P. J. Curtis, S. E. Bayley, B. R. Parker, K. G. Beaty, D. R. Cruikshank, E. J. Fee, E. U. Schindler, et M. P. Stainton. 1997. "Climate-Induced Changes in the Dissolved Organic Carbon Budgets of Boreal Lakes." *Biogeochemistry* 36: 9–28.
- Schindler, D. W., R. E. Hecky, D. L. Findlay, M. P. Stainton, B. R. Parker, M. J. Paterson, K. G. Beaty, M. Lyng, and S. E. M. Kasian. (2008). Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 (32),p. 11254–58.
- Schlesinger, W.H., Melack, J.M., 1981. Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus* 33, 172–187. doi:[10.3402/tellusa.v33i2.10706](https://doi.org/10.3402/tellusa.v33i2.10706)
- Schlumberger, O., Bouretz, N., 2002. Réseaux trophiques et production piscicole en étangs fertilisés (Dordogne, France). *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 15, 177-192.
- Schnitzer, M, Khan .U. Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker, Inc. New York; 1972.
- Scholten, M.C. Th., Foekema E.M.,Van Dokkum H.P., Kaag N.H.B.M. and Jak R.G. 2005. Eutrophication Management and Ecotoxicology. ISBN 3-540-22210-3 Springer Berlin Heidelberg New York.
- SDES / Ministère de l'Agriculture. (2018). Environnement et Agriculture – Les chiffres clés (2018–06). <https://www.eaufrance.fr/sites/default/files/2018-08/datalab-environnement-agriculture-2018-06.pdf>
- Seitzinger, S. P., et al. (2010), Global River nutrient export: A scenario analysis of past and future trends, *Global Biogeochem. Cycles*, 24, GB0A08, <https://doi.org/10.1029/2009GB003587>
- Seitzinger, S. P., Harrison, J. A., Dumont, E., Beusen, A. H. W., and Bouwman, A. F. (2005), Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB4S01, doi:[10.1029/2005GB002606](https://doi.org/10.1029/2005GB002606).
- Seitzinger, S.P. (1988). Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, 33(4), 702–724.
- Sejuti, Z. A and Islam M.S. 2023. A hybrid CNN–KNN approach for identification of COVID-19 with 5-fold cross validation. *Sensors International*. 4: 100229. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2023.100229>
- Selman, M., Greenhalgh S., Diaz R., Sugg Z. (2008). Eutrophication and hypoxia in coastal areas: a global assessment of the state of knowledge. World Resources Institute policy note, 1.

Seneviratne, S. I., Zhang, X., Adnan, M., Badi, W., Dereczynski, C., Di Luca, A., ... et Zhou, B. (2021). Weather and climate extreme events in a changing climate. In V. Masson-Delmotte et al. (Eds.), *Climate Change 2021: The Physical Science Basis* (pp. 1513–1766). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.013>

Serruya, C., Serruya S. L'influence des conditions thermiques et biochimiques sur la sédimentation lacustre : Diagenèse primaire des différents types de sédiments . In: *Revue de géographie alpine*, tome 54, n°1, 1966. pp. 113-129. <https://doi.org/10.3406/rga.1966.3249>

Shi P, Kuang L, Yuan L, Wang Q, Li G, Yuan Y, Zhang Y, Huang G; Dissolved oxygen prediction using regularized extreme learning machine with clustering mechanism in a black bass aquaculture pond, *Aquacultural Engineering*, Volume 105, 2024. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2024.102408>

Sifeddine, A., Bertrand, P., Lallier-Vergès, E., Patience, A.J., 1996. Lacustrine organic fluxes and palaeoclimatic variations during the last 15 ka: Lac du Bouchet (Massif Central, France). *Quaternary Science Reviews* 15, 203–211.

Šiljić, A., Antanasijević D., Perić-Grujić A., Ristić M et Pocajt V., 2015. Artificial neural network modelling of biological oxygen demand in rivers at the national level with input selection based on Monte Carlo simulations. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4230–4241.

Šiljić, Tomić A.N., Antanasijević D.Z., Ristić M.Đ. et al., 2016. Modeling the BOD of Danube River in Serbia using spatial, temporal, and input variables optimized artificial neural network models. *Environ Monit Assess*, 188(5):300.

Singh, K.P., Basant A., Malik A., Jain G., 2009. Artificial neural network modeling of the river water quality -A case study. *Ecol Model*, 220, 888–895.

Singh, O., Labana S, Pandey G, et al. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. *Appl Microbiol Biotechnol*.61. 2003;405–412.

Singleton, P. et Sainsbury D. *Dictionary of Microbiology and Molecular Biology*, 3e édition. John Wiley et Sons, Ltd. Chichester, West Sussex. p 368, 2001.

Smeltzer, E., A. Shambaugh, P. Stangel, (2012). Environmental change in Lake Champlain Revealed by Blong-Term Monitoring. *Journal of Great Lakes Research* 38: 6-18.

Smith, L.P., Clarke, L.E., Weldon, L. et al. An evidence-based study mapping the decline in freshwater ponds in the Severn Vale catchment in the UK between 1900 and 2019. *Hydrobiologia* 849, 4637–4649 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10750-022-05000-w>

Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environmental Science and Pollution Research* 10: 126–139.

Smith, V.H. et Schindler, D.W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology and Evolution*, 24 (4)

Smith, VH, Schindler DW. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends Ecol Evol*. 2009 Apr;24(4):201-7. DOI: [10.1016/j.tree.2008.11.009](https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009)

SNPN (Société Nationale de Protection de la Nature) - Réserve Naturelle Nationale de Camargue. Bilan annuel d'activités : suivi de la qualité des eaux des canaux et étangs. 2016.

- Sobek, S., L. J. Tranvik, and J. J. Cole (2005), Temperature independence of carbon dioxide supersaturation in global lakes, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB2003, doi:[10.1029/2004GB002264](https://doi.org/10.1029/2004GB002264).
- Solimini, A., A. C. Cardoso, A.-S. Heiskanen (eds), 2006. Indicators and methods for the Ecological Status Assessment under the Water Framework Directive. Linkages between chemical and biological quality of surface waters. EUR 22314 EN. European Commission: 248 pp
- Song, Z., J. Wang, and S. Wang (2007), Quantitative classification of northeast Asian dust events, *J. Geophys. Res.*, 112, D04211. Doi: [10.1029/2006JD007048](https://doi.org/10.1029/2006JD007048).
- Soyupak, S et Chen D.G., 2004. Fuzzy logic model to estimate seasonal pseudo steady state chlorophyll-a concentrations in reservoirs." *Environmental Modeling and Assessment*. 9, 5159.
- Spencer, C.P. The micronutrients elements. In: *Chemical Oceanography* 2nd edition, vol. 2. J. P. Riley and G. Skirrow (Eds), Academic Press London: 245-300, 1975.
- Stedmon, C. A., et Markager, S. (2005). Resolving variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(2), 686–697.
- Stedmon, C. A., Markager, S Bro S., Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy, *Marine Chemistry*, Volume 82, Issues 3–4, 2003, Pages 239-254, ISSN 0304-4203, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0).
- Steffen, W. et al., Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* 347, 1259855 (2015). doi:[10.1126/science.1259855](https://doi.org/10.1126/science.1259855)
- Stromberg, J. C., Beauchamp, V. B., Dixon, M. D., Lite, S. J., & Paradzick, C. (2007). Importance of low-flow and high-flow characteristics to restoration of riparian vegetation along rivers in arid south-western United States. *Freshwater Biology*, 52(4), 651-679.
- Stumm, W. (1973). The acceleration of the hydrogeochemical cycling of phosphorus. *Water Res.*, 7, 131-144.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996b. Chemical equilibria and rates in natural waters. *Aquat. Chem.* 521–531.
- Sunda, W. G. (1989) Trace Metal Interactions with Marine Phytoplankton, *Biological Oceanography*, 6:5 - 6, p. 411-442.
- Syers, J.K., Harris R.F. et Armstrong D.E., Phosphate chemistry in lake sediments. *J. Environ. Qual.* 2, 1, 1-14, 1973.
- Tadonl  k  , R.D., Lazzarotto J., Anneville O., Druart J-C., Phytoplankton productivity increased in Lake Geneva despite phosphorus loading reduction, *Journal of Plankton Research*, Volume 31, Issue 10, October 2009, Pages 1179 1194, <https://doi.org/10.1093/plankt/fbp063>
- Thevenon, F. et al. Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries. In: *Science of the total environment*, 2011, vol. 412-413, p. 239–247. doi: [10.1016/j.scitotenv.2011.09.025](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.025)

- Thibault, J. (1936). Un poète brennou du XVI^e siècle. Châteauroux : Imprimerie Langlois.
- Thuret-Benoist, H. (2019). Effet des variations climatiques sur la production de Matière Organique Algale et Microcystines par le phytoplancton dans les systèmes eutrophes. Étude de leur élimination dans le procédé de traitement des eaux. Sciences de la Terre. Université de Limoges,
- Touchart, L. (2007). Géographie de l'étang : des théories globales aux pratiques locales. Paris, L'Harmattan, 228 p. ISBN-10 : 2296029361.
- Touchart, L. (2016). Le bilan thermique des étangs : réflexion épistémologique et application aux étangs limousins. *Annales de géographie*, 708(2), 143-169.
- Touchart, L. (dir.). (2020). Étangs et lacs. Études croisées de chercheurs et de professionnels. *Dynamiques Environnementales*, n° 45. <https://doi.org/10.4000/dynenviron.3713>
- Touchart, L. et Bartout P. 2010. "The influence of monk-equipped ponds on the quality of basin-head streams, the example of water temperature in Limousin and Berry (France)." *Lakes, Reservoirs and Ponds*, Romanian Journal of Limnology, no. 4: 81–108.
- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., ... et Cole, J. J. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 54(6 Pt 2), 2298–2314.
- Tyson, R. V. (1995). *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman et Hall.
- Van Geest, G.J., Coops, H., Roijackers, R.M.M., Buijse, A.D. and Scheffer, M. (2005), Succession of aquatic vegetation driven by reduced water-level fluctuations in floodplain lakes. *Journal of Applied Ecology*, 42: 251-260. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2664.2005.00995.x>
- Van Meter, K. J., Basu, N. B., Veenstra, J. J., et Burras, C. L. (2016). The nitrogen legacy: emerging evidence of nitrogen accumulation in anthropogenic landscapes. *Environmental Research Letters*, 11(3), 035014.
- Vannière, B. (2001). Feu, agro-pastoralisme et dynamiques environnementales en France durant l'Holocène. Analyse du signal incendie, approches sédimentologiques et études de cas en Berry, Pyrénées et Franche-Comté : Thèse de doctorat. Paris-Grignon : Institut National Agronomique, 2001, 329 p.
- Vatin, N. (1995). Pratiques agricoles en Limousin à la fin du XVe siècle d'après une source ottomane. *Histoire et sociétés rurales*, 3, 1995, p. 261-270.
- Viard, G. (2006). L'agronome en action : mobiliser concepts et outils de l'agronomie dans une démarche agroécologique. Edition Quae. Paris.
- Viaud, A. (1990). Etangs, marchands et bessons dans la Sologne du XVII^e siècle. *Bulletins du Groupe de Recherche Archéologique et Historique de la Sologne (La Sologne et son passé n°8)*, n° 3-4, tome 12, 1990, p.53-80.
- Vinçon-Leite, B., Casenave C. (2019), Modelling eutrophication in lake ecosystems: A review, *Science of The Total Environment*, Volume 651, Part 2, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.320>.
- Vonk, J. A., Rombouts T., Schoorl J. C., Serne P., Westerveld J. W., Cornelissen P, van der Geest H. G., Impact of water drawdown and rewetting on sediment nutrient-dynamics in a

constructed delta-lake system (Oostvaardersplassen, The Netherlands): A mesocosm study. *Ecological Engineering*. Volume 108, Part B, 2017, Pages 396-405. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.06.017>.

Vouvé, F, Cotrim da Cunha L, Serve L, et al. Spatio-temporal variations of fluorescence properties of dissolved organic matter along the River Têt (Pyrénées-Orientales, France). *Chemistry and Ecology*. 2009 Dec;435–452.

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., ... et Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>

Ward, AS, Gooseff MN, Johnson PA. How can subsurface modifications to hydraulic conductivity be designed as stream restoration structures? Analysis of Vaux's conceptual models to enhance hyporheic exchange. *Water Resources Research* 2011; 47.

Ward, A. S., M.Fitzgerald, M. N.Gooseff, T. J.Voltz, A. M.Binley, and K.Singha (2012), Hydrologic and geomorphic controls on hyporheic exchange during base flow recession in a headwater mountain stream, *Water Resour. Res.*, 48, W04513, doi :[10.1029/2011WR011461](https://doi.org/10.1029/2011WR011461).

Warren, D.R., Kraft, C.E., Josephson, D.C. and Driscoll, C.T. (2017), Acid rain recovery may help to mitigate the impacts of climate change on thermally sensitive fish in lakes across eastern North America. *Glob Change Biol*, 23: 2149-2153. <https://doi.org/10.1111/gcb.13568>

Wen, G., Li X., Qiu X., Cheng Y., Sun Y., and Huang T., 2016. Water Pollution and Water Quality Control of Selected Chinese Reservoir Basins.

Wetzel, R. G. (1990). Land-water interfaces: Metabolic and limnological regulators. *SIL Proceedings, 1922-2010*, 24(1), 6–24. <https://doi.org/10.1080/03680770.1989.11898687>

Wetzel, R.G. *Limnology. Lake and rivers ecosystems*. 3 edn. Academic Press, San Diego, 2001.

Wetzel, R.G. *Limnology*. Saunders College Publishing, second edition, 1984.

Wetzel, R.G. *Periphyton of freshwater ecosystems*. Wetzel R.G. (Ed.), Dev.Hydrobiol., Junk publishers, 346p, 1983.

Winchell, M., S. Folle, D. Meals, J. Moore, R. Srinivasan, E. Howe, 2015. Using SWAT for sub-field identification of phosphorus critical source areas in a saturation excess runoff region. *Hydrological Sciences Journal* 60:5 (844-862).

Wollenweider, R.A., Lorekes J.J. *Eutrophication of waters, monitoring, assesment and control*. O.E.C.D., Paris, 1982.

Xiao-long, W., Yong-long LU., Gui-zhen HE., Jing-yi HAN., Tie-yu W., 2007. Exploration of relationships between phytoplankton biomass and related environmental variables using multivariate statistical analysis in a eutrophic shallow lake: A 5-year study. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 920-927.

Xu, W., Duan L., Wen X., Li H., Li D., Zhang Y., and Zhang H. 2022. "Effects of Seasonal Variation on Water Quality Parameters and Eutrophication in Lake Yangzong" *Water* 14, no. 17: 2732. <https://doi.org/10.3390/w14172732>

- Ye, L., Xiao Y., Qin J., Tang J., Yin Y., Zhang W. The influence of redox potential on phosphorus release from sediments in different water bodies. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 207, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116909>.
- Yi, HS, Park S, An KG, Kwak KC. Algal Bloom Prediction Using Extreme Learning Machine Models at Artificial Weirs in the Nakdong River, Korea. *Int J Environ Res Public Health*. 2018 Sep 21;15(10):2078. Doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph15102078>
- Zhang, C., Yu, Z. G., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Cui, F., ... et Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international*, 73, 270-281.
- Zhao, H. (2011). *Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC*. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Zhou, Y., et al. (2015). COD and nutrient removal in wastewater treatment: Advances and perspectives. *Water Research*, 87, 1–10.
- Zhou, Y., Obenour D. R., Scavia D., Johengen T. H., and Michalak A. M., Spatial and Temporal Trends in Lake Erie Hypoxia, 1987–2007. *Environmental Science et Technology* 2013 47 (2), 899-905. doi: [10.1021/es303401b](https://doi.org/10.1021/es303401b)
- Zhu, S., Heddiam S. Prediction of dissolved oxygen in urban rivers at the Three Gorges Reservoir, China: extreme learning machines (ELM) versus artificial neural network (ANN). *Water Quality Research Journal* 1 February 2020; 55 (1): 106–118. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2019.053>
- Zocatelli, R., Turcq, B., Boussafir, M., Cordeiro, R., Disnar, J.R., Costa, R., Sifeddine, A., Albuquerque, A., Bernardes, M., Jeremy, J., (2012). Late Holocene paleoenvironmental changes in Northeast Brazil recorded by organic matter in lacustrine sediments of Lake Boqueirão. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 363–364. 127-134. [10.1016/j.palaeo.2012.08.021](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.08.021).